

Учреждение образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический

Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой

_____ Н. И. Дроздова

_____ 2015

Согласовано
Декан факультета

_____ В. С. Аверин

_____ 2015

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ХИМИИ
(РАЗДЕЛ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

специальности I – 31 01 01 02 – «Биология»
(научно – педагогическая деятельность)

Рассмотрено и утверждено на заседании
кафедры химии
29.04.2015 г. протокол № 10

Составители:

к.х.н., доцент В.Г. Свириденко, к.х.н., доцент А.В. Хаданович

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического совета
УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»
27 мая 2015 г.,
протокол № 9

Содержание

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретического материала

Лекция 1: Основные стехиометрические законы

Лекция 2: Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений

Лекция 3: Развитие учения о строении атомов

Лекция 4: Строение электронных оболочек атомов

Лекция 5: Периодическая система элементов как форма отражения периодического закона

Лекция 6: Периодичность свойств химических элементов

Лекция 7: Ковалентная химическая связь

Лекция 8: Геометрия структур с ковалентным типом связи

Лекция 9: Основы теории молекулярных орбиталей

Лекция 10: Скорость химической реакции

Лекция 11: Химическое равновесие

Лекция 12: Факторы, определяющие направление протекания химических реакций

Лекция 13: Растворы

Лекция 14: Сильные и слабые электролиты

Лекция 15: Диссоциация воды и гидролиз солей

Лекция 16: Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

Лекция 17: Электрохимические процессы

Лекция 18 Основные положения координационной теории

Лекция 19 Характер химической связи в комплексных соединениях

Лекция 20 Общая характеристика водорода

Лекция 21 Элементы VIIA группы (галогены)

Лекция 22 Элементы VIA группы (халькогены)

Лекция 24 Кислородосодержащие соединения азота.

Лекция 25 Кислородосодержащие соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Лекция 26 Элементы IVA группы

Лекция 27 Общий обзор металлов.

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

Тема № 1. Химическая кинетика, основные понятия и положения.

Тема № 2. Химическое равновесие.

Тема № 3. Растворы. Осмотическое давление растворов.

Тема № 4. Растворы электролитов.

Тема № 5. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей.

Тема № 6. Окислительно – восстановительные реакции.

Тема № 7. Электрохимические реакции.

Тема № 8. Комплексные соединения.

Тема № 9. Водород и его соединения.

Тема № 10. Галогены. Галогеноводородные кислоты

Тема № 11. Элементы подгруппы кислорода.

Тема № 12. Сера и её соединения.

Тема № 13. Элементы подгруппы азота. Их соединения.

Тема № 14. Фосфор и его соединения.

Тема № 15. Металлы.

2.2 Задания к лабораторным работам

3 Контроль знаний

3.1 Перечень вопросов к зачету

3.2 Перечень вопросов к экзамену

3.3 Критерии оценок по дисциплине

3.4 Образец тестовых заданий по дисциплине

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины

4.2 Перечень рекомендуемой литературы

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Курс неорганической химии является теоретической основой современных химических и многих естественных наук (в том числе биологических).

Цель использования электронного учебно-методического комплекса – дать студентам чёткое представление о теоретических основах, современном состоянии и практическом приложении неорганической химии. На основе теоретических знаний и экспериментальных методов анализа показать взаимосвязь химических и биологических явлений в биологических системах и природных веществах.

Учебно-методический комплекс включает теоретический раздел (основы электронного строения атома, химической связи, учения о химической термодинамике, химическом равновесии, скоростях, механизмов химических реакций); практический раздел, ставящий задачу выработки у будущих специалистов грамотного подхода к решению теоретических и практических задач, умелого выбора способов обработки математических расчётов; контроль знаний студентов (вопросы к экзамену, тестовые задания по дисциплине, критерии оценок) и вспомогательный раздел (учебная программа, перечень рекомендуемой литературы).

С целью формирования у студентов – биологов современных представлений об элементах электронного строения атомов, химической связи, термодинамики, механизме химических процессов, свойствах отдельных элементов и их соединений, формирования теоретического фундамента для изучения биологических дисциплин рекомендуется использовать тексты лекций по дисциплине, материалы для подготовки к лабораторным занятиям, тестовые и контрольные задания и литературу (основную и дополнительную). В ЭУМК представлен материал для самостоятельной учебной работы студентов (СУРС).

Изучение неорганической химии предусматривается для специальности I 31 01 01 02 – «Биология». На дневном отделении 1 курс 1 семестр, на факультете заочного отделения 1 курс 1,2 семестры.

Лекция 1: Основные стехиометрические законы

1. Закон сохранения массы веществ в химических реакциях
2. Закон эквивалентов.
3. Газовые химические законы.

Важнейшие количественные характеристики вещества

▪ **Химическое количество вещества (n)** — физическая величина, пропорциональная числу структурных частиц (атомов, молекул, ионов), содержащихся в данной порции вещества.

Моль — единица химического количества вещества.

1 моль — химическое количество вещества, которое содержит столько же структурных частиц вещества, сколько атомов содержится в 12 г углерода, т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов.

Число $6,02 \cdot 10^{23}$ получило название **постоянной Авогадро N_A** .

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

$$n = N/N_A \quad \text{где } N \text{ — число частиц вещества} \quad (1)$$

$$N = n \cdot N_A \quad (2)$$

Пример 1. Чему равно химическое количество вещества CaO в порции, содержащей $18,06 \cdot 10^{23}$ формульных единиц?

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ \underline{N(\text{CaO}) =} \\ \underline{18,06 \cdot 10^{23}} \\ n \text{ — ?} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Решение:} \\ n = N / N_A \\ n = 18,06 \cdot 10^{23} / 6,02 \cdot 10^{23} = \\ 3 \text{ моль} \end{array}$$

$$\text{Ответ: } n = 3 \text{ моль}$$

Пример 2. Определите число молекул, содержащихся в соляной кислоте HCl химическим количеством вещества 2 моль.

$$\begin{array}{l} \text{Дано:} \\ \underline{n(\text{HCl}) = 2} \\ \underline{\text{МОЛЬ}} \\ N \text{ — ?} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Решение:} \\ N = n \cdot N_A \\ N = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \\ \text{Ответ: } N = 12,04 \cdot 10^{23} \text{ молекул HCl} \end{array}$$

▪ **Молярная масса вещества (M , г/моль)** — масса 1 моль вещества или масса $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц вещества.

Численное значение молярной массы M совпадает с численным значением относительной молекулярной массы M_r .

Например:

$M_r(\text{H}_2) = 1 \cdot 2 = 2$, тогда $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль;

$M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180$, тогда $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180$ г/моль

$$M = m / n \text{ [г/моль]} \quad (3)$$

$$m = n \cdot M \text{ [г]} \quad (4)$$

$$n = m / M \text{ [моль]} \quad (5)$$

Пример 3. Какое химическое количество вещества серной кислоты H_2SO_4 имеет массу 9,8 г?

Дано:
 $\underline{m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8 \text{ г}}$
 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$

Решение:
 $n = m / M$
 $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$;
 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль
 $n = 9,8 / 98 = 0,1$ моль
Ответ: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль

Пример 4. Определите массу уксусной кислоты CH_3COOH , химическое количество вещества которой 1,5 моль.

Дано:
 $\underline{n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,5}$
 $\underline{\text{МОЛЬ}}$
 $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = ?$

Решение:
 $m = n \cdot M$
 $M_r(\text{CH}_3\text{COOH}) = 12 + 1 \cdot 3 + 12 + 16 + 16 + 1 = 60$;
 $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ г/моль
 $m = 1,5 \cdot 60 = 90$ г
Ответ: $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 90$ г

▪ **Молярный объем (V_m , л/моль)** — объем 1 моль газа.

Закон Авогадро (1811 г.):

В равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число молекул, т.е. если p и T — const, а $V(A) = V(B)$, то $N(A) = N(B)$.

В газообразном состоянии расстояния между частицами вещества намного больше, чем в жидком и твердом агрегатном состояниях. Эти расстояния намного больше размеров молекул данного газа, поэтому объем газа определяется не размером молекул, а расстояниями между ними. Эти расстояния зависят от внешних условий — температуры и давления.

Следствия закона Авогадро:

1. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых внешних условиях занимает одинаковые объемы, т.е. если p и T — const, а $N(A) = N(B)$, то $V(A) = V(B)$

2. При н.у. — нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$ или $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; $p = 101,3 \text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л, т.е. для газов $V_m = 22,4$ [л/моль; $\text{дм}^3/\text{моль}$]

$$V = V_m \cdot n \text{ [л; дм}^3\text{]} \quad (6)$$

$$n = V / V_m \text{ [моль]} \quad (7)$$

Пример 5. Какой объем занимает кислород химическим количеством вещества 2 моль при нормальных условиях?

<i>Дано:</i>		<i>Решение:</i>
$n(\text{O}_2) =$		$V = V_m \cdot n$
$\frac{2 \text{ моль}}{V(\text{O}_2) =$		$V = 22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ л}$
?		<i>Ответ:</i> $V(\text{O}_2) = 44,8 \text{ л}$

Количественные расчеты по уравнениям химических реакций

В основе количественных расчетов по уравнениям химических реакций лежит закон сохранения массы (М. В. Ломоносов, 1748 г., А. Лавуазье, 1789 г.):

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Масса веществ сохраняется, т.к. число атомов до и после реакции не изменяется — происходит перегруппировка атомов в ходе реакции.

Следствие из закона:

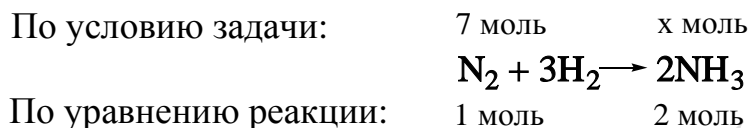
Химические количества реагентов и продуктов реакции относятся друг к другу как коэффициенты в уравнении реакции.

Пример 6. Определите химическое количество, число молекул, массу, объем аммиака (при н.у.), образовавшегося в реакции азота с водородом, если в реакцию вступил азот химическим количеством вещества 7 моль.

Дано:
 $n(\text{N}_2) =$
 7 моль
 $n(\text{NH}_3)$
 — ?
 $N(\text{NH}_3)$
 — ?
 $m(\text{NH}_3)$
 — ?
 $V(\text{NH}_3)$
 — ?

Решение:

1. Составляем уравнение реакции, записываем под веществами их химическое количество согласно коэффициентам в уравнении реакции, над формулами — химическое количество по условию задачи, составляем и решаем пропорцию, находим $n(\text{NH}_3)$:



$$\frac{7}{1} = \frac{x}{2} \implies n(\text{NH}_3) = \frac{7 \cdot 2}{1} = 14 \text{ моль}$$

2. $N(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot N_A = 14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 84,28 \cdot 10^{23} = 8,428 \cdot 10^{24}$ молекул

3. $m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 14 \cdot 17 = 238 \text{ г}$

$Mr(\text{NH}_3) = 14 + 3 \cdot 1 = 17$; $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}$

4. $V(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot V_m = 14 \cdot 22,4 = 313,3 \text{ л}$

Ответ: $n(\text{NH}_3) = 14 \text{ моль}$; $N(\text{NH}_3) = 8,428 \cdot 10^{24}$ молекул;

$m(\text{NH}_3) = 238 \text{ г}$; $V(\text{NH}_3) = 313,3 \text{ л}$.

Лекция 2: Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений

1. Принципы классификации неорганических веществ
2. Бинарные соединения.
3. Основы современной номенклатуры неорганических веществ.

Из атомов химических элементов состоят простые и сложные вещества (рисунок 1).



Рисунок 1 — Классификация веществ

По способности проводить ток в водных растворах или расплавах вещества делят на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты — вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток. Это вещества с ковалентными неполярными или малополярными связями. К ним относят, например: кислород, водород, большинство органических веществ — сахароза, глицерин, спирт, бензол и другие.

Электролиты — вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Это соединения с ионными или ковалентными полярными связями. К ним относят: соли, кислоты, основания.

Для объяснения электропроводности растворов и расплавов электролитов в 1887 г. С. Аррениусом была создана теория электролитической диссоциации (ТЭД).

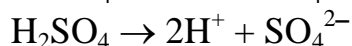
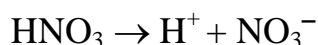
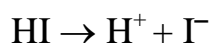
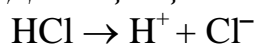
Классификация неорганических соединений с позиции теории электролитической диссоциации.

1. Кислоты — это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода.

Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации этой кислоты: HCl — одноосновная, H_2SO_4 — двухосновная, H_3PO_4 — трехосновная кислота.

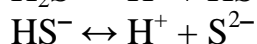
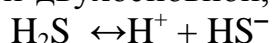
Сильные кислоты диссоциируют необратимо и в одну степень, слабые кислоты — ступенчато и обратимо.

Диссоциация сильных кислот:

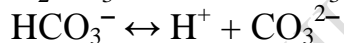


Диссоциация слабых кислот:

Водный раствор сероводорода называется сероводородной кислотой. Эта кислота является слабой двухосновной, ее диссоциация протекает в две степени:



В водном растворе угольная кислота диссоциирует в две степени:



Диссоциация слабой трехосновной фосфорной кислоты протекает в три степени:

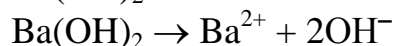
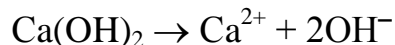


2. Основания — это электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

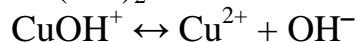
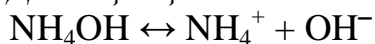
Кислотность основания определяется числом гидроксогрупп, которые образуются при диссоциации этого основания: KOH — однокислотное основание; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — двухкислотное; $\text{Al}(\text{OH})_3$ — трехкислотное.

Сильные основания диссоциируют в одну степень и необратимо, слабые — ступенчато и обратимо.

Диссоциация сильных оснований:



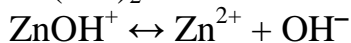
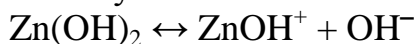
Диссоциация слабых оснований:



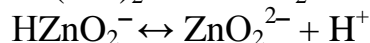
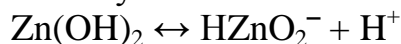
3. Амфотерные гидроксиды — это слабые электролиты, которые при диссоциации образуют одновременно катионы водорода и гидроксид-анионы, то есть диссоциируют по типу кислоты и основания одновременно.

Диссоциация амфотерных оснований:

по типу основания



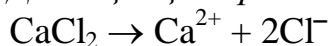
по типу кислоты



4. Различают несколько типов солей: средние, кислые и основные.

▪ **Средние соли** — это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов и анионы кислотных остатков.

Диссоциация средних солей:

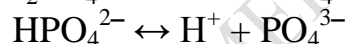


▪ **Кислые соли** — это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов и сложные анионы (состоят из атомов водорода и кислотного остатка).

Диссоциация кислых солей:

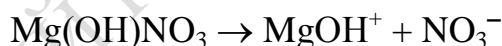


Сложные анионы диссоциируют далее частично и обратимо:

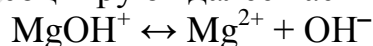


▪ **Основные соли** — это сильные электролиты, при диссоциации которых образуются сложные катионы (состоят из атомов металлов и гидроксогрупп) и анионы кислотных остатков.

Диссоциация основных солей:



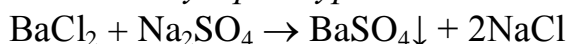
Сложные катионы диссоциируют далее частично и обратимо:



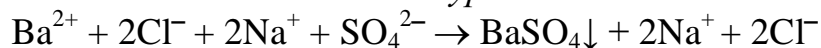
Реакции ионного обмена

Поскольку молекулы электролитов в водных растворах диссоциируют на ионы, то и реакции в растворах электролитов происходят между ионами. Реакции, протекающие между ионами, называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций — *ионными уравнениями*.

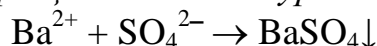
Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение показывает, что сущность рассматриваемой реакции заключается в связывании ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в осадок.

В ионных уравнениях формулы веществ могут быть записаны в виде ионов или в виде молекул.

В виде ионов записывают формулы:

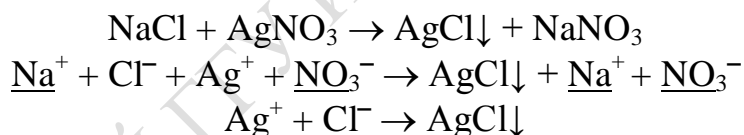
- сильных кислот: HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 и др.;
- сильных оснований — щелочей: NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.;
- растворимых в воде солей.

В виде молекул записывают формулы:

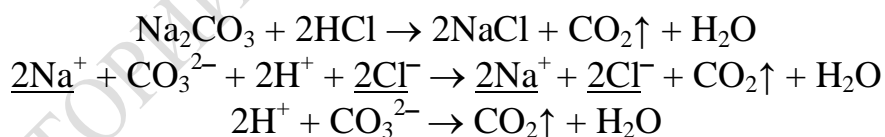
- нерастворимых в воде солей;
- слабых кислот: HCN , HF , HNO_2 , CH_3COOH , H_2CO_3 , H_3PO_4 и др.;
- слабых оснований: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NH_4OH и др.;
- амфотерных гидроксидов: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.;
- формулы газообразных веществ: CO_2 , SO_2 , H_2S , H_2 , NH_3 и др.;
- формулы оксидов металлов и неметаллов: Na_2O , CaO , P_2O_5 , SiO_2 и др.

Реакции ионного обмена в растворах электролитов *необратимы*, т.е. протекают преимущественно в одном направлении, если:

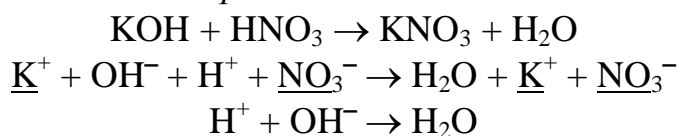
а) выпадает осадок:



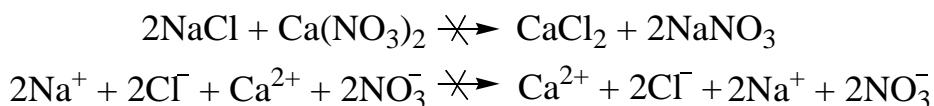
б) выделяется газ:



в) образуются слабые электролиты:



Если исходные вещества — сильные электролиты, которые при взаимодействии не образуют малорастворимых или малодиссоциирующих веществ, то такие реакции не протекают. При смешивании их растворов образуется смесь ионов:



Лекция 3: Развитие учения о строении атомов

1. Основные положения современной теории строения атомов.
2. Состав атомных ядер.
3. Явление радиоактивности.

1. Развитие представлений о строении атома.

До конца 19 века атом считался конечной неделимой частицей материи. Однако в конце 19 века были сделаны следующие открытия:

- 1) открытие катодных лучей (1879 г.);
- 2) открытие радиоактивности (1896 г.);
- 3) рентгеновских лучей (1895 г.);
- 4) электролиза и фотоэлектрического эффекта;
- 5) открытие электрона (1897 г.).

Все эти открытия свидетельствовали о том, что атом - это сложная частица и состоит из более мелких частиц. Поэтому был предложен ряд моделей строения атома.

Модель атома Томсона (1903 г.).

По Томсону атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома. Этот положительный заряд нейтрализуется электронами, которые колеблются внутри этого положительного заряда.

Эта модель была опровергнута опытами Резерфорда, который создал ядерную модель атома.

Ядерная модель атома Э.Резерфорда (1911 г.).

Согласно этой модели атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В ядре находится подавляющая часть массы атома (93-99%). Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома равен примерно 10^{-10} м, а диаметр ядра равен 10^{-15} - 10^{-14} м. Вокруг ядра вращаются электроны по электронным орбитам подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца (поэтому эта модель еще называется планетарной).

Эта модель была усовершенствована Нильсом Бором (Дания).

Модель атома Бора (1913 г.).

Нильс Бор создал модель атома. Основные положения теории Бора следующие:

- 1) Электрон в атоме может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым орбитам, которые называются *стационарными*.
- 2) Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает энергии.
- 3) Поглощение или излучение атомом энергии происходит только при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на

другую. При этом энергия испускается или поглощается в виде кванта электромагнитного излучения.

Следующим этапом в развитии теории строения атома явилась квантовая механика, которая изучала движение микрочастиц (электрон, фотон, нейтрон и др.).

В 1926 г. австрийский физик Э.Шредингер предложил волновое уравнение: $(\delta^2\psi/\delta x^2) + (\delta^2\psi/\delta y^2) + (\delta^2\psi/\delta z^2) + (8\pi^2m/h^2)(E - U)\psi = 0$,

где ψ - (ПСИ) – волновая функция, описывающая волновое движение электронов в атоме,

x, y, z - координаты трехмерного пространства,

h – постоянная Планка,

m – масса электрона,

E – полная (общая) энергия электрона,

U – потенциальная энергия электрона.

Таким образом, волновое уравнение Шредингера связывает волновую функцию ψ с энергией электрона E и с координатами электрона в атоме (x, y, z). Волновая функция ψ соответствует амплитуде волны (но до конца физический смысл ψ не установлен), поэтому ψ может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Важный физический смысл имеет квадрат волновой функции, а именно

$\psi^2 \cdot \Delta V$ – это произведение представляет собой вероятность нахождения электрона в малом объеме атома ΔV . Решая уравнение Шредингера, можно для данного значения энергии электрона E и заданных значений x, y, z рассчитать значение ψ , а значит и ψ^2 , т.е. найти вероятность нахождения электрона в данной точке атома с координатами x, y, z . Рассчитывая ψ при других значениях энергии E , можно описать движение электрона в атоме.

Корпускулярно-волновую двойственность электрона объясняет установленный В.Гейзенбергом (1927 г.) принцип неопределенности: невозможно одновременно точно определить местонахождение (координату x) электрона и его скорость v , т.е. $\Delta x \cdot \Delta v \geq h/m$, т.е. произведение неопределенностей координаты Δx и скорости Δv никогда не может быть меньше h/m , т.е. некоторой постоянной величины (где m – масса электрона, h – постоянная Планка).

Чем точнее определены координаты электрона в атоме (т.е. чем меньше неопределенность Δx), тем менее точно определена скорость v электрона (т.е. больше Δv) и наоборот. Так, если положение электрона определено с точностью $\Delta x = 10^{-12}$ м, т.е. довольно точно, то неопределенность в скорости Δv будет равна 58 000 км/сек (при скорости электрона примерно 2000 км/сек), т.е. ошибка в определении скорости в 29 раз больше, чем сама скорость, поэтому скорость мы не определили.

Таким образом, « l » характеризует форму электронного облака и распределение электронов данного энергетического уровня по подуровням. Число подуровней на данном уровне равно номеру этого уровня, т.е. на первом уровне - один S-подуровень, на втором уровне - два подуровня (S – и p- подуровни), на третьем уровне - три подуровня (S, p, d – подуровни) и на четвертом уровне - четыре подуровня (S, p, d, f – подуровни).

3) **Магнитное** квантовое число m_l (или просто m) характеризует расположение орбиталей (электронных облаков) в пространстве. Оно принимает значения всех целых чисел от -1 до +1, включая ноль. Магнитное квантовое число m_l характеризует число орбиталей в данном подуровне. Так, если S – подуровень ($l = 0$), то $m_l = 0$, т.е. принимает одно значение. Это значит, что на S – подуровне находится одна S – орбиталь (\square). Если $l = 1$ (т.е. p – подуровень), то $m_l = -1, 0, +1$, т.е. принимает 3 значения. Это значит, что на p – подуровне находится 3 орбитали ($\square\square\square$): одна орбиталь расположена по оси x, другая - по оси y и третья орбиталь – по оси z.

Если $l = 2$ (т.е. d – подуровень), то $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, т.е. на d – подуровне 5 орбиталей ($\square\square\square\square\square$). Аналогично на f – подуровне ($l = 3$) будет 7 орбиталей ($\square\square\square\square\square\square\square$).

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n, l, m_l называется атомной орбиталью. Например, $2p_x$ – орбиталь – это состояние электрона в атоме, для которого $n = 2, l = 1$ и $m_l = +1$.

4) **Спиновое квантовое число** m_s (или просто S) характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (электрон может вращаться вокруг своей оси или по часовой стрелке или против часовой стрелки). Поэтому m_s принимает только два значения: $+1/2$ или $-1/2$. Графически спин электрона обозначается стрелкой. Обозначение $\uparrow\downarrow$ показывает, что это два электрона с антипараллельными спинами, т.е. у одного электрона $m_s = +1/2$, а у другого электрона $m_s = -1/2$.

Электроны с параллельными спинами обозначаются $\uparrow\uparrow$. У этих электронов m_s или $+1/2$ или у обоих электронов $m_s = -1/2$.

Согласно ядерной (планетарной) модели, атом — электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.

Ядро состоит из нуклонов: протонов — **p** (положительные частицы) и нейтронов — **n** (частицы, не имеющие заряда).

Согласно современным представлениям *электрон* — e^- проявляет двойственную природу, так как является частицей, но его движение вокруг ядра имеет волновой характер.

Количественные характеристики элементарных частиц представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Количественные характеристики элементарных частиц

Частица	Относительная масса	Относительный заряд
---------	---------------------	---------------------

e^-	≈ 0	-1
p	1	+1
n	1	0

Заряд ядра (Z) является основной характеристикой атома. Вид атомов с одинаковым зарядом ядра называется **химическим элементом**.

Заряд ядра (Z) численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе (N), равен числу протонов, равен числу электронов.

Например: железо в периодической системе имеет порядковый номер 26, следовательно, $Z(\text{Fe}) = +26$, т.е. ядро содержит 26 протонов, а вокруг ядра движется 26 электронов.

Поскольку относительная масса электрона ≈ 0 , то масса атома сосредоточена в ядре и равна сумме числа протонов и числа нейтронов. Эта сумма называется **массовым числом атома**.

$A = \sum p + \sum n$	<p>A – массовое число $\sum p$ – количество (сумма) протонов $\sum n$ – количество (сумма) нейтронов</p>
-----------------------	--

Атомы одного химического элемента, которые имеют разные массовые числа, называются **изотопами**. Атомы изотопов одного элемента имеют одинаковое число протонов и отличаются друг от друга числом нейтронов.

Изотопы обозначаются символами соответствующих элементов, слева от которых вверху записывают массовое число изотопа, внизу — порядковый номер (заряд ядра атома) элемента, т. е.

$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} \text{Э}$	<p>A – массовое число Z – порядковый номер</p>
---	---

Например: изотоп углерода с массовым числом 12 — $^{12}_6\text{C}$;

изотоп кислорода с массовым числом 18 — $^{18}_8\text{O}$.

Элемент водород имеет три изотопа, у каждого из которых свое название (таблица 2).

Таблица 2 — Изотопы водорода

Название изотопа	^1_1H — протий	^2_1H — дейтерий	^3_1H — тритий
Характеристика	1 протон, нейтронов нет	1 протон, 1 нейтрон	1 протон, 2 нейтрона

В природе различные элементы имеют разное число изотопов с разным процентным содержанием каждого из них. Относительная атомная масса элемента (A_r), которая приводится в периодической системе, — это средняя величина массовых чисел природных изотопов этого элемента с учетом содержания каждого изотопа.

Например: хлор в природе встречается в виде двух изотопов: ^{35}Cl (процентное содержание — 75,5 %) и ^{37}Cl (24,5 %). Относительная атомная масса хлора: $A_r(\text{Cl}) = 35 \cdot 0,755 + 37 \cdot 0,245 = 35,453 \approx 35,5$

Все относительные атомные массы элементов округляются до целого числа согласно правилам округления, за исключением, хлора: $A_r(\text{Cl}) = 35,5$.

Химические свойства всех изотопов одного элемента одинаковы: химические свойства элементов зависят не от атомной массы, а от заряда ядра.

Явление радиоактивности. Виды радиоактивного распада

Радиоактивность – самопроизвольное превращение одних атомных ядер в другие, сопровождаемое испусканием одной или нескольких частиц. Таким превращениям подвержены только нестабильные, радиоактивные ядра (радионуклиды). Самопроизвольное превращение ядра называют также радиоактивным распадом. Радиоактивный распад сопровождается выделением энергии и возбуждением в веществе других процессов, при этом выполняются законы сохранения энергии, импульса, момента импульса и электрического заряда. В процессе радиоактивного распада у ядра могут изменяться как массовое число A , так и атомный номер Z , но полное число нуклонов остается неизменным, хотя нуклоны одного вида способны превращаться в нуклоны другого вида (протоны – в нейтроны и наоборот).

Различают естественную и искусственную радиоактивность. Естественная радиоактивность наблюдается у существующих в природе изотопов, а искусственная – у изотопов, полученных в результате ядерных реакций.

Ядра, претерпевающие радиоактивные превращения, называют материнскими, а образующиеся в процессе радиоактивного распада – дочерними.

Радиоактивность – явление статистическое. Одинаковые радионуклиды распадаются независимо друг от друга за разное время. Однако наблюдение очень большого числа одинаковых радионуклидов показывает, что хотя нельзя указать, какие именно ядра распадаются за рассматриваемый промежуток времени, можно практически с полной достоверностью предсказать число ядер, которые испытают радиоактивный распад за этот промежуток времени. Чем больше исходное число радионуклидов, тем точнее это вероятностное предсказание.

Закон радиоактивного распада

Время, в течение которого претерпевает радиоактивный распад половина ядер данного радиоактивного элемента от первоначального его количества, называется периодом полураспада.

Для разных радионуклидов период полураспада различен, например для

^{238}U – 4,5 млрд. лет, ^{14}C - 5730 лет,
 ^{232}Th - 13 млрд. лет, ^{226}Ra - 1620 лет,
 ^{214}Po – 160 мкс.

Закон радиоактивного распада записывается следующей формулой

$$N = N_0 * e^{-0,693 t/T},$$

где N – количество ядер по истечении времени t ; N_0 – начальное количество ядер; t – время, в течение которого определяется количество распавшегося вещества; T – период полураспада данного радиоактивного элемента.

Если в начальный момент времени $t=0$ в радиоактивном препарате содержалось большое число N_0 радионуклидов данного типа, то спустя некоторое время t их число уменьшится и станет равным

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

где λ - постоянная распада, характеризующая вероятность распада ядра за единицу времени. Эта формула также выражает основной закон радиоактивного распада. Время t можно отсчитать от любого момента, принимаемого за начальный.

Время $T_{1/2}$, в течение которого первоначальное число радиоактивных ядер (N_0) уменьшается в два раза ($N = 1/2N_0$), называется периодом полураспада.

Периоды полураспада у различных радионуклидов изменяются в очень широком интервале: от долей секунды до миллиардов лет. Очевидно, что спустя время $T_{1/2}$, $2T_{1/2}$, $3T_{1/2}$, $4T_{1/2}$ и т.д. в радиоактивном препарате будет оставаться соответственно $1/2$, $1/4$, $1/8$, $1/16$ и т.д. часть первоначального числа радионуклидов.

Для каждого радионуклида и постоянная распада λ , и период полураспада $T_{1/2}$ всегда имеют одно и то же значение. Это связано с тем, что процесс радиоактивного распада не зависит от способа получения радиоактивных ядер и от их общего количества, а также от внешних физических и химических условий (давления, температуры, химических реакций и т.д.).

Радиоактивное излучение не воспринимается обычными органами чувств человека. По своей природе его можно разделить на три основных вида, которые исторически получили названия α , β и γ - лучей. Эти лучи представляют собой либо поток частиц (α и β – излучение), либо поток электромагнитных волн (γ – лучи). В дальнейшем было установлено, что радиоактивный распад сопровождается испусканием самых разных элементарных частиц (протонов, нейтронов, нейтрино, позитронов и т.д.) и электромагнитных волн всех видов (радио волны, свет, рентгеновское излучение).

α – распад, когда наряду с дочерним ядром возникает поток α – частиц, которые представляют собой ядра изотопа ^4_2He ;

β – распад, который сопровождается излучением либо потока электронов – e^- , либо потока позитронов – e^+ , либо представляет собой захват ядром одного из электронов внутренних электронных оболочек атома. Это, в конечном итоге, приводит к превращению одного из протонов в нейтрон и испусканию атомом рентгеновского излучения;

спонтанное деление – самопроизвольный распад ядра на две примерно равные части;

однопротонный распад – сопровождается излучением одного протона на каждый акт распада;

двухпротонный распад – когда каждый распад приводит к излучению ядром двух протонов.

Все виды превращений ядер одного химического элемента в ядра другого протекают в соответствии с тремя правилами:

1. **Закон сохранения электрического заряда** – суммарный заряд продуктов распада равен заряду распадающегося ядра.

2. **Закон сохранения числа нуклонов** – сумма нуклонов в продуктах распада равна числу нуклонов в распадающемся ядре.

3. **Закон сохранения полной энергии** – полная энергия продуктов распада равна полной энергии распадающегося ядра.

Лекция 4: Строение электронных оболочек атомов

1. Двойственная природа электрона.
2. Принцип Паули и максимальная емкость электронных оболочек.
3. Электронные конфигурации и электронно-структурные формулы атомов различных элементов.

Основным положением квантовой механики является корпускулярно-волновая двойственность микрочастиц (электрона, фотона, нейтрона и других маленьких частиц), т.е. микрочастица обладает и свойствами частицы, и свойствами волны.

Впервые корпускулярно-волновая двойственность была доказана для света. С одной стороны свет состоит из микрочастиц (фотонов), переносящих кванты энергии. С другой стороны свет распространяется как волна и характеризуется длиной волны λ . Явления дифракции и интерференции света доказывают его волновую природу. В то же время свет обладает массой, энергией, давлением, вызывает фотоэффект, т.е. проявляет свойства частицы.

Энергия фотона выражается уравнением Планка (1900 г.): $E = h \cdot \nu$,
где h – постоянная Планка,
 ν - частота колебания света.

В то же время фотон с энергией E обладает и массой "m" в соответствии с уравнением Эйнштейна (1905 г.), которое справедливо как для макротел (больших тел), так и для микрочастиц: $E = mc^2$,

где c – скорость света. Отсюда получаем: $h\nu = mc^2$.

Так как $\nu = c/\lambda$ (где λ - длина волны света), то получим: $h \cdot c/\lambda = mc^2$.

После сокращений получим: $\lambda = h/mc$ (1).

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, что корпускулярно-волновые свойства имеют не только фотоны света, но и все микрочастицы (в том числе и электрон). Поэтому для электрона можно записать уравнение, аналогичное уравнению (1):

$\lambda = h/mv$ (2) – уравнение де Бройля.

Согласно этого уравнения, микрочастице (например, электрону) массой « m » и движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ . Другими словами: каждая движущаяся микрочастица одновременно обладает свойствами волны.

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств была подтверждена на опыте, когда в 1927 г. было установлено для электрона явление дифракции, причем длина волны электрона совпадала с рассчитанной по уравнению де Бройля и равна 10^{-10} м, т.е. соизмерима с размерами атомов.

Электронные формулы и электронно-структурные схемы атомов.

Электроны в атоме распределяются в соответствии со значениями их четырех квантовых чисел и с учетом следующих правил (или принципов):

1) Принцип Паули (1925 г.). В атоме не может быть даже двух электронов, у которых все четыре квантовых числа (n , l , m_s , m_l) были бы одинаковыми.

Из принципа Паули следует, что на одной атомной орбитали, которая характеризуется определенными значениями n , l , m_l может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами $\uparrow\downarrow$ (т.е. у одного электрона $m_s = +1/2$, а у второго электрона $m_s = -1/2$).

2) Правило Хунда. При устойчивом (невозбужденном) состоянии атома абсолютное значение суммарного спина электронов в пределах энергетического подуровня должно быть максимальным (т.е. орбитали данного подуровня заполняются сначала неспаренными электронами).

Например, возьмем p -подуровень, на трех орбиталях которого надо разместить три электрона. Это можно сделать тремя способами:

Абсолютное значение суммарного спина равна:

а) $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow|$

а) $|1/2 + 1/2 + 1/2| = 3/2$

б) $|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow|$

б) $|1/2 - 1/2 + 1/2| = 1/2$

в) $|\uparrow\downarrow\uparrow|$

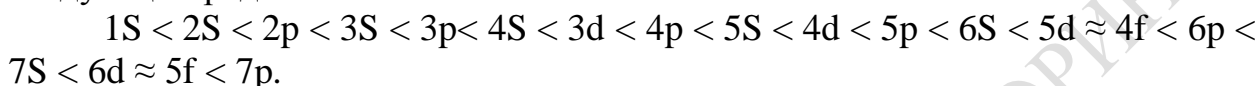
в) $|1/2 - 1/2 + 1/2| = 1/2$

Абсолютное значение суммарного спина больше всех для способа (а), когда электроны распределяются по одному на каждой орбитали и спины у них параллельны (все стрелки направлены вверх или вниз). Опыт как раз и

подтверждает, что самому устойчивому (невозбужденному) состоянию атома будет соответствовать схема «а».

4) Принцип наименьшей энергии. Электроны в атоме заполняют сначала орбитали с меньшей энергией, затем орбитали с большей энергией, затем еще с большей энергией, т.е. электроны дополняют орбитали по мере увеличения их энергии. При этом атом в целом будет обладать наименьшим значением энергии, т.е. атом будет находиться в самом устойчивом (основном) состоянии.

В соответствии с принципом наименьшей энергии энергетические подуровни в порядке увеличения энергии располагаются в следующий ряд:



В такой же последовательности электроны будут заполнять орбитали подуровней в атомах.

Распределение электронов в атоме, т.е. электронную структуру атома, можно выразить в виде электронной формулы или электронно-структурной схемы.

Электронные типы химических элементов

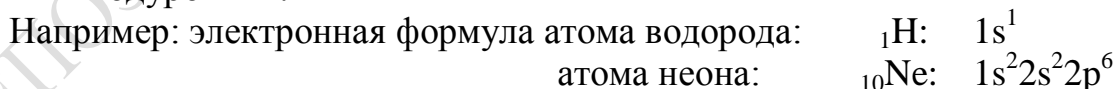
Исходя из того, какой подуровень заполняется у атомов элементов последним, различают 4 типа (семейства) элементов:

- s-элементы — первых два элемента каждого периода;
- p-элементы — элементы III-VIII главных групп;
- d-элементы — элементы побочных групп;
- f-элементы — лантаноиды (4f) и актиноиды (5f).

Электронные и электронно-графические формулы атомов

Строение электронных оболочек (электронные конфигурации) атомов можно описать с помощью электронных и электронно-графических формул.

Электронная формула показывает распределение электронов по уровням и подуровням.



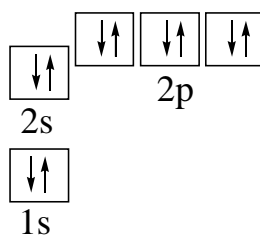
Электронно-графическая формула показывает распределение электронов по уровням, подуровням, орбиталям и спины электронов.

Например: электронно-графическая формула

атома водорода: ${}_1\text{H}$



атома неона: ${}_{10}\text{N}$



Правила составления электронной конфигурации атома:

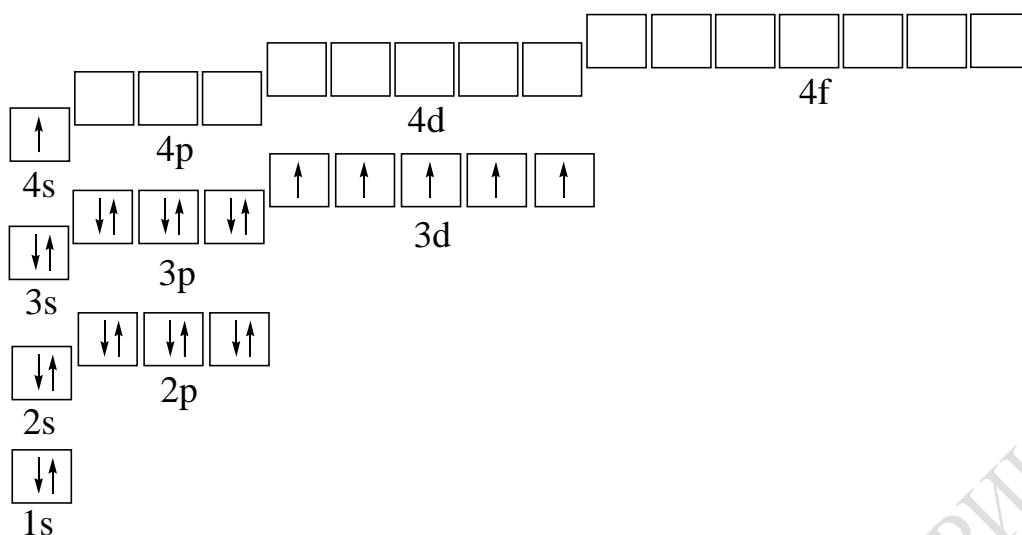
1. Определить общее число электронов в атоме (равно порядковому номеру элемента в периодической системе).
2. Определить число энергетических уровней (равно номеру периода).
3. Определить число подуровней на энергетическом уровне (равно номеру уровня) и число орбиталей на подуровне:
 - на s-подуровне — 1;
 - на p-подуровне — 3;
 - на d-подуровне — 5;
 - на f-подуровне — 7.
4. Заполнить орбитали электронами в соответствии с:
 - принципом минимальной энергии;
 - принципом Паули;
 - правилом Хунда.

У некоторых d-элементов имеет место «электронный проскок». Это явление связано со стремлением атома приобрести более устойчивый d-подуровень. d-подуровень особенно устойчив, если заполнен электронами полностью d^{10} или наполовину d^5 . Проскок наблюдается у Cr, Cu, Ag, Au, Mo и др.

Например:

электронная формула атома хрома: ${}_{24}\text{Cr}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

электронно-графическая формула атома хрома: ${}_{24}\text{Cr}:$



В электронных формулах принято подчеркивать валентные электроны, а в сокращенных электронных формулах записывать только валентные электроны.

Валентными называются электроны, которые наиболее удалены от ядра и могут принимать участие в образовании химических связей.

- У *s-элементов* валентными являются s-электроны внешнего энергетического уровня.

Например:

${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ — электронная формула;

$\dots 3s^1$ — сокращенная электронная формула.

- У *p-элементов* валентными являются s- и p-электроны внешнего энергетического уровня.

Например:

${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ — электронная формула;

$\dots 3s^2 3p^4$ — сокращенная электронная формула.

- У *d-элементов* валентными являются s-электроны внешнего и d-электроны предвнешнего энергетического уровня.

Например:

${}_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ — электронная формула;

$\dots 4s^2 3d^8$ — сокращенная электронная формула.

Лекция 5: Периодическая система элементов как форма отражения периодического закона

1. Формулировка периодического закона Д.И. Менделеева.
2. Особенности заполнения атомных орбиталей электронами и формирование периодов.
3. Положение металлов и неметаллов в периодической системе.

В таблице Д.И. Менделеева все элементы распределены по периодам и группам.

Период - это последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания положительного заряда ядра атомов и начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным элементом (инертным газом).

Номер периода характеризует число энергетических уровней в атоме и совпадает с номером внешнего энергетического уровня. В ПСЭ находится 7 периодов. Первые три периода называются малыми, а остальные называются большими периодами. Большие периоды состоят из двух рядов элементов.

Каждый период начинается с двух S-элементов и заканчивается (кроме первого) шестью p-элементами (седьмой период еще не завершен). Кроме того, в больших периодах, начиная с 4 периода, между двумя S-элементами и шестью p-элементами находятся семейства d-элементов (в каждом семействе d-элементов содержится по 10 d-элементов). Всего 4 семейства d-элементов. Кроме того, в ПСЭ находятся два семейства f-элементов (лантаноиды и актиноиды), причем в каждом семействе содержится по 14 f-элементов).

Элементы в ПСЭ делятся также на группы. Всего в таблице Д.И. Менделеева 8 групп. Каждая группа делится на 2 подгруппы: главную и побочную. В главных подгруппах расположены S- и p-элементы, у которых валентные электроны расположены на внешнем энергетическом уровне и их число совпадает с номером группы, в которой находится данный элемент. В побочных подгруппах находятся d-элементы, у которых валентными электронами будут электроны внешнего энергетического уровня, а также d-подуровня предпоследнего уровня (например, у марганца валентные электроны имеют формулу $3d^5 4s^2$, т.е. всего 7 валентных электронов).

Длиннопериодный и короткопериодный варианты ПСЭ.

Короткопериодный вариант ПСЭ – есть малые и большие периоды, причем большие периоды состоят из двух рядов, а два f-семейства (лантаноиды и актиноиды) вынесены из таблицы и помещены отдельно.

Длиннопериодный вариант ПСЭ – каждый период, в том числе и большие, состоит из одного ряда. В этом варианте f-элементы отдельно не выносятся, а находятся в 6 и 7 периодах ПСЭ.

Периодический характер изменения свойств атомов элементов: радиус, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, относительная электроотрицательность. Периодическая система элементов есть наглядный

пример проявления различного рода периодичности в свойствах элементов, которая соблюдается по горизонтали (в периоде слева направо), по вертикали (в группе, например, сверху вниз), по диагонали, т.е. какое-то свойство атома усиливается или уменьшается, но периодичность сохраняется.

Рассмотрим как изменяются некоторые свойства атомов в периодах и группах.

1) *Радиус атома*. Радиус атома определяет размер атома и удаленность внешних электронов от ядра. В периоде слева направо (например, от атома Na к аргону для элементов 3 периода) радиус атома уменьшается, так как положительный заряд ядра от Na к аргону увеличивается, поэтому внешние электроны сильнее притягиваются к ядру, т.е. ближе будут к ядру, отчего радиус (размер) атома уменьшается.

В главных и побочных подгруппах сверху вниз радиус атома увеличивается, так как увеличивается число энергетических уровней в атоме и увеличивается поэтому удаленность внешних электронов от ядра. Но в главных подгруппах радиус атома сверху вниз (например, от лития к францию для элементов 1 группы) увеличивается сильно, а в побочных подгруппах (например, от меди Cu к золоту Au) радиус атома увеличивается мало.

2) *Энергия ионизации (J)* или потенциал ионизации атома – это то количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома (т.е. для превращения атома Э^0 в положительный ион Э^+), т.е. $\text{Э}^0 + J \rightarrow \text{Э}^+ + e$ или $\text{Na}^0 + J \rightarrow \text{Na}^+ + e$ или $\text{Na}^0 - 1e \rightarrow \text{Na}^+ - J$. Чем легче атом отдает электрон, тем меньше значение энергии ионизации (т.е. меньше надо затратить энергии на отрыв электрона), тем сильнее выражены восстановительные (металлические) свойства атома.

В периоде слева направо (\rightarrow) значение энергии ионизации увеличивается, так как положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Так, атом натрия будет иметь наименьшую энергию ионизации из всех элементов 3 периода, поэтому он будет самым сильным восстановителем и самым активным металлом. В главных подгруппах сверху вниз (например, от азота к висмуту в 5 группе) значение энергии ионизации уменьшается, так как сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются.

3) *Энергия сродства к электрону* (или сродство к электрону) - это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому Э^0 с превращением его в отрицательный ион Э^- , т.е.:

$\text{Э}^0 + 1e \rightarrow \text{Э}^- \pm E$. Например, $\text{Cl}^0 + 1e \rightarrow \text{Cl}^- + E$. Энергия сродства к электрону может быть как положительна (если она выделяется), так и отрицательна (если она затрачивается). Наибольшим сродством к электрону обладают галогены (F, Cl, Br, J), т.е. при присоединении к атомам галогенов электрона выделяется больше всех энергии. И, наоборот, сродство к электрону атомов большинства металлов отрицательно, т.е. энергия в этом

случае затрачивается, т.е. присоединение электрона к атомам металла в большинстве случаев энергетически невыгодно.

4) *Электроотрицательность элементов* – это способность атома данного элемента оттягивать к себе электроны от других атомов в данной молекуле (в данном соединении). Таким образом, при образовании связи между двумя атомами разных элементов общая электронная пара смещается к более электроотрицательному элементу, причем это смещение электронов будет тем больше, чем больше различаются электроотрицательности атомов. Например, в молекуле HCl общая электронная пара (H:Cl) смещена к более электроотрицательному атому хлора.

Электроотрицательность (ЭО) элементов в ПСЭ тоже изменяется периодически. В периодах слева направо (\rightarrow) ЭО элементов увеличивается, а в главных подгруппах ЭО уменьшается. Чем более типичным металлом является элемент, тем меньше его ЭО. И, наоборот, чем больше ЭО элемента, тем сильнее он проявляет неметаллические свойства. Наибольшая ЭО у фтора, поэтому он самый активный неметалл.

Периодический характер изменения свойств простых веществ и оксидов элементов.

В периоде слева направо (\rightarrow) увеличиваются окислительные и неметаллические свойства элементов, а восстановительные и металлические свойства уменьшаются. Так, из всех элементов 3 периода натрий будет самым активным металлом и самым сильным восстановителем, а хлор – самым сильным окислителем.



металлические свойства уменьшаются

Свойства оксидов элементов тоже изменяются: в периоде слева направо усиливается кислотный характер оксидов, а основной характер уменьшается.



основные оксиды; амфотерный оксид; кислотные оксиды

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
кислотный характер оксидов увеличивается.

В главных подгруппах сверху вниз основной характер оксидов увеличивается, а кислотный характер (кроме элементов I – II групп) уменьшается.

Для каждого атома в принципе возможно неограниченное число отдельных состояний, различающихся по своей энергии. Среди них одно единственное состояние с наименьшей энергией называется нормальным или невозбужденным. Все остальные энергетические состояния с большим запасом энергии называются возбужденными. Для перевода атома из

нормального в возбужденное состояние необходимо сообщить ему некоторую энергию — энергию возбуждения. Когда речь идет об электронной структуре атомов, имеют в виду прежде всего их нормальное состояние.

При переходе атома из возбужденного в нормальное состояние полностью восстанавливается структура электронной оболочки. Если строение атомов можно было бы описать классической физикой, отражающей непрерывность изменения свойств, атомы одного и того же химического элемента в нормальном состоянии имели бы различные электронные структуры и утратили свою индивидуальность. При этом исчезло бы различие между элементами и само понятие химического элемента утратило бы свой смысл. Существование химических элементов с их специфическими свойствами связано с квантовыми закономерностями, согласно которым структура электронной оболочки атома в нормальном состоянии однозначно определяется зарядом ядра или порядковым номером элемента в Периодической системе. При заполнении электронных слоев и оболочек атомы подчиняются: 1) условию минимума энергии, согласно которому электроны сначала заселяют вакантные орбитали с минимальной энергией; 2) правилу Гунда — на вырожденных орбиталях заполнение электронами происходит так, чтобы атом имел максимальное число параллельных спинов.

Рассмотрим связь между электронным строением атомов и положением элементов в короткой 8-клеточной Периодической системе. У каждого последующего элемента Периодической системы на один электрон больше по сравнению с предыдущим.

Наиболее прост первый период Системы, состоящий лишь из двух элементов. У водорода единственный электрон заселяет наинизшую энергетическую орбиталь $1s$, а у гелия на этой же орбитали два электрона с антипараллельными спинами. Гелием заканчивается первый период системы и исчерпаны все вариации квантовых чисел при $n = 1$. Таким образом, атом гелия полностью формирует наиболее близкий к ядру K -слой.

Формирование L -слоя ($n = 2$) начинается с лития, у которого имеется три электрона. Два первых электрона, как у гелия, заполняют K -слой. Третий электрон лития не может находиться в этом слое, так как на $1s$ -орбитали электронных вакансий нет. Помещение третьего электрона на s -орбиталь, максимальная электронная емкость которой равна двум, противоречило бы принципу Паули. У последнего элемента второго периода неона все s - и p -орбитали при $n = 2$ заполнены.

Третий период ($n = 3$) начинается с натрия, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ или, согласно табл. 3, $[\text{Ne}]3s^1$. У аргона заполняются полностью все s - и p -оболочки при $n = 3$. Аргоном заканчивается третий период Периодической системы. Однако не исчерпаны все возможности вариации квантовых чисел при главном квантовом числе, равном трем. При $n = 3$ существуют пять $3d$ -орбиталей ($l = 2$), каждая из которых вмещает по два электрона. Пока все эти орбитали вакантны, а следующим после аргона

элементом является калий — первый представитель четвертого периода Системы.

Хотя в третьем слое остается незаполненной вся d -оболочка (10 вакансий), у калия и кальция начинается заполнение четвертым слоем ($n = 4$). Об этом свидетельствуют спектры и химические свойства этих элементов, являющихся химическими аналогами соответственно натрия и магния. Если у последних наружными являются $3s$ -электроны, то у калия и кальция наиболее удалены от ядра периферические электроны $4s$.

Начиная с 21-го элемента скандия заполняется $3d$ -оболочка, которая формально принадлежит предыдущему слою при $n = 3$. Поэтому в четвертом ряду Периодической системы слева направо не наблюдается заметного убывания металлических свойств, так как на внешнем электронном слое ($n = 4$) имеется всего два электрона $4s^2$. Исключение составляет лишь хром, для которого наблюдается «провал» одного электрона с $4s^2$ на $3d$. Провалы электронов наблюдаются и для других элементов. Они оправданы энергетически, т.е. подчиняются принципу наименьшей энергии, и находят экспериментальное подтверждение при изучении тонкой структуры спектров.

Полностью $3d$ -оболочка укомплектована у цинка, у которого на ней все 10 электронов. У галлия, подобно алюминию, появляется один электрон на p -оболочке, точнее на $4p^1$. Четвертый период заканчивается также благородным газом криптоном с полностью заполненной $4p^6$ -оболочкой. Между кальцием ($4s^2$) и галлием ($4p^1$) как бы «вклиниваются» десять элементов от скандия до цинка, для которых характерно заселение электронами $3d$ -орбиталей. Эти металлы $Sc \rightarrow Zn$ образуют первую десятку элементов вставной декады.

Пятый период аналогичен четвертому. Здесь вторую десятку элементов вставной декады составляют металлы $Y \rightarrow Cd$, для которых свойственно заполнение $4d$ -орбиталей. С индия начинается заполнение $5p$ -оболочки, которое заканчивается в атоме ксенона. При этом $4f$, $5d$ и $5f$ остаются совершенно вакантными, а пятый период полностью завершен. Объясняется это тем, что периоды формируются быстрее, чем квантовые слои. Эта закономерность четко прослеживается, начиная с третьего периода.

В шестом периоде после лантана, у которого на оболочке $5d$ появляется один электрон, следуют 14 лантаноидов. Для них характерно заполнение в общем $4f$ -оболочки. Один электрон на $5d$ -орбитали (как у лантана) сохраняется только у гадолиния ($Z = 64$) и лютеция ($Z = 71$). Поскольку у лантаноидов, представителей шестого периода, происходит заполнение глуболежащего внутреннего ($n - 2$)-слоя, структура внешнего и второго снаружи слоя совершенно идентична. Это является определяющим в химическом поведении лантаноидов, оно объясняет аномально сильно выраженную аналогию в химических свойствах этих элементов.

Второй электрон на $5d$ -оболочке появляется только у гафния ($Z = 72$). А полностью $5d$ -орбитали заполняются у атома ртути. Таким образом, десять металлов от лантана до ртути (без лантаноидов) входят в третью десятку

элементов вставной декады. Тогда лантаноиды, у которых происходит заселение $4f$ -орбиталей, являются вставкой во вставку, так как они вклиниваются между лантаном и гафнием. У таллия начинается заполнение $6p$ -оболочка, которая завершается в атоме радона.

В незаконченном седьмом периоде у Франция начинается, а у радия заканчивается заполнение $7s$ -оболочки. Атом актиния, как и лантана, начинается заполнение d -оболочки. В случае актиния это будут $6d$ -орбитали. Актиноиды (90—103) застраивают $5f$ -оболочку. Так как с ростом порядкового номера разница в энергиях соответствующих орбиталей делается все меньше, в атомах актиноидов происходит своеобразное соревнование в заполнении $5f$ - и $6d$ -орбиталей, энергии которых очень близки.

У 104-го элемента курчатовия, открытого в Дубне под руководством акад. Флерова Г. Н., очередной электрон заселяет $6d$ -оболочку, доводя ее до $6d^2$. Поэтому курчатовий является химическим аналогом гафния, что доказано экспериментально. По-видимому, у 105-го элемента (впервые также полученного в лаборатории акад. Флерова в 1969 г.) $6d$ -оболочка будет состоять из трех электронов, т. е. 105-й элемент должен быть химическим аналогом тантала экатанталом.

Особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов Периодической системы:

1. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа для элементов данного периода, т. е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя.

2. Каждый период начинается с элементов (водорода и щелочных металлов), для которых наружная оболочка состоит из одного электрона ns^1 . Завершается любой период благородным газом с октетной (кроме гелия) внешней электронной оболочкой ns^2np^6 при $n > 1$.

3. У типических элементов и элементов главных подгрупп, непосредственно следующих за типическими по вертикали, заполняются либо внешние ns -оболочки (I и II группы), либо внешние np -оболочки (III—VIII группы). Первые, для которых характерно заселение ns -оболочек, называются s -элементами, а вторые с заполняющимися np -оболочками именуется p -элементами. У элементов побочных подгрупп, включая побочную подгруппу VIII группы, происходит заполнение внутренних $(n - 1)d$ -оболочек (если не считаться с отдельными провалами электронов). Они называются d -элементами.

4. Для лантаноидов и актиноидов характерно заполнение глубинных $(n - 2)f$ -оболочек (соответственно $4f$ - и $5f$ -оболочек). Поэтому лантаноиды и актиноиды относят к f -элементам.

5. Для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных оболочках при разных значениях главного квантового числа. Поэтому физический смысл Периодического закона заключается в периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся сходных электронных оболочек атомов при

последовательном возрастании значений главного квантового числа.

Таким образом, с ростом порядкового номера заполнение орбиталей происходит в следующем порядке:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$

не завершены

В полудлинной 18-клеточной Периодической системе отсутствуют побочные подгруппы, так как элементы вставной декады занимают клетки между s - и p -элементами. Такую систему легко разбить на отдельные секции (рис. 1) по расположению в ней s -, p -, d - и f -элементов. Секция, обозначенная s , содержит по два элемента каждого периода, секция p — по шесть, секция d — по десять и т. д. в соответствии с максимальной электронной емкостью той или иной оболочки. Такое естественное расчленение Периодической системы на отдельные секции еще раз демонстрирует ее неразрывную связь со строением электронных оболочек атомов химических элементов.

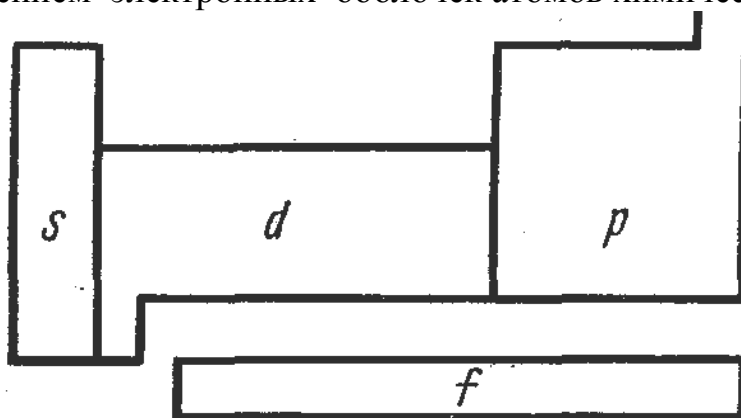


Рисунок 2 – Секции полудлинной формы Периодической системы со схемой заполнения s -, p -, d - и f -орбиталей

Однако в полудлинном варианте Периодической системы f -элементы продолжают оставаться за ее пределами. От этого недостатка свободна длиннопериодная 32-клеточная Периодическая система. В ней лантаноиды и актиноиды вставлены между III В и IV В группами d -элементов. В длиннопериодном варианте Системы видно, что f -элементы (лантаноиды и актиноиды) являются вставкой во вставку из d -элементов.

Лекция 6: Периодичность свойств химических элементов

1. Основные факторы, определяющие характер изменения свойств атомных элементов.
2. Ионизационный потенциал и сродство к электрону.
3. Периодичность химических свойств атомов элементов, простых веществ и химических соединений.

Структура электронной оболочки атомов химических элементов изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента. Поскольку свойства являются функцией строения электронной оболочки, они должны находиться в периодической зависимости от заряда ядра атомов. И действительно, для самых разнообразных характеристик элементов указанная зависимость выражается периодическими кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Даже такие на первый взгляд непериодические свойства, как удельная теплоемкость простых веществ, частоты линий рентгеновского спектра элементов и т. д., при внимательном анализе оказываются периодическими. Объясняется это тем, что периодичность присуща всей электронной оболочке атомов, а не только ее внешним слоям. Рассмотрим кратко наиболее важные периодические свойства элементов.

Одним из важнейших свойств химического элемента, непосредственно связанным со структурой электронной оболочки, является ионизационный потенциал. Последний является мерой работы, необходимой для отрыва наиболее слабо связанного электрона из атома в его нормальном состоянии. Это будет потенциал ионизации первого порядка и который отвечает процессу $\text{Э} = \text{Э}^+ + e^-$. Энергию ионизации можно выражать в любых единицах, имеющих размерность энергии (например, в килокалориях), но чаще всего ее измеряют в электронвольтах. Для многоэлектронных атомов в принципе существует столько энергий ионизации сколько электронов в атомах. От атомов химических элементов можно последовательно оторвать все электроны, сообщив дискретные значения потенциалов I_1, I_2, I_3 и т. д. При этом $I_1 < I_2 < I_3 \dots$. В табл. 6 приведены потенциалы ионизации различных порядков для элементов первых двух периодов Периодической системы. При сравнении величин ионизационных потенциалов разных порядков для атомов одного и того же элемента обращает на себя внимание сравнительная легкость отрыва электронов наружных слоев. Так, для атома лития первый ионизационный потенциал равен 5,39 В, а энергии ионизации второго и третьего порядков соответственно равны 75,62 и 122,42 В. Удаление одиночного электрона наружного слоя $2s^1$ ($I_1 = 5,39$ В) происходит несравненно легче, чем двух электронов внутреннего слоя ($I_2 = 75,62$ и $I_3 = 122,42$), т. е. $I_1 \ll I_2 < I_3$. У азота для отрыва первых пяти электронов второго от ядра слоя ($n = 2$) требуются лишь десятки электронвольт, а удаление двух электронов внутреннего слоя с главным квантовым числом $n = 1$ сопровождается затратой энергии в сотни электронвольт. Для элементов

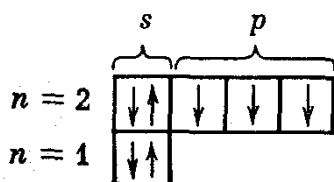
второго периода в таблице 3 границы резкого возрастания энергий ионизации обозначены жирной линией.

Анализ данных таблицы 3 позволяет связать более тонкие изменения энергий ионизации с характером заполнения электронных оболочек. Для элементов второго периода при переходе от лития к неону наблюдается возрастание энергии ионизации. Это объясняется увеличением заряда ядра при постоянстве числа электронных слоев. В то же время возрастание энергий ионизации первого порядка происходит внутри периода неравномерно. Так, например, у бора и кислорода наблюдается заметное уменьшение I_1 по сравнению с предшествующими элементами бериллием и азотом. У бериллия внешняя $2s$ -оболочка заполнена полностью, а потому трудно оторвать один электрон. У бора один p -электрон менее прочно связан с ядром, чем s -электроны бериллия. Отсюда энергия ионизации первого порядка атома бора меньше, чем у атома бериллия.

Таблица 3 – Потенциалы ионизации некоторых элементов в В

Эле- менты	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9
H	13,60								
He	24,58	54,40							
Li	5,39	75,62	122,42						
Be	9,32	18,21	153,85	217,66					
B	8,31	25,15	37,92	259,30	340,13				
C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84			
N	14,53	25,59	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83		
O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12	
F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,11	185,14	953,60	
Ne	21,56	41,07	63,50	97,16	126,40	157,90	207,00	239,00	1196

Строение атома азота в нормальном состоянии в соответствии с правилом Гунда будет



Из схемы видно, что на $2p$ -орбиталях имеется по одному электрону. У кислорода четвертый электрон $2p$ -оболочки обязательно попадает на одну из занятых p -ячеек. Два электрона одной и той же орбитали сильно отталкиваются, а потому I_1 атома кислорода меньше, чем у азота. Таким образом, энергии ионизации отражают дискретность структуры электронных слоев и оболочек атомов химических элементов.

Поскольку ионизационные потенциалы являются функцией строения электронной оболочки атомов, они обнаруживают периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Периодическую зависимость можно проследить и в характере изменения энергий ионизации второго, третьего и т. д. порядков. Наименьшими величинами энергий ионизации первого порядка обладают атомы щелочных металлов. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными оболочками атомов благородного газа, которые предшествуют внешнему ns^1 -электрону атомов щелочных металлов.

Эффект экранирования, заключается в уменьшении воздействия на данный электрон положительного заряда ядра из-за наличия между ним и ядром других электронов. Экранирование растет с увеличением числа электронных слоев в атомах и уменьшает притяжение внешних электронов к атомному ядру. Экранированию противоположен эффект проникновения, обусловленный тем, что согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке атомного пространства. Поэтому во внутренних областях атома, близких к ядру; вероятность нахождения даже внешних электронов достигает конечной величины. На рисунке приведено радиальное распределение вероятности $3s$ -электрона атома натрия, из которого видно проникновение $3s$ -электрона во внутренние K - и L -слои атома. Эффект проникновения увеличивает прочность связи электрона с ядром.

Эффекты экранирования и проникновения можно рассматривать с единой точки зрения, так как формально они являются способом учета взаимного влияния электронов друг на друга. В отсутствие других электронов согласно уравнению энергия рассматриваемого электрона зависит только от заряда ядра Z и главного квантового числа n . Влияние других электронов на данный электрон уменьшает Z и n : $Z_{\text{эфф}}$ и $n_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число соответственно. При этом экранирование ведет к $Z_{\text{эфф}} < Z$, а эффект проникновения делает $n_{\text{эфф}} < n$. Поэтому первый эффект уменьшает энергию связи данного электрона с ядром, а второй увеличивает. Это происходит потому, что, чем больше Z и чем меньше n , тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе, тем прочнее связав электрон с ядром.

$$E = - \frac{1}{2} \frac{m_0 e^4 Z_{\text{эфф}}^2}{\hbar^2 n^2},$$

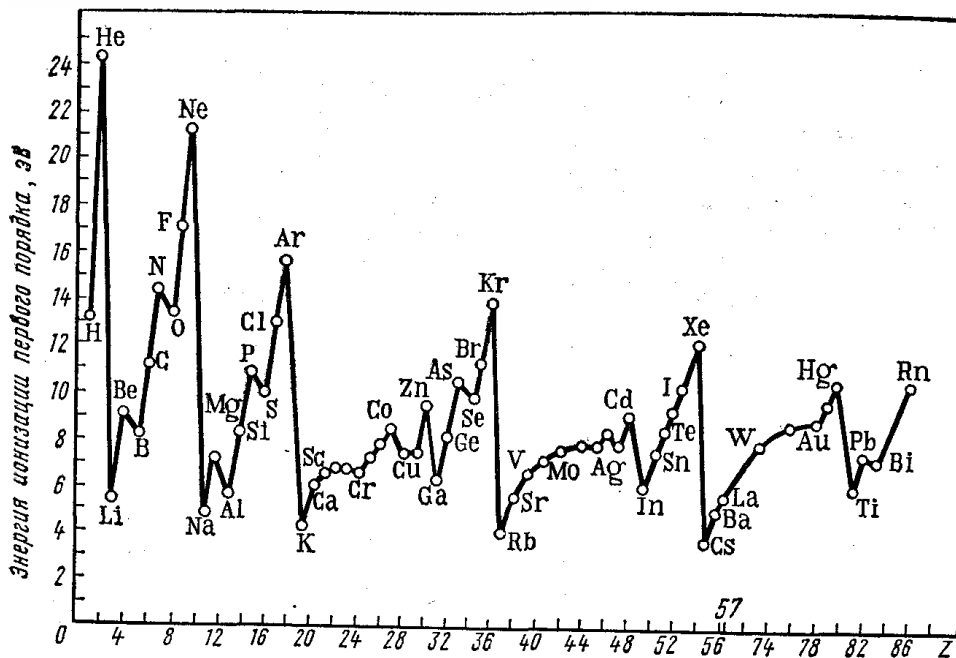


Рисунок 2 – Периодическая зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента

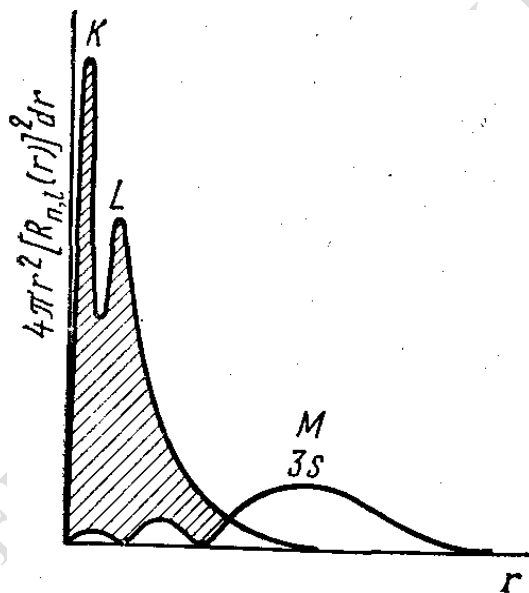


Рисунок 3– Радиальное распределение вероятности нахождения 3s-электрона в атоме натрия

Расчеты показывают сильное уменьшение эффективного заряда ядра для атомов щелочных металлов по сравнению с другими атомами. Так, для атома фтора $Z_{\text{эфф}} = 5,20$ ($Z = 9$), а для натрия $Z_{\text{эфф}} = 2,2$ при $Z = 11$. В таблице 4 приведены значения $nZ_{\text{эфф}}$ для низших s -, p -, d - и f -орбиталей щелочных металлов и металлов подгруппы меди. В скобках приведены

значения главного квантового числа n , для которых вычислены соответствующие $n\epsilon_{\text{эфф}}$, учитывающие эффект проникновения.

Из данных табл. 2 видно, что наибольшим проникающим эффектом обладают s -электроны, меньшим — p -электроны и еще меньшим — d - и f -электроны. Последние (точнее $4f$ -электроны) практически не имеют эффекта проникновения.

Таблица 4 – Значения проникающих эффектов для некоторых металлов

Элементы	Орбитали			
	S	p	d	f
Li	1,59(2)	1,96 (2)	3,00 (3)	4,00 (4)
Na	1,63 (3)	2,12 (3)	2,99 (3)	4,00 (4)
K	1,77 (4)	2,23 (4)	2,85 (3)	3,99 (4)
Pb	1,80 (5)	2,28 (5)	2,77 (4)	3,99 (4)
Cs	1,87 (6)	2,33 (6)	2,55 (5)	3,98 (4)
Cu	1,33 (4)	1,86 (4)	2,98 (4)	4,00 (4)
Ag	1,34 (5)	1,87 (5)	2,98 (5)	3,99 (4)
Au	1,21 (6)	1,72(6)	2,98 (6)	-

Кроме того, эффект проникновения более характерен для тяжелых атомов с большим числом электронов во внутренних слоях, сквозь которые и проникает внешний электрон. Наконец, проникновение внешних электронов во внутрь атома исключительно сильно выражено для d -элементов Периодической системы.

Однако с увеличением числа электронных слоев сильно возрастает расстояние внешнего электрона от ядра, что уменьшает энергию ионизации. Например, для щелочных металлов это играет доминирующую роль по сравнению с увеличением эффекта проникновения. Поэтому в направлении сверху вниз для щелочных металлов наблюдается слабое уменьшение (из-за проникновения внешнего электрона) энергий ионизации первого порядка.

Вследствие ярко выраженного эффекта проникновения d -элементов энергии ионизации для металлов вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. В самих же вставных декадах ионизационные потенциалы сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому. Среди d -элементов сравнительно большими значениями энергий ионизации характеризуются металлы, следующие за лантаноидами. Объясняется это проникновением электронов $6s$ -оболочки под Двойной «экран» из $5d$ - и $4f$ -электронов.

Периодически изменяется и сродство к электрону. Под последним понимают энергию, которая выделяется или поглощается при присоединении

электрона к нейтральному атому, т. е. энергию процесса $\text{Э} + e^- = \text{Э}^-$. Наибольшим сродством к электрону характеризуются р-элементы VII группы. Наименьшие (и даже отрицательные величины) сродства к электрону имеют атомы с конфигурацией внешних электронов ns^2 и благородные газы. В таблице 5 приведены величины сродства к электрону для некоторых элементов. Сродство к электрону надежно определено далеко не для всех атомов.

Таблица 5 – Электронное сродство атомов некоторых элементов

Атом	ϵ , эВ	Атом	E, эВ	Атом	E, эВ	Атом	E, эВ
H	0,75	C	1,24	Na	0,47	S	2,15
He	0,19	N	0,05	Mg	-0,32	Cl	3,70
Li	0,82	O	1,47		0,52	Ar	-1,0
Be	-0,19	F	3,50	Al	1,46	K	0,82
B	0,33	Ne	-0,57	Si	0,77	Br	3,51
				P			

Даже для типических неметаллов квантовомеханические расчеты показывают, что сродство их атомов к двум и более электронам всегда отрицательно. Так, электронное сродство второго порядка для атома кислорода равно $-7,6$ эВ, а для серы $-3,5$ эВ. Поэтому многозарядные отрицательные ионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т. д. не могут существовать ни в свободном состоянии, ни в молекулах, ни в кристаллах.

Радиусы атомов и ионов. С точки зрения квантовой механики изолированный атом не имеет строго определенного размера, так как электронная плотность теоретически обращается в нуль лишь на бесконечно большом расстоянии от ядра. В то же время электронное облако практически становится очень размытым уже на отрезке в несколько ангстрем от ядра. Поэтому определять абсолютные размеры атомов невозможно.

Первоначально сложилось представление об эффективных радиусах атомов, проявляющихся в их действиях, т. е. в химических соединениях. Эффективные радиусы определяли из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. При этом предполагалось, что атомы представляют собой несжимаемые шары, которые соприкасаются своими поверхностями в соединениях. При определении значения эффективного радиуса из межъядерных расстояний в ковалентных молекулах подразумевали ковалентные радиусы, при вычислении их из данных металлических кристаллов — металлические радиусы. Наконец, эффективные радиусы, найденные из кристаллов с преимущественно ионной связью назывались ионными радиусами. Металлические радиусы получены делением пополам расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллических решетках металлов. Ковалентные радиусы неметаллов также вычислены как половина межъядерного расстояния в молекулах или

кристаллах соответствующих простых веществ. Для одного и того же элемента эффективные радиусы (ковалентный, металлический и ионный) далеко не совпадают между собой. Это свидетельствует о зависимости эффективных радиусов не только от природы атомов, но и характера химической связи, координационного числа и других факторов. Изменение эффективных радиусов атомов носит периодический характер (рисунке 4).

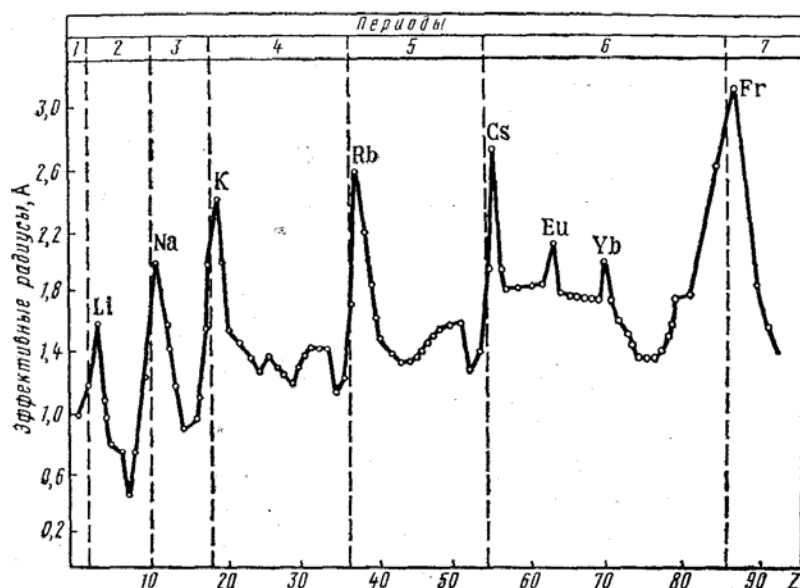


Рисунок 4 — Зависимость эффективных радиусов атомов от порядкового номера элемента

В периодах по мере роста заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются, так как происходит стяжение электронных слоев к ядру (при их постоянстве для данного периода). Наибольшее уменьшение характерно для *s*- и *p*-элементов. В больших периодах для *d*- и *f*-элементов наблюдается более плавное уменьшение эффективных радиусов, называемое соответственно *d*- и *f*-сжатием. Эффективные радиусы атомов благородных газов, которыми заканчиваются периоды Системы, значительно больше эффективных радиусов предшествующих им *p*-элементов. Значения эффективных радиусов благородных газов получены из межъядерных расстояний в кристаллах этих веществ, существующих при низких температурах. А в кристаллах благородных газов действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса в отличие, например, от молекул галогенов, в которых имеются прочные ковалентные связи.

В подгруппах Периодической системы эффективные радиусы атомов в целом увеличиваются из-за роста числа электронных слоев. При этом в подгруппах *s*- и *p*-элементов рост эффективных радиусов происходит в большей мере по сравнению с подгруппами из *d*-элементов. Так, например, ниже приведен рост эффективных радиусов атомов в подгруппах германия и хрома:

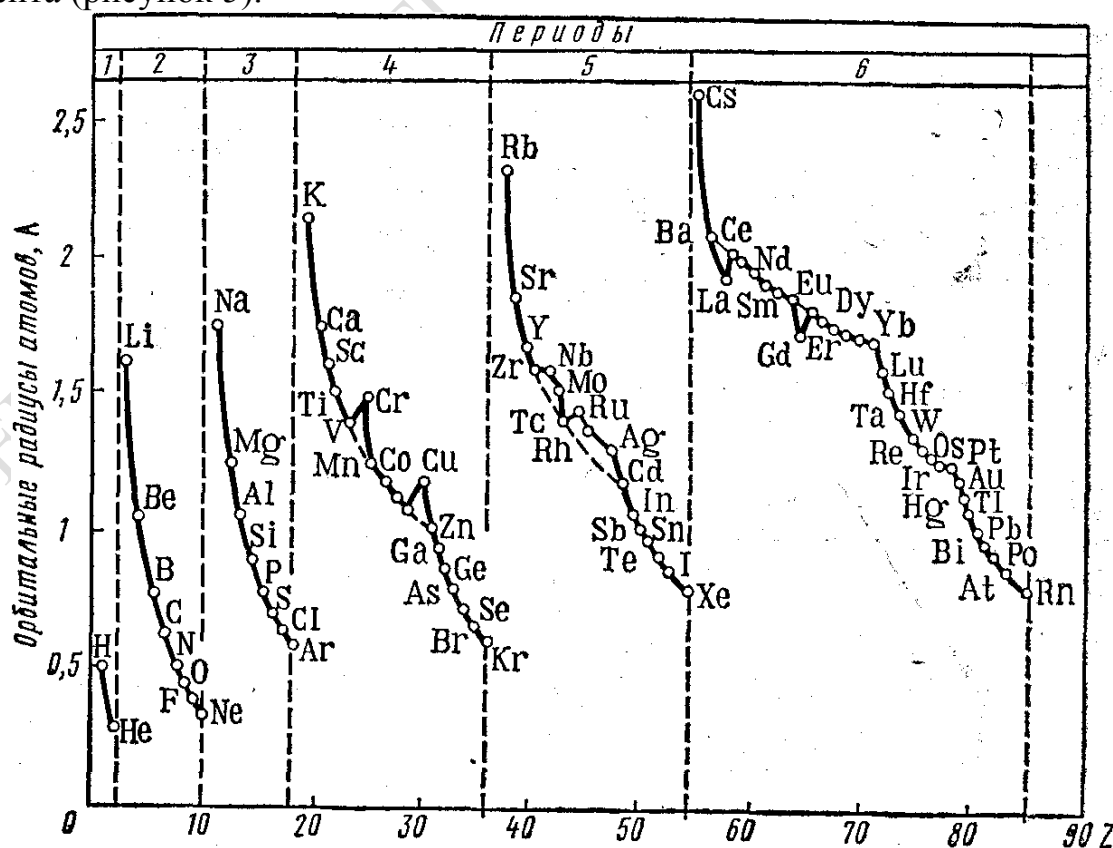
Подгруппа <i>p</i> -элементов	Ge	Sn	Pb
Эффективные радиусы атомов, Å	1,39	1,58	1,75
Подгруппа <i>d</i> -элементов	Cr	Mo	W

Эффективные радиусы атомов, Å 1,27 1,39 1,40

Обращают на себя внимание практически совпадающие значения атомных радиусов для молибдена и вольфрама, хотя эти элементы являются представителями разных периодов Системы. Оказывается, эффективные атомные радиусы d -элементов V и VI периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Обусловлено это тем, что увеличение радиусов в результате возрастания числа электронных слоев при переходе от V к VI периоду компенсируется $4f$ -сжатием при заполнении f -оболочки у лантаноидов. Поскольку лантаноиды вклиниваются в самом начале d -элементов VI периода, последующие за ними элементы вставной декады характеризуются аномально низкими величинами эффективных атомных радиусов. $4f$ -сжатие лантаноидов называется лантаноидной контракцией.

В последнее время (начиная с 1965 г.) в связи с бурным развитием электронно-вычислительной техники получило определенное распространение понятие об орбитальных радиусах атомов. Действительно, за истинный радиус атома условно можно принять геометрическое место точек (относительно ядра) максимума плотности его внешней электронной орбитали. Эти расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности и представляют собой орбитальные радиусы атомов. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус для нормального состояния и сколько угодно значений орбитального радиуса для возбужденных состояний.

Подобно эффективным радиусам орбитальные радиусы атомов также обнаруживают явную периодичность в зависимости от порядкового номера элемента (рисунок 5).



Li	1,57	Li ⁺	0,19	0,68	F	0,39	F ⁻	0,40	1,33
Na	1,80	Na ⁺	0,28	0,98	Cl	0,73	Cl ⁻	0,74	1,81
K	2,16	K ⁺	0,59	1,33	Br	0,87	Br ⁻	0,89	1,96
Rb	2,29	Rb ⁺	0,73	1,49	I	1,07	I ⁻	1,09	2,20

Переход нейтрального атома в катион (например, $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$ со снятием внешнего электронного слоя) сопровождается резким уменьшением орбитального радиуса. Этот факт согласуется как с теорией Бора, так и с выводами квантовой механики. В то же время анионизация ($\text{F} \rightarrow \text{F}^-$ и т. д.) почти не изменяет орбитальный радиус нейтрального атома. Это и понятно, поскольку образование аниона, как правило, не связано с возникновением новых электронных слоев и оболочек. Например, при образовании аниона Cl^- лишний электрон заполняет внешнюю $3p$ -оболочку, на которой у атома хлора было 5 электронов. Поэтому орбитальный атомный и ионный радиусы хлора практически не отличаются друг от друга и соответственно равны 0,73 и 0,74 Å.

Таким образом, эффективные радиусы катионов и анионов оказываются в несколько раз превосходящими их орбитальные радиусы. Это указывает на возможное отсутствие в молекулах и кристаллах самостоятельных ионов вообще. Об этом же свидетельствует тот факт, что затрата энергии на отрыв одного электрона от атомов металлов всегда больше, чем выделение ее при присоединении одного электрона к таким атомам, как F, Cl, O, S и др.

Окислительное число элементов. Среди формальных понятий химии важнейшим является понятие окислительного числа. Степень окисления, или окислительное число, — воображаемый заряд атома-элемента в соединении, который определяется из предположения ионного строения вещества. Определение степеней окисления элементов основано на следующих положениях:

1. Степень окисления кислорода принимается равной —2. Исключение составляют перекисные соединения (Na_2O_2), где степень окисления кислорода —1. А в надперекисях (KO_2) и озонидах (KO_3) окислительное число кислорода соответственно $-\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{3}$. Наконец, во фторидах кислорода степень окисления кислорода положительна, например в OF_2 она равна +2.

2. Водород имеет степень окисления +1. Только в солеобразных гидридах типа NaNH_2 его окислительное число равно —1.

3. Окислительное число щелочных металлов равно +1.

4. Окислительное число атомов, входящих в состав простых веществ, равно нулю.

5. В любом ионе алгебраическая сумма всех окислительных чисел равна заряду иона, а в нейтральных молекулах эта сумма равна нулю.

Важность окислительного числа прежде всего заключается в том, что

номер группы Периодической системы указывает на высшую положительную степень окисления, которую могут иметь элементы данной группы в своих соединениях. Исключением являются металлы подгруппы меди, кислород, фтор, бром, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII группы. Кроме того, понятие степени окисления полезно при классификации химических соединений, а также при составлении химических уравнений окислительно-восстановительных реакций. Кривая изменения максимальной положительной степени окисления имеет периодический характер в зависимости от порядкового номера элемента (рисунок 6). При этом в пределах каждого периода эта зависимость представляется сложной и своеобразной.

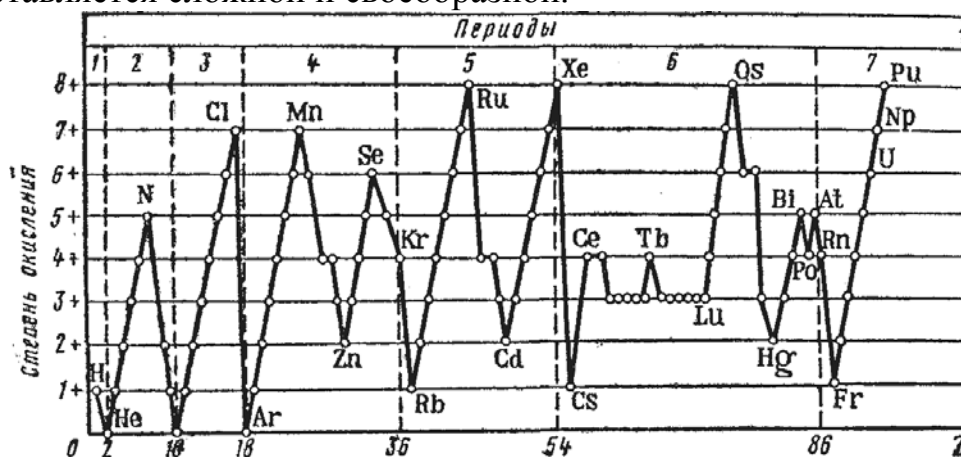


Рисунок 6 – Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового номера элемента

Несмотря на широкое применение в химии понятия степени окисления, оно является сугубо формальным. Во-первых, в настоящее время экспериментально определяемые истинные заряды атомов в соединениях не имеют ничего общего с окислительными числами этих элементов. Так, действительные заряды атомов водорода и хлора в молекуле HCl соответственно равны +0,17 и —0,17 (а степени окисления +1 и —1). В кристаллах сульфида цинка ZnS заряды атомов цинка и серы равны +0,86 и —0,86 вместо формальных степеней окисления +2 и -2.

Во-вторых, нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента, если даже абсолютные их значения совпадают. Валентность атома, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может иметь знака (+ или —) и равняться нулю. Поэтому особенно неудачны выражения «положительная и отрицательная валентность» и тем более «нулевая валентность», бытующие поныне в химической литературе. Рассмотрим пример метана CH₄, метилового спирта CH₃OH, формальдегида HCHO, муравьиной кислоты HCOOH и двуокиси углерода CO, в которых валентность углерода равна четырем, а степени окисления его равны соответственно -4, -2, 0, +2 и +4. Кроме того, для установления валентности атома требуется знание химического строения соединения, а определение степени окисления производится в отрыве от

строения вещества, т.е. формально.

Лекция 7: Ковалентная химическая связь

1. Основные положения метода валентных связей (МВС).
2. Обменный и донорноакцепторный механизм образования ковалентной связи.
3. Постоянная и переменная валентность

Учение о химической связи - центральная проблема современной химии. Это учение развивается давно. Было выделено несколько типов химической связи: ионная, ковалентная (полярная и неполярная), металлическая и водородная связи.

Химическая связь между двумя атомами образуется только в том случае, если при сближении атомов полная энергия системы (т.е. сумма кинетической и потенциальной энергии) уменьшается.

Рассмотрим систему из двух атомов водорода, находящихся на очень большом расстоянии друг от друга, при этом один атом водорода (H) поместим в начало координат. По оси абсцисс на графике (рисунок 7) отложено расстояние между центрами (т.е. ядрами) атомов водорода (оно обозначено r). По оси ординат отложена потенциальная энергия системы E .

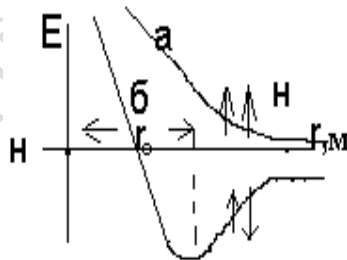


Рисунок 7. Потенциальная энергия системы, состоящей из двух атомов H: а – при параллельных спинах двух электронов; б – при противоположно направленных спинах (антипараллельных) двух электронов.

По мере сближения двух атомов H между ними возникают электростатические силы двух типов: во-первых, силы притяжения между положительным ядром одного атома и отрицательным электроном другого атома;

во-вторых, силы отталкивания между ядрами разных атомов и между электронами разных атомов. При сближении атомов, у которых электроны с параллельными спинами ($\uparrow\uparrow$) (см. кривую «а»), силы отталкивания всегда преобладают и энергия системы при сближении атомов все время увеличивается (т.е. кривая идет вверх). Поэтому для сближения

атомов необходимо затрачивать энергию, а это энергетически невыгодно, поэтому в этом случае молекула H_2 из двух атомов H при их сближении не образуется.

Если же сближаются атомы H , у которых электроны с антипараллельными спинами $\uparrow\downarrow$ (см. кривую «б»), то при сближении атомов вначале преобладают силы притяжения (т.е. кривая идет вниз), а затем преобладают силы отталкивания (кривая идет вверх). Поэтому вначале наблюдается уменьшение потенциальной энергии (т.е. энергия выделяется) и при $r = r_0 = 0,74 \cdot 10^{-10}$ м система из двух атомов H обладает наименьшей энергией, т.е. находится в самом устойчивом состоянии. И вот эта устойчивая система из двух атомов H и будет представлять собой молекулу H_2 .

При дальнейшем сближении атомов энергия возрастает, поэтому сближения атомов H на расстояние меньше, чем r_0 не происходит.

Таким образом, молекула H_2 образуется при сближении двух атомов H , имеющих неспаренные электроны с противоположно направленными спинами ($\uparrow\downarrow$).

Схематически механизм образования молекулы H_2 из двух атомов H можно так показать: образование связи между атомами H в молекуле H_2 происходит за счет неспаренных электронов двух атомов H , причем эти электроны с точки зрения квантовой механики представлены в виде $1S$ – электронных облаков.

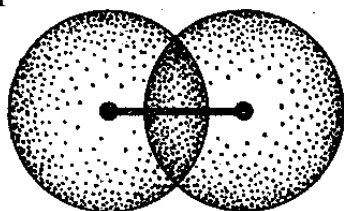


Рисунок 8. Схема перекрывания атомных $1S$ – электронных облаков при образовании молекулы H_2 .

Радиус атома водорода (размер электронного облака) равен $0,53 \cdot 10^{-10}$ м, а расстояние между ядрами в молекуле H_2 (ядра показаны точками) равно $0,74 \cdot 10^{-10}$ м, т.е. меньше, чем сумма двух радиусов двух свободных атомов H (равное $2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-10} = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м).

Таким образом, при сближении двух атомов H и образовании между ними химической связи (т.е. образовании молекулы H_2) происходит перекрывание электронных облаков двух связанных атомов, поэтому в пространстве между ядрами в месте перекрывания электронная плотность больше, т.е. вероятность нахождения электронов между ядрами больше. Поэтому возрастает притяжение между положительными ядрами и отрицательной электронной плотностью в месте перекрывания, в результате чего ядра сближаются, т.е. образуется химическая связь в молекуле H_2 . При этом выделяется большое количество энергии при образовании молекулы H_2 .

из двух атомов, т.е. молекула H_2 более устойчива, чем два отдельных атома H .

Таким образом, ковалентная связь образуется при перекрывании электронных облаков двух связываемых атомов и чем больше степень перекрывания электронных облаков, тем больше выделяется энергии, а значит образуется более прочная химическая связь.

Мерой прочности химической связи является энергия связи – это есть энергия, которую нужно затратить для разрыва связи. За энергию связи можно также считать энергию, которая выделяется при образовании связи. Энергия связи измеряется в Дж, кДж. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Энергия связи зависит от природы атомов, образующих связь; от кратности связи между атомами.

Пример: $H - H \quad E = 436 \text{ кДж/моль}$; $H - Cl \quad E = 431 \text{ кДж/моль}$; $Cl - Cl \quad E = 242 \text{ кДж/моль}$.

Длина химической связи - это расстояние между центрами атомов, образующих химическую связь между собой, т.е. расстояние между ядрами двух атомов. Длина связи зависит от природы атомов, образующих между собой связь и от кратности связи между атомами. Как правило, с увеличением энергии связи длина связи уменьшается (в однотипных соединениях), с увеличением кратности связи длина связи уменьшается.

$H - H (0,74 \cdot 10^{-10} \text{ м})$; $\equiv C - C \equiv (1,54 \cdot 10^{-10} \text{ м})$; $= C = C = (1,34 \cdot 10^{-10} \text{ м})$; $- C \equiv C - (1,20 \cdot 10^{-10} \text{ м})$.

σ - и π - СВЯЗИ.

Химическая связь образуется при перекрывании электронных облаков атомов, причем это перекрывание может происходить разными способами.

Если перекрывание электронных облаков (атомных орбиталей) происходит по общей линии, соединяющей центры двух атомов, то образуется **σ - СВЯЗЬ**, например (рисунок 9).

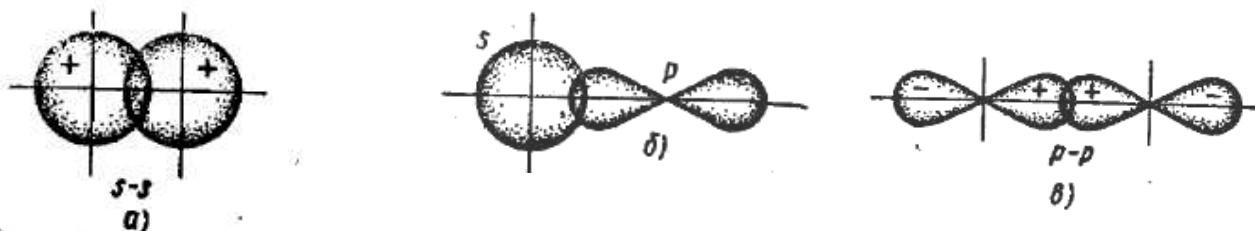


Рисунок 9 –Образование σ - связи.

Если перекрывание атомных орбиталей (электронных облаков) происходит по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов (т.е. вверху и внизу от этой линии), то образуется π - связь (рис. 10).



Рисунок 10 – Образование π -связи.

Для образования химической связи (σ - или π - связи) необходимо, чтобы волновые функции ψ в месте перекрывания имели одинаковый знак (или обе с +, или обе с минусом).

Отметим, что S-электронные облака образуют только σ - связи, а p- и d-электронные облака могут при перекрывании образовывать как σ -, так и π -связи.

Кратность или порядок связи - это есть число связей между двумя атомами в молекуле. Кратность связи может выражаться целыми и дробными числами: 1, 2, $1\frac{1}{3}$ и т.д. Молекул, в которых кратность связи больше единицы, много. Например, в молекуле N_2 содержится тройная связь, т.е. кратность связи равна трем, причем одна связь σ - типа и две другие связи π - типа: $N \equiv N$. С увеличением кратности связи, как правило, энергия связи увеличивается, а длина связи уменьшается.

Для объяснения образования химической связи применяются 2 метода:

- 1) метод валентных связей (ВС);
- 2) метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод ВС исходит из положения, что каждая пара атомов (два атома) в молекуле образуют между собой связь при помощи общих электронных пар.

1) Ковалентная связь образуется при помощи общих электронных пар, образованных из атомов, имеющих неспаренные электроны с противоположно направленными спинами.

2) Ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных облаков.

3) Ковалентная связь образуется в направлении максимального перекрывания электронных облаков (тогда образуется самая прочная связь).

Таким образом, химическая связь образуется по методу ВС за счет общей пары электронов и эта связь локализована (расположена) между двумя атомами, т.е. она двухэлектронная и двухцентровая. Поэтому метод ВС еще называется методом локализованных электронных пар (ЛЭП).

Ковалентная связь обладает свойствами насыщенности, направленности и поляризуемости. Разберем эти свойства.

Насыщаемость ковалентной связи – это есть число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом с другими атомами. Она определяется природой атома и его валентной структурой. Благодаря

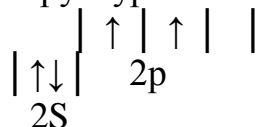
насыщаемости связи молекулы имеют определенный состав (H_2O , HCl , H_3N , H_2S и др.).

Разберем это свойство для некоторых атомов.

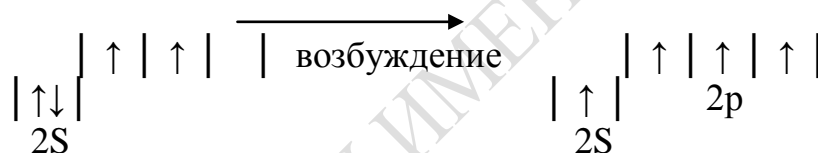
1) Возьмем атом водорода H , у которого на $1s$ -орбитали находится один неспаренный валентный электрон (\uparrow), за счет которого атом H может образовать одну ковалентную связь, т.е. ковалентность будет равна 1

($\text{H}-\text{H}$, $\text{H}-\text{Cl}$).

2) Возьмем атом углерода. Его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^2$, а электронно-структурная схема валентного уровня будет:

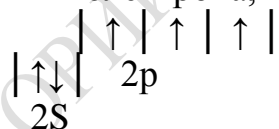


т.е. имеет 2 неспаренных электрона, за счет которых может образовать 2 ковалентные связи. Но для углерода (C) характерно образование четырех ковалентных связей. Поэтому атом « C » переходит в возбужденное состояние, т.е. один из двух $2s$ -электронов переходит на свободную орбиталь $2p$ -подуровня и тогда станет 4 неспаренных электрона, за счет которых атом C может образовать 4 ковалентные связи, т.е. ковалентность будет равна 4 (CH_4 , CO_2 и др.).

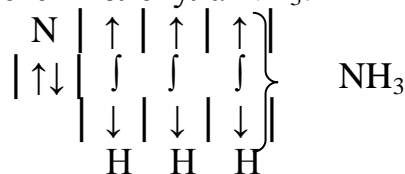


Таким образом, максимальная ковалентность атома углерода равна числу валентных орбиталей и равна 4.

3) Возьмем атом азота, у которого на 4 валентных орбиталях находятся 5 валентных электрона, три из которых неспаренные:



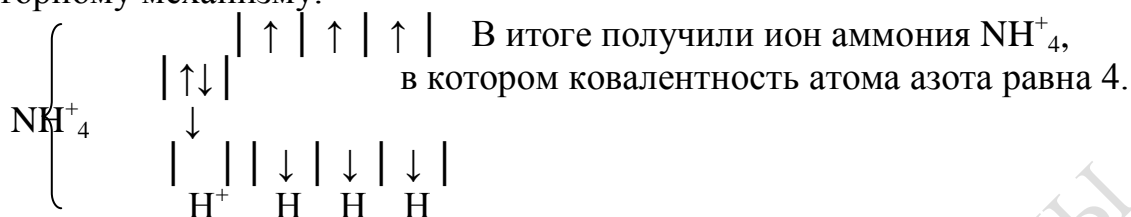
За счет трех неспаренных электронов атом N образует 3 ковалентные связи с тремя атомами водорода, у которых по одному неспаренному электрону, при этом образуется молекула NH_3 :



Кроме того у атома N осталась еще неподделенная электронная пара, поэтому за счет этой пары электронов азот может образовать с ионом H^+ еще одну (четвертую) ковалентную связь. При этом на образование этой связи атом азота отдаст два электрона (электронную пару), а ион водорода (\square^{H^+}) примет эту пару электронов на свою свободную валентную орбиталь. Такая ковалентная связь называется донорно-акцепторной связью, причем азот

будет называться донором электронной пары, а ион H^+ называется акцептором электронной пары.

Таким образом, атом N в итоге образовал 4 ковалентные связи: три из них за счет 3 неспаренных электронов и одну связь - по донорно-акцепторному механизму.



Таким образом, максимальная ковалентность атома азота равна числу его валентных орбиталей и равна 4.

Ковалентная связь обладает свойством направленности. Орбитали p- и d-типа направлены по координатным осям. В соответствии с направленностью атомных орбиталей происходит и их перекрывание при образовании ковалентной связи, поэтому и ковалентная связь обладает свойством направленности.

Пример 1. $\text{H} - \text{Cl}$ При образовании молекулы HCl образуется ковалентная связь при перекрывании s-электронного облака атома H и p-электронного облака атома хлора, образуется линейная молекула:

Пример 2. Рассмотрим молекулу H_2S . У атома серы два неспаренных p-электрона. В молекуле H_2S образуется две σ -связи за счет перекрывания p-орбиталей атома серы, на которых неспаренные электроны, с s-электронными облаками двух атомов H. Так как p-орбитали атома серы расположены под углом 90° относительно друг друга, то и валентный угол (это угол между двумя ковалентными связями) тоже должен быть равен 90° . Однако он равен 92° . Это можно объяснить отталкиванием одноименных зарядов δ^+ двух атомов H (т.к. связь S-H полярна), поэтому валентный угол увеличивается с 90° до 92° . Направленность ковалентной связи зависит также от типа гибридизации валентных орбиталей атома.

Лекция 8: Геометрия структур с ковалентным типом связи

1. Понятие о стереохимии.
2. Основные типы гибридизации: sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d^2 -.
3. Электронные и графические формулы молекул.

Сtereoхимия – это «химия в пространстве», она изучает пространственное строение молекул и его влияние на химические и физические свойства вещества. В ее основе лежат три фундаментальных понятия: хиральность, конфигурация и конформация. Stereoхимия начала

развиваться с открытия оптической активности органических соединений в растворах (Ж. Био), в настоящее время ее методы применимы ко всем без исключения молекулярным объектам: органическим, неорганическим, металлоорганическим. Одна из практических целей стереохимии – развитие всех видов стереохимического синтеза (Нобелевская химия 2001 года). Достижения стереохимии имеют большое значение, как для фундаментальных исследований, так и для разработки новых лекарств и материалов, и используются в промышленном синтезе многих лекарств и других биологически активных веществ. История стереохимии началась с проблемы симметрии и асимметрии в природе. Дж. Дальтон – в начале XIX в. говорил о возможных шарообразных, тетраэдрических, гексаэдрических формах. Необходимость учитывать пространственное строение впервые возникла в естествознании при изучении кристаллов. Были найдены пары, которые относились друг к другу, как предмет к своему зеркальному отображению; вещества, образующие такие кристаллы, стали называться энантиоморфами. Оказалось, что разные энантиоморфы отклоняют плоскость поляризации света в разные стороны.

В 1815 г. Ж.Б.Био открыл оптическую активность в растворах. Кристаллической структуры там не было, причину оптической активности следовало искать на другом уровне – молекулярном. Совокупность всех его наблюдений позволила Био вывести вполне определенное заключение: «оптическая деятельность органических соединений зависит только от их молекул и от индивидуальной конституции этих последних». Был найден подход к оптической изомерии, вскрывающей глубинные основы природы химического строения органических соединений. Вант-Гофф дал объяснение и геометрической изомерии. Рассмотрев строение малеиновой и фумаровой кислот, он схематически показал, что две их карбоксильные группы могут находиться с одной или с двух противоположных сторон относительно плоскости двойной связи между атомами углерода.

Проекционное изображение молекул на плоскости передают посредством стереохимических формул. Для условного изображения оптически активных соединений на плоскости используется удобный способ, предложенный Э.Г.Фишером. Проекционные формулы Фишера получают, проецируя на плоскость атомы, с которыми связан асимметрический атом углерода. Связи, выступающие из плоскости, изображаются сплошным, а связи, уходящие за плоскость, заштрихованным клином. Валентные связи, расположенные в плоскости, изображаются обычной чертой. При этом сам асимметрический атом, как правило, опускают, сохраняя лишь перекрещивающиеся линии связей и символы заместителей.

Одним из основных понятий стереохимии является хиральность. Слово "хиральный" произошло от греческого слова *χείρ*, означающего руку. Наши руки хиральны: правая рука является зеркальным отражением левой – на правую руку можно надеть правую перчатку, на левую руку правую перчатку не наденешь. Понятие о хиральности и хиральных объектах было введено как стереохимическое понятие. Согласно определению, любая геометрическая

фигура или группа точек называется хиральной, если ее отображение в идеальном плоском зеркале не может быть совмещенным с нею самою.

Конфигурация молекул – в стереохимии, пространственное расположение заместителей вокруг стериических центров молекулы (двойной связи, цикла или элемента хиральности).

Конформации молекул – различные пространственные формы молекул, возникающие при изменении относительно ориентации отдельных ее частей в результате внутреннего вращения атомов или групп атомов вокруг ординарных связей, изгиба связей и др. При этом стереохимическая конфигурация молекулы остается неизменной, а каждой конформации соответствует определенная энергия.

Конфигурационная стереоизомерия Геометрическая изомерия
Различают два вида пространственной изомерии: оптическую и геометрическую. Все оптические изомеры хиральны и характеризуются (R,S)- или относительной (D,L)- конфигурациями. Геометрические изомеры имеют одинаковое химическое строение (одинаковый порядок химической связи), различаясь по пространственному расположению атомов, по конфигурации. Это различие и создает разницу в физических (а также химических) свойствах. Геометрические изомеры, в отличие от конформеров, могут быть выделены в чистом виде и существуют как индивидуальные, устойчивые вещества. Для их взаимного превращения необходима обычно энергия порядка 125-170 кДж/моль (30-40 ккал/моль). Эту энергию можно сообщить нагреванием или облучением. Геометрические изомеры иначе называются цис-транс-, Z-E- либо син-анти-изомерами, в зависимости от того какие именно соединения мы рассматриваем, и какую номенклатуру в конкретном случае удобнее применять. Цис-транс-изомеры различаются между собой пространственной ориентацией атомов или групп атомов молекуле по отношению к некоторой плоскости, например, плоскости двойной связи или плоскости цикла.

Получение пространственных изомеров в индивидуальном виде крайне важно в стереохимии. Для того, чтобы заниматься какой-либо наукой, надо иметь соответствующие объекты; таковыми для стереохимии являются чистые пространственные изомеры. Только с их помощью можно исследовать свойства стереоизомеров, устанавливать закономерности. Чистые пространственные изомеры важны и для других целей.

Гибридизация – это процесс смешивания (сложения) различных по форме и энергии атомных орбиталей с образованием такого же количества новых, но уже одинаковых по форме и энергии гибридных орбиталей. Гибридная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую, поэтому степень ее перекрывания с орбиталью другого атома больше, а значит гибридная орбиталь образует более прочную связь по сравнению с негибридными орбиталями.

Существуют следующие типы гибридизации (рисунки 10-12):

sp – гибридизация орбиталей – это гибридизация (смешивание) одной S- и одной p-орбитали, при этом образуются две Sp – гибридные орбитали,

расположенные симметрично под углом 180° . Поэтому и связи, образуемые с участием этих орбиталей, тоже располагаются под углом 180° . Например, sp -гибридизация орбиталей наблюдается у атома бериллия в молекуле $BeCl_2$, поэтому эта молекула имеет линейную форму:



Рисунок 10 – sp -гибридизация орбиталей

1) sp^2 -гибридизация - это смешивание одной S -орбитали и двух p -орбиталей с образованием трех одинаковых sp^2 -гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° относительно друг друга:

Например, sp^2 -гибридизация валентных орбиталей атома бора в молекуле BCl_3 , поэтому эта молекула имеет форму треугольника:

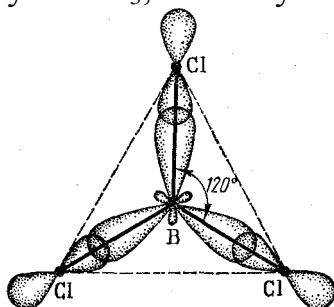


Рисунок 11 – sp^2 -гибридизация орбиталей

2) sp^3 -гибридизация - это смешивание одной S - и трех p - орбиталей с образованием четырех гибридных sp^3 -орбиталей, причем эти гибридные орбитали направлены к четырем вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$ (сто девять градусов двадцать восемь минут). Такая гибридизация наблюдается в молекулах CCl_4 , CH_4 и др.

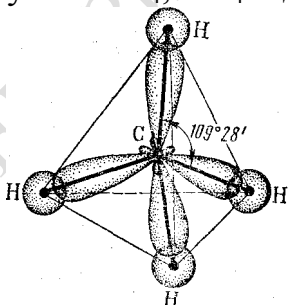


Рисунок 12 – sp^3 -гибридизация орбиталей

Если химическая связь образуется между атомами равных размеров и одинаковой электроотрицательностью, то образуется неполярная ковалентная связь ($H : H, : \ddot{F} : \ddot{F} :$). Если электроотрицательности атомов

различны, но не сильно отличаются друг от друга, то происходит смещение электронной плотности (общей электронной пары) к более электроотрицательному атому и образуется полярная ковалентная связь, например в HCl. $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$.

Полярность связи количественно выражается дипольным моментом $M = l \cdot b$, где M – дипольный момент связи, l – длина связи, b – абсолютная величина эффективного заряда атома. Дипольный момент выражается в единицах Дебая (Д) или в системе Си в Кл · м (кулон · метр). $M(HCl) = 1,08$ Д или $0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл · м. Чем больше значение M , тем связь более полярная. Дипольный момент связи зависит от разности электроотрицательностей двух атомов, образующих между собой связь.

Поляризуемость связи – это есть способность ковалентной связи поляризоваться (деформироваться) в результате действия на молекулу внешнего электрического поля (или при действии иона и полярной молекулы). При этом неполярная связь становится полярной, а полярная связь становится более полярной. Поляризуемость связи зависит от заряда атомов, образующих связь, от размера атомов и формы орбиталей.

Эффективный заряд атома – это заряд, который возникает на атомах при образовании химической связи между ними вследствие смещения электронной плотности (общей электронной пары) к атому более электроотрицательного элемента $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$. Согласно опытным данным эффективный (реальный) заряд на атоме водорода составляет $b^+ = +0,18$, а на атоме хлора составляет $b^- = -0,18$ заряда электрона, т.е. связь в молекуле HCl имеет на 18% ионный характер, а на 82% - ковалентный характер (т.е. в HCl ковалентная полярная связь). Чем больше разность электроотрицательностей двух связанных атомов, тем больше на них возникает эффективный заряд.

Каждый атом стремится завершить свой внешний электронный уровень, чтобы уменьшить потенциальную энергию. Поэтому ядро одного атома притягивает к себе электронную плотность другого атома и наоборот, происходит наложение электронных облаков двух соседних атомов.

Связь между атомами в молекуле водорода, которую мы рассматривали на предыдущем уроке, осуществляется за счет общей электронной пары. Такая связь называется ковалентной.

Ковалентная связь – это химическая связь образующая за счет обобществления электронов взаимодействующих атомов.

Используем построенные электронные формулы молекул простых веществ неметаллов

$\begin{array}{c} \bullet\bullet \quad \bullet\bullet \\ \bullet\bullet Cl \bullet\bullet Cl \bullet\bullet \end{array}$ - электронная формула молекулы хлора,

$\begin{array}{c} \bullet\bullet \quad \bullet\bullet \\ Cl - Cl \end{array}$ - структурная формула молекула хлора.

$\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \text{ N } \bullet\bullet \text{ N } \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \end{array}$ - электронная формула молекулы азота,

N N - структурная формула молекулы азота.

Чем выше ЭО одного элемента и чем ниже другого, тем более полярна химическая связь между ними.

Составление электронных формул молекул фтороводорода, хлороводорода и воды:

$\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{H } \bullet\bullet \text{ F } \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \end{array}$ - электронная формула молекулы фтороводорода,

$\text{H} > \text{F}$ - структурная формула молекулы фтороводорода.

$\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{H } \bullet\bullet \text{ Cl } \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \end{array}$ - электронная формула молекулы хлороводорода,

$\text{H} > \text{Cl}$ - структурная формула молекулы хлороводорода.

Ковалентная связь $\text{H}-\text{F}$ более полярна, чем связь $\text{H}-\text{Cl}$, так как F более ЭО.

Если молекула образована только двумя атомами, то полярность ковалентной связи одновременно указывает и на полярность всей молекулы. Но если в составе молекулы 3, 4 или большее число атомов различных элементов, то тогда ее полярность определяется взаимным расположением полярных связей.

$\begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \text{H } \bullet\bullet \text{ O } \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \\ \text{H} \end{array}$ - электронная формула молекулы воды,

$\begin{array}{c} \text{H} > \text{O} \\ \wedge \\ \text{H} \end{array}$ - структурная формула молекулы воды.

Лекция 9: Основы теории молекулярных орбиталей

1. Принципы описания химической связи по методу МО.
2. Энергетические диаграммы гомоядерных и гетероядерных молекул на примерах соединений элементов I и II периодов.
3. Порядок (кратность) связи.

До сих пор рассматривался метод валентных связей, по которому ковалентная связь образуется за счет общих электронных пар, которые связывают два атома (Н:Н, Н:Сl и др.), т.е. ковалентная связь двухэлектронная и двухцентровая.

Сейчас широко применяется другой метод, объясняющий образование химических связей – метод молекулярных орбиталей. Этот метод все закономерности распределения электронов в атоме формально переносит на молекулу. Только в атоме электроны распределялись по атомным орбиталям (S-, p-, d- и f-орбитали), тогда как в молекуле электроны распределяются по молекулярным орбиталям (они бывают σ – типа, π – типа и др.).

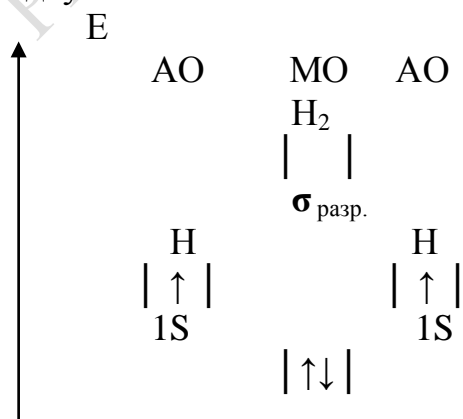
Молекулярные орбитали (МО) образуются (согласно метода молекулярных орбиталей) из атомных орбиталей путем сложения и вычитания атомных орбиталей. При сложении атомных орбиталей (АО) образуется связывающая МО, у которой энергия меньше, чем у исходных АО, т.е. связывающая МО образуется из АО с выделением энергии, а это энергетически выгодно.

При вычитании атомных орбиталей образуется разрыхляющая МО, у которой энергия больше, чем у исходных АО, т.е. она образуется с поглощением энергии, поэтому электроны, находящиеся на этой орбитали ослабляют (разрушают или разрыхляют) связь между атомами.

Отметим, что из n-ого количества атомных орбиталей образуется n-ое количество МО, причем половина из них (т.е. n/2) будут связывающие МО, а половина (n/2) будут разрыхляющие МО.

Образование МО из атомных орбиталей (АО) изображают в виде энергетической диаграммы, на которой по вертикали схематически откладывают значение энергии E системы.

Например, энергетическая диаграмма образования молекулы Н₂ из двух атомов Н.



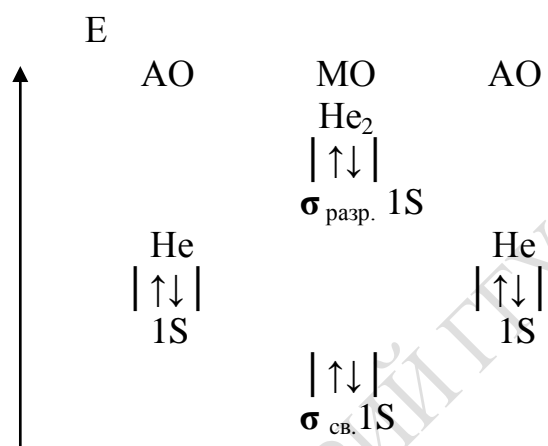
$\sigma_{\text{св.}}1S$

Здесь $\sigma_{\text{св.}}1S$ – это молекулярная связывающая орбиталь σ – типа, образованная при сложении $1S$ атомных орбиталей двух атомов H (ее энергия меньше, чем у исходных атомных $1S$ – орбиталей, поэтому она ниже).

$\sigma_{\text{разр.}}1S$ – это разрыхляющая МО σ – типа, образованная при вычитании $1S$ -атомных орбиталей двух атомов H (ее энергия больше, чем $1S$ -атомных орбиталей, поэтому она выше).

Таким образом, из двух АО двух атомов H образовались две МО. Оба электрона в молекуле H_2 заполняют связывающую МО ($|\uparrow\downarrow| \sigma_{\text{св.}}1S$). Порядок связи, т.е. число связей (или кратность связи) по методу молекулярных орбиталей равен числу связывающих электронов (которые находятся на связывающих МО) минус число разрыхляющих электронов (они находятся на разрыхляющих МО), деленное на два. Поэтому кратность связи в молекуле водорода $Kp(H_2) = (2-0)/2 = 1$, т.е. равна 1.

Энергетическая диаграмма образования молекулы He_2 :



$Kp(He_2) = (2-2)/2 = 0$, т.е. два связывающих электрона ($|\uparrow\downarrow| \sigma_{\text{св.}}1S$) и два разрыхляющих электрона ($|\uparrow\downarrow| \sigma_{\text{разр.}}1S$), поэтому кратность связи (число связей) равна 0, а значит молекула He_2 не образуется.

Для сравнения ММО и МВС рассмотрим молекулу азота, обсужденную ранее с позиций МВС. На рисунке 13 показаны энергетическая схема и заселенность орбиталей в молекуле азота. Заполненные полностью $1s$ -орбитали атомов азота практически не участвуют в образовании связей. Поэтому на два атома азота приходится всего 10 валентных электронов при $n = 2$ ($2s^2 2p^3$). $2s$ -Электроны полностью заселяют $\sigma 2s$ и $\sigma 2s^*$ -МО. Они не вносят вклада в образование связи, так как число электронов на СМО точно равно числу электронов на РМО. Шесть p -электронов размещаются на МО так: два электрона на $\sigma 2p$ -МО, а четыре на двух вырожденных $\pi 2p$ -МО.

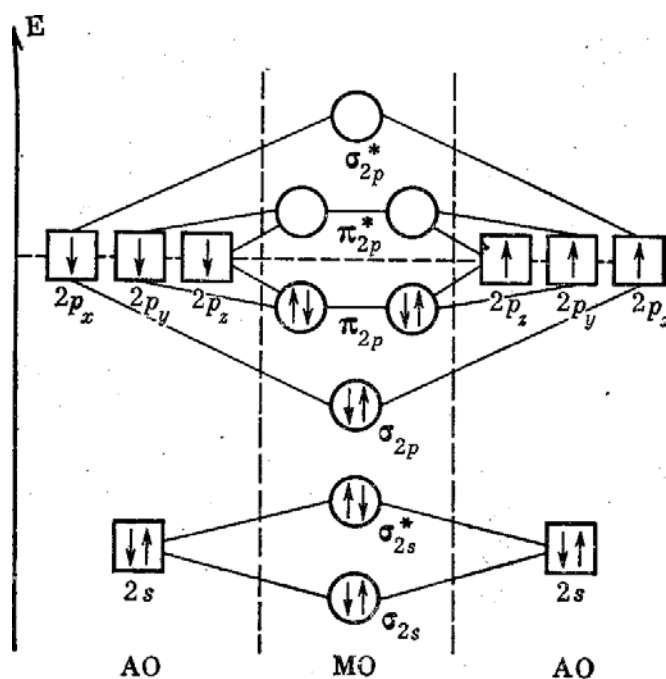


Рисунок 13 – Энергетическая схема и заселенность орбиталей в молекуле азота.

Следовательно, в молекуле азота имеются восемь связывающих на два разрыхляющих электрона, т. е. порядок связи равен трем. В действительности собственно валентных электронов у атома азота всего 3 ($2p^3$), так как $2s^2$, по существу, не участвуют в образовании химических связей. Поэтому можно считать, что в молекуле азота на СМО находятся 6 электронов, а на РМО нет ни одного. Этим и объясняется большая энергия диссоциации N_2 на атомы и диамагнетизм молекулы азота.

Из гетероатомных молекул на молекулу азота весьма похожа по химическому строению и свойствам окись углерода. Заселенность молекулярных орбиталей в СО точно такая же как и в молекуле азота. Разница заключается только в структуре АО: со стороны углерода участвуют в образовании МО четыре электрона, а кислорода — 6. Порядок связи равен трем, т. е. соответствует кратности связи в СО согласно МВС.

По сравнению с молекулой азота в молекуле кислорода имеется на 2 электрона больше. Энергетическая диаграмма и заселенность МО молекулы кислорода показаны на рисунке 14. Во-первых, порядок связи в O_2 равен двум. Во-вторых, на двух вырожденных π^*_{2p} -РМО находятся по одному неспаренному (согласно правилу Гунда) электрону. Они и являются «виновниками» парамагнетизма молекулы кислорода. Таким образом, в ММО парамагнетизм O_2 обоснован строго научно и нет необходимости в постулировании трехэлектронной связи, как это было в МВС. Молекулярный ион кислорода O_2^+ (диоксигенил-катион) по сравнению с молекулой кислорода имеет на один электрон меньше. Это значит, π^*_{2p} -РМО будет находиться всего один электрон (рисунок). Порядок связи в O_2^+ равен 2,5. И большая величина порядка связи и меньшее число электронов на РМО у O_2^+ приводят к тому, что он прочней молекулы кислорода. Энергия диссоциации

молекулы кислорода на атомы равна 497,4 кДж/моль (119 ккал/моль), а для O_2^+ она достигает значения 643,7 кДж/моль (154 ккал/г-ион). Диоксигенил-катиону изоэлектронна гетероатомная молекула окиси азота с энергией диссоциации на атомы 627 кДж/моль (150 ккал/моль). Следовательно, высокую прочность молекулы NO и ее парамагнетизм можно предсказать на основе ММО (рисунок). Это еще одно убедительное доказательство того, что такие молекулы, как O_2 , NO и др., в принципе нельзя, самое главное, не нужно пытаться интерпретировать с точки зрения МВС. Тогда отпадает необходимость прибегать к формальным представлениям о типах трехэлектронной связи.

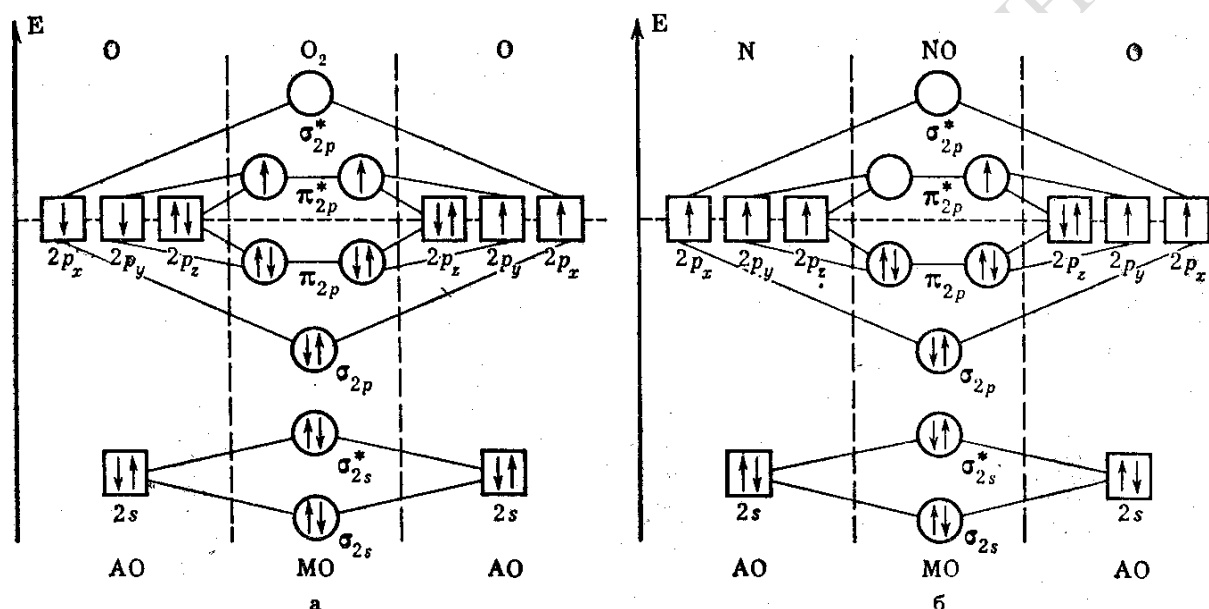


Рисунок 14 – Энергетическая диаграмма и заселенность орбиталей электронами в молекуле кислорода (а) и окиси азота (б)

Таким образом, в ММО отчетливо проявляется принцип изоэлектронности, согласно которому молекулы с одинаковым числом электронов обладают аналогичной картиной заселенности МО и, следовательно, имеют сходную электронную структуру и близкие физико-химические характеристики.

Таким образом, МВС и ММО — это квантовомеханические методы. Для них характерны следующие общие черты в подходе к описанию химической связи:

1. Оба метода являются приближенными.
2. Для данной молекулы они приводят к сходному результирующему распределению электронов.
3. В обоих методах наиболее существенно обобществление электронной плотности связывающих электронов между ядрами и концентрирование плотности электронного облака между ними. При этом необходимым условием служит перекрывание электронных облаков взаимодействующих атомов.
4. σ - и π -Связи отличаются друг от друга как по характеру перекрывания электронных облаков, так и по свойствам симметрии.

Эта общность методов наблюдается лишь для двухцентровых связей, так как МВС в отличие от ММО не может в принципе рассматривать многоцентровые связи. Каждый из обсуждаемых методов обладает своими преимуществами и недостатками. Метод МО — более общий и универсальный. Его представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра системы, прогрессивны и физически адекватны. Кроме того, ММО также объясняет стехиометрию и геометрию молекулы. Стехиометрия обусловлена квантовомеханическим характером электронных состояний, который проявляется не только в дискретности их энергий, но и в прерывности пространственного распределения электронного заряда. Геометрия же молекулы определяется не гибридизацией АО (как в МВС), а положением минимума на энергетической поверхности при изменении межатомных расстояний, углов и т. п.

Однако эти представления, а также основная идея ММО о делокализованных орбиталях непривычны обычному химическому мышлению о локализации химической связи, т. е. об одной, двух или трех парах электронов, связывающих только два атома и не участвующих в связывании других атомов той же молекулы. Кроме того, ММО трактует молекулу в целом, тогда как для химии более важны характеристики ее отдельных атомных сочетаний: валентных связей и фрагментов молекулы. В то же время ММО автоматически учитывает возбужденные состояния молекул, чего нельзя сказать относительно МВС.

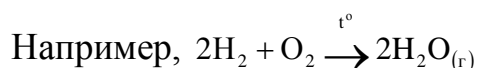
В настоящее время надо полагать, что обсуждаемые методы (МВС и ММО) не исключают один другого, а взаимно дополняют. Основные идеи ММО были высказаны почти одновременно с концепциями МВС в 20-х годах нашего века. Однако долгое время ММО находился в забвении только потому, что он далек от языка химических структурных формул. Между тем успешное решение практических задач химии по синтезу новых веществ с заданными свойствами целиком и полностью основывается на сведениях о строении искомым веществ. Поэтому и поныне теоретической основой химической практики остается МВС, наглядным выражением которого являются химическое и кристаллохимическое строение веществ. В целом и МВС и ММО — квантовохимическое обоснование и дальнейшее развитие теории химического строения А. М. Бутлерова.

Лекция 10: Скорость химической реакции

1. Факторы, влияющие на скорость химической реакции и их характеристика.
2. Закон действующих масс (ЗДМ) как основной закон химической кинетики.
3. Влияние на константу скорости реакции природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

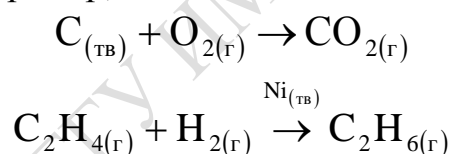
Реакции бывают гомогенные и гетерогенные.

Гомогенная реакция – это реакция, протекающая в пределах одной фазы. Примером гомогенной реакции является любая реакция, протекающая в растворе (например, реакция нейтрализации между кислотой и щелочью) и когда все компоненты находятся в газообразном состоянии.



Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы и ее скорость зависит от объема системы.

Гетерогенная реакция – это реакция, протекающая на поверхности раздела фаз, то есть когда реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях или же любая реакция, протекающая на поверхности твердого катализатора. Например,



Скорость гетерогенной реакции зависит от площади поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется число актов химического взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема системы (это для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (это для гетерогенных реакций):

$$v_{\text{гом.}} = \pm \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t} \quad \text{и} \quad v_{\text{гетер.}} = \pm \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t},$$

где Δv - изменение числа молей исходного вещества или продукта реакции за время Δt ;

V – объем гомогенной системы;

S – площадь поверхности раздела фаз для гетерогенной системы.

В случае гомогенной реакции $\frac{\Delta v}{V} = \Delta c$, поэтому $v_{\text{гом.}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$, то есть скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации (Δc) исходного вещества или продукта реакции в единицу времени (Δt).

Есть средняя и мгновенная скорости реакции.

Средняя скорость реакции, равная $v_{\text{средняя}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$, это

скорость реакции за данный промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ и ее значение зависит от промежутка времени Δt . Чем меньше значение Δt , тем точнее определена средняя скорость.

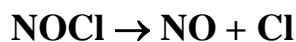
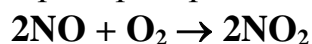
Мгновенная или истинная скорость реакции – это скорость реакции в данный момент времени, когда Δt стремится к нулю, то есть:

$$v_{\text{мгновенная}} = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{или} \quad v_{\text{мгновенная}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Химические реакции по сложности делятся на простые и сложные.

Простые реакции – это реакции, протекающие в одну стадию. Они еще называются одностадийными, элементарными или изолированными реакциями. Уравнение этой стадии совпадает с уравнением реакции в целом.

Примеры простых реакций:



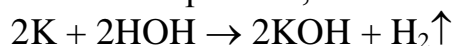
Но простых реакций очень мало. Большинство химических реакций являются сложными.

Сложные реакции – это реакции, протекающие в две и более стадий, то есть они состоят из двух и большего числа простых реакций, которые связаны между собой. Таких реакций большинство. К сложным реакциям относятся параллельные, последовательные, сопряженные и другие реакции.

Скорость химических реакций зависит от многих факторов.

Скорость реакции зависит:

1) от природы реагирующих веществ. Например, металлический калий с водой реагирует с большей скоростью, чем металлический натрий:



2) от концентрации реагирующих веществ. С повышением концентрации веществ скорость реакции увеличивается (см. ниже);

3) от давления (для реакций с участием газообразных веществ). С повышением давления в системе путем сжатия газов концентрация газообразных веществ увеличивается, а значит скорость реакции тоже увеличивается.

4) от температуры. Для большинства реакций при увеличении температуры скорость реакции увеличивается (см. ниже);

5) от присутствия катализатора. Положительные катализаторы увеличивают скорость реакции;

6) от степени измельчения (степени дисперсности) твердых веществ. С увеличением степени измельчения твердого вещества скорость реакции увеличивается. Например, порошок мела (CaCO_3) реагирует с соляной кислотой с более высокой скоростью, чем кусочек мела по реакции:



7) от природы растворителя, в котором проводится данная реакция (если реакция протекает в растворе);

8) от интенсивности света (для фотохимических реакций, идущих под действием света);

9) от формы и размера сосуда, в котором проводится реакция (для цепных реакций).

Скорость реакции возрастает с увеличением числа столкновений реагирующих веществ в единицу времени и в единице объема системы, в которой проводится реакция. Поэтому, чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше число таких столкновений, а, следовательно, больше будет скорость реакции. Таким образом, с повышением концентрации реагирующих веществ (c , моль/л) скорость реакции (v) будет увеличиваться (рисунок 15).

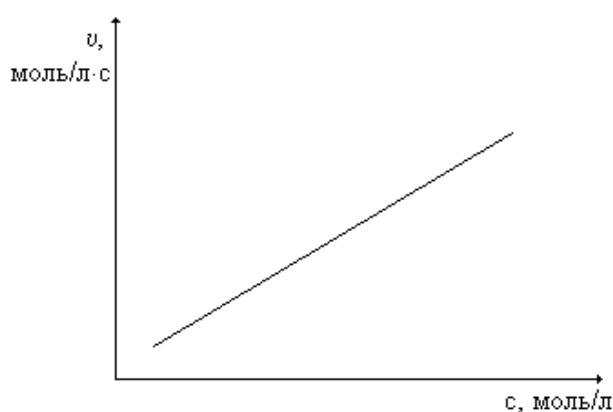


Рисунок 15 – Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Закон, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих (то есть исходных) веществ, называется *законом действующих масс* (установлен в 1867 г.), который формулируется так:

При постоянной температуре скорость гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (причем концентрации берутся в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции).

Например, для гомогенной реакции:



закон действующих масс (то есть выражение скорости реакции) имеет вид:

$$v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \quad \text{или} \quad v = K \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \quad \text{где}$$

v - скорость гомогенной реакции,

c_A и c_B – концентрации веществ А и В (моль/л),

k – коэффициент пропорциональности, он называется константой скорости реакции, которая характеризует реакционную способность реагирующих веществ.

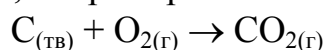
Из уравнения $v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m$ следует, что если $C_A = C_B = 1$ моль/л, то $k = v$, то есть константа скорости реакции (k) численно равна скорости реакции (v), когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Величина константы скорости k *зависит*:

- 1) от природы реагирующих веществ;
- 2) от температуры (с повышением температуры значение k увеличивается);
- 3) от присутствия катализатора.

Величина константы скорости k *не зависит* от концентрации реагирующих веществ.

Для гетерогенной реакции, например:



выражение скорости реакции будет иметь вид:

$$v = k \cdot c_{O_2}$$

При этом концентрация твердого углерода будет практически постоянной величиной, поэтому на скорость реакции влиять не будет и поэтому в выражение скорости реакции не входит.

При повышении температуры скорость большинства реакций увеличивается. Зависимость скорости реакции от температуры можно изобразить на графике (рисунок 16):

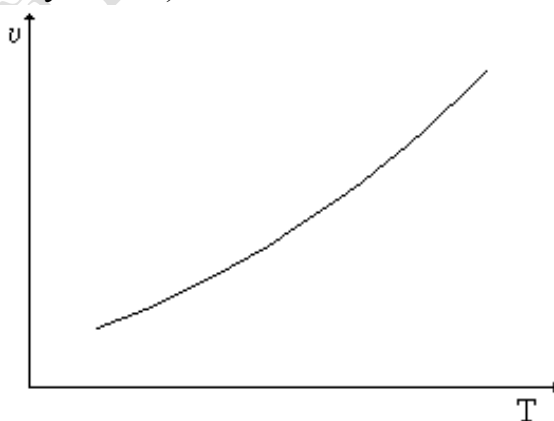


Рисунок 16 Зависимость скорости химической реакции от температуры

Однако некоторые реакции с увеличением температуры замедляются, например, реакции с участием ферментов. При повышении температуры фермент уменьшает свою каталитическую активность, поэтому скорость реакции тоже уменьшается.

Зависимость скорости реакции от температуры можно выразить с помощью приближенного **правила Вант-Гоффа** (1884 г.), которое гласит:

При повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза, то есть:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \gamma,$$

где v_t – скорость реакции при температуре t ;

v_{t+10} – скорость реакции при температуре $t + 10$, то есть на 10° больше;

γ – температурный коэффициент скорости реакции (он показывает во сколько раз возрастает скорость реакции (или константа скорости) при повышении температуры на 10°.

Если температура повысилась не на 10°, а изменилась с t_1 до t_2 , то правило Вант-Гоффа записывается так:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^n, \text{ где } n = \frac{t_2 - t_1}{10}$$

Отсюда:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа – приближенное правило. Точную зависимость константы скорости реакции (k) от температуры (T) выражает **уравнение Аррениуса** (1889 г.):

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

где A – постоянная величина для данной реакции;

e – основание натурального логарифма;

R – 8,314 Дж/моль·К – газовая постоянная;

E – энергия активации реакции.

Уравнение Аррениуса можно записать в логарифмической форме:

$$\ln k = \frac{a}{T} + b, \text{ где } a = -\frac{E}{R}, \text{ а } b = \ln A$$

Из уравнения Аррениуса следует, что с увеличением температуры (T) значение константы скорости (k) увеличивается. И, наоборот, чем больше энергия активации реакции (E), то есть, чем выше энергетический барьер, тем меньше значение k .

В 1889 г. Аррениус создал теорию активных (эффективных) столкновений (соударений). По этой теории к химическому взаимодействию будут приводить лишь столкновения активных частиц, то есть частиц (молекул, ионов и др.), которые в момент столкновения друг с другом обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией всех исходных частиц реагирующих веществ. Этот избыток энергии активных частиц (по сравнению со средней энергией всех частиц) называется энергией активации, которая входила в уравнение Аррениуса.

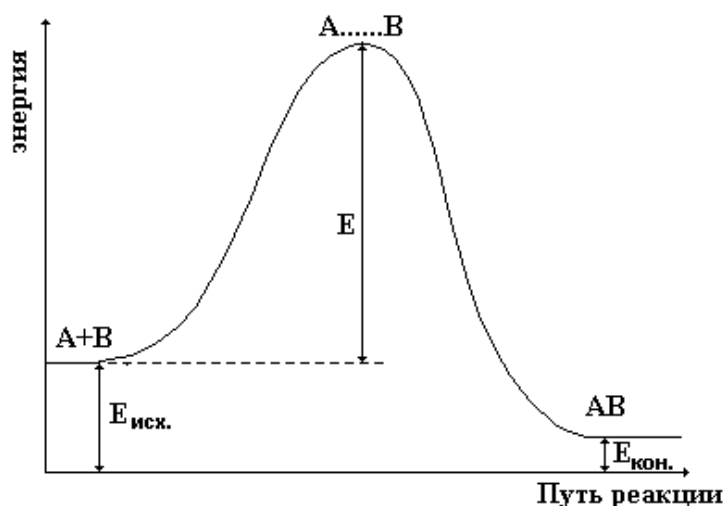


Рисунок 17– Энергетическая диаграмма

На рисунке на оси ординат отложена потенциальная энергия системы, а по оси абсцисс отложен путь реакции, то есть превращение исходных веществ А и В в продукты реакции АВ.

$E_{\text{исх.}}$ – средняя энергия всех исходных частиц А и В;

$E_{\text{кон.}}$ – средняя энергия частиц АВ, то есть продукта реакции;

E – энергия активации реакции.

Из рисунка видно, что превращение исходных веществ А и В в продукт реакции АВ протекает через энергетический барьер. Только те молекулы А и В могут перейти в продукт АВ, которые в состоянии преодолеть этот энергетический барьер, то есть обладают избытком энергии, равной или большей, чем энергия активации.

Таким образом, энергия активации (E) – это энергетический барьер, который отделяет исходные вещества А и В от продукта реакции АВ.

Чем больше энергия активации (E) реакции, то есть больше высота энергетического барьера, тем меньше скорость реакции и константа скорости реакции (это следует и из уравнения Аррениуса).

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина как раз и показывает влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Энергия активации молекулярных реакций ($\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ и др.) обычно велика. Поэтому скорость таких реакций при низких температурах, как правило, мала и для протекания таких реакций требуется нагревание, иногда очень сильное нагревание. В то же время энергия активации ионных реакций (с участием ионов, например, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$) и радикальных реакций (с участием радикалов) обычно невелика и такие реакции протекают очень быстро, то есть скорости этих реакций большие.

Лекция 11: Химическое равновесие

1. Обратимые и необратимые химические реакции.
2. Состояние химического равновесия..
3. Влияние изменения концентрации, давления и температуры на положение химического равновесия.

Все химические реакции делятся на необратимые и обратимые.

Необратимые химические реакции – это реакции, которые протекают в одном направлении (\rightarrow) и протекают до конца, то есть до полного израсходования одного из исходных реагирующих веществ.



Эта реакция протекает или до полного израсходования цинка (Zn), или до полного израсходования соляной кислоты (HCl).

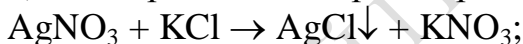
Обратимые химические реакции – это реакции, которые одновременно протекают и в прямом, и в обратном направлениях (\leftrightarrow). Обратимые реакции протекают не до конца и ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Обратимая реакция заканчивается установлением химического равновесия.

Примеры обратимых реакций:

- а) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow^t 2\text{NH}_3$ (синтез аммиака)
- б) $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ (ионизация кислоты)
- в) $\text{KCN} + \text{HON} \leftrightarrow \text{KOH} + \text{HCN}$ (гидролиз соли)

Признаки необратимости химической реакции:

- 1) Образование нерастворимого осадка:



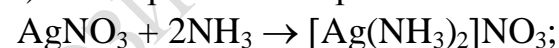
- 2) Выделение газа:



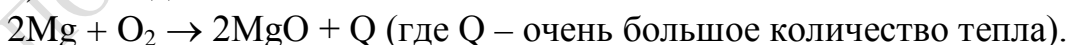
- 3) Образование слабого электролита (H_2O и др.):



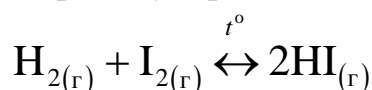
- 4) Образование прочных комплексов:



- 5) Выделение большого количества тепла:



Рассмотрим гомогенную обратимую реакцию:



На рисунке 19 показано изменение скорости прямой реакции и обратной реакции с течением времени обратимой реакции.

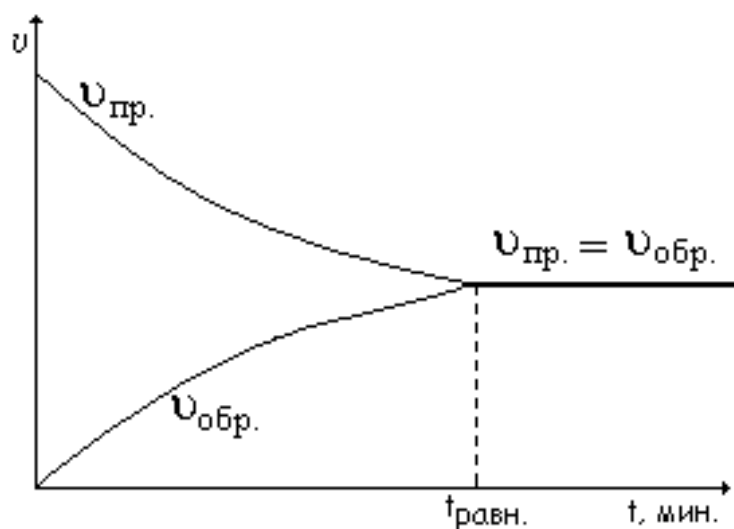


Рисунок 19 – изменение скорости прямой реакции и обратной реакции с течением времени обратимой реакции

В начальный момент времени при смешении в сосуде исходных веществ (H_2 и I_2) скорость прямой реакции определяется начальными концентрациями этих веществ и будет большой, а скорость обратной реакции ($v_{обр.}$) равна нулю, так как концентрация продукта реакции HI в начальный момент времени равна нулю. По мере протекания прямой реакции исходные вещества H_2 и I_2 расходуются и поэтому их концентрации уменьшаются, в результате этого уменьшается и скорость прямой реакции ($v_{пр.}$). По мере протекания прямой реакции в сосуде образуется продукт реакции HI , концентрация которого с течением времени увеличивается, поэтому и скорость обратной реакции ($v_{обр.}$) тоже увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными (в момент времени $t_{равн.}$), наступает (устанавливается) химическое равновесие между водородом H_2 , йодом I_2 и HI , то есть число образуемых и распавшихся молекул HI в единицу времени становятся одинаковыми, поэтому концентрации H_2 , I_2 и HI с течением времени не изменяются, то есть постоянны во времени.

По закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций выражаются следующим образом:

$$v_{пр.} = k_{пр.} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2},$$

$$v_{обр.} = k_{обр.} \cdot c_{HI}^2$$

При наступлении химического равновесия $v_{пр.} = v_{обр.}$, откуда получаем

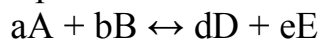
$$k_{пр.} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} = k_{обр.} \cdot c_{HI}^2 \quad \text{или}$$

$$\frac{k_{пр.}}{k_{обр.}} = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}}$$

Так как константы скорости $k_{\text{пр.}}$ и $k_{\text{обр.}}$ при данной температуре постоянны, то и их отношение $k_{\text{пр.}}/k_{\text{обр.}}$ тоже будет постоянной величиной и называется константой химического равновесия данной реакции (обозначается большой буквой K).

$$\text{Таким образом, } K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Для гомогенной обратимой реакции в общем виде:



константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{c_{\text{D}}^d \cdot c_{\text{E}}^e}{c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b} \quad \text{или}$$

$$K = \frac{[\text{D}]^d \cdot [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

закон химического равновесия или закон действующих масс для обратимой реакции.

Таким образом, константа химического равновесия обратимой реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ (при этом концентрации веществ берутся в степенях, равных коэффициентам в уравнении обратимой реакции).

Константа равновесия (K) характеризует степень протекания прямой и обратной реакций, показывает, куда смещено химическое равновесие (влево или вправо) и характеризует выход продуктов реакции. Если K намного больше единицы (например, 10^3), то равновесие смещено вправо (\rightarrow) и выход продуктов реакции (веществ D и E) будет большим. И, наоборот, если константа равновесия намного меньше единицы (например, 10^{-3}), то равновесие смещено влево в сторону исходных веществ (\leftarrow), поэтому выход продуктов реакции будет мал.

Константа равновесия (K) зависит:

- 1) от природы реагирующих веществ;
- 2) от температуры.

Константа равновесия (K) не зависит:

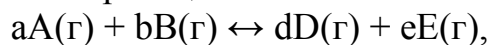
- 1) от концентрации веществ;
- 2) от присутствия катализатора.

Константы равновесия можно выражать через концентрации (обозначается K_c), через давления (обозначается K_p) и через активности (обозначается K_a).

Если обратимая реакция протекает в растворе, то константу равновесия этой реакции выражаем через равновесные концентрации веществ, то есть

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

Если протекает обратимая реакция:



причем все вещества (A, B, D и E) находятся в газообразном состоянии, то константу равновесия можно выразить через парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

где p_D , p_E , p_A и p_B – равновесные парциальные давления газообразных веществ D, E, A и B соответственно.

Для неидеальных газов (когда парциальные давления газов велики) и растворов высоких концентраций (когда концентрации "с" веществ большие) константу равновесия обратимых реакций выражают через активные концентрации веществ:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

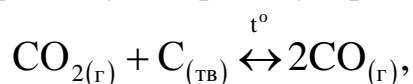
где a – активность или активная концентрация вещества, которая равна:

$$a = f \cdot c, \text{ где}$$

c – истинная концентрация вещества,

f – коэффициент активности.

Если рассмотрим гетерогенную обратимую реакцию, например:

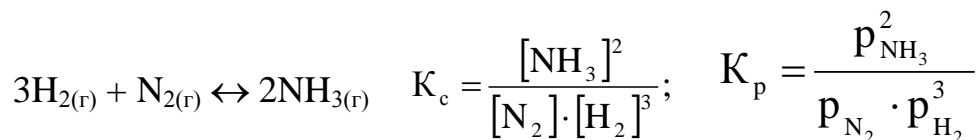


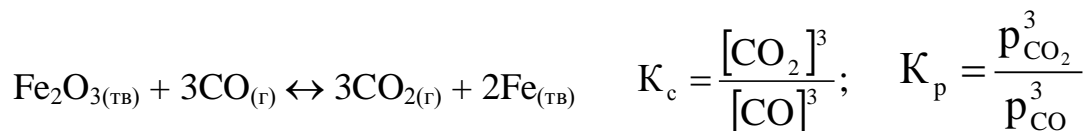
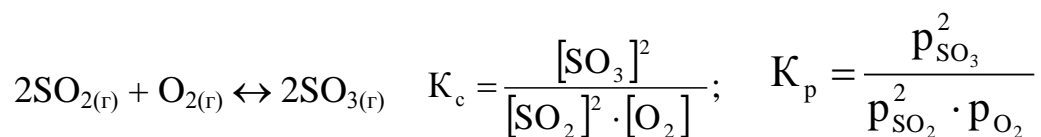
то константа равновесия будет в этом случае равна:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Концентрация твердого углерода $C_{(\text{тв})}$ будет практически постоянной величиной и поэтому не входит в выражение константы равновесия.

Примеры:





По численному значению константы равновесия реакции можно сказать, куда сдвинуто равновесие обратимой реакции, то есть указать преобладающее (преимущественное) направление реакции (в прямом или обратном направлениях).

О направлении реакции можно сказать и по изменению энергии Гиббса ΔG° . Поэтому ΔG° и константа равновесия связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

где – ΔG° - стандартное изменение энергии Гиббса реакции;

T – абсолютная температура в градусах Кельвина;

R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К).

Из уравнения следует, что если $\Delta G < 0$ (то есть имеет отрицательное значение), то $K_p > 1$ и это означает, что реакция протекает преимущественно в прямом направлении (\rightarrow). Если же $\Delta G > 0$, то $K_p < 1$ и в этом случае реакция преимущественно протекает в обратном направлении (\leftarrow).

Состояние химического равновесия при данных неизменных внешних условиях сохраняется длительное время. При изменении внешних условий (изменение температуры, давления или концентрации реагирующих веществ) состояние химического равновесия нарушается и происходит смещение химического равновесия или вправо (\rightarrow), то есть в сторону прямой реакции; или влево (\leftarrow), то есть в сторону исходных веществ.

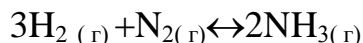
Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется принципу Ле-Шателье, который гласит:

если изменить внешние условия (изменить температуру, давление или концентрации веществ, то химическое равновесие обратимой реакции смещается в том направлении, чтобы уменьшить внешнее воздействие.

1) при повышении температуры (нагревании) равновесие обратимой реакции смещается в сторону эндотермической реакции; при понижении температуры (охлаждении) равновесие обратимой реакции смещается в сторону экзотермической реакции. Например, при нагревании равновесие обратимой реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + Q$ смещается влево (\leftarrow), а при охлаждении – вправо (\rightarrow).

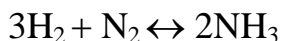
2) при повышении давления равновесие обратимой реакции смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, а при

уменьшении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ. Например, при повышении давления равновесие обратимой реакции:



смещается вправо (\rightarrow), а при понижении давления – влево (\leftarrow).

3) при увеличении концентрации какого-либо вещества (путем его добавления) равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество реагирует, то есть расходуется. При уменьшении концентрации какого-либо вещества равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество образуется. Например, для обратимой реакции:



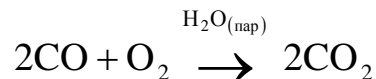
увеличение концентрации исходных веществ (H_2 или N_2) будет смещать равновесие вправо (\rightarrow), а при уменьшении концентрации этих веществ – влево (\leftarrow). При увеличении концентрации продукта реакции (NH_3) равновесие смещается влево (\leftarrow), а при уменьшении концентрации NH_3 – вправо (\rightarrow).

Для изменения скорости реакций используют катализаторы.

Катализатор – это вещество, которое изменяет (увеличивает или уменьшает) скорость реакции, участвуя в ней, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве.

Катализатор считается *положительным*, если он увеличивает скорость реакции, и *отрицательным*, если катализатор уменьшает скорость реакции. В качестве катализатора могут быть металлы, оксиды, основания, кислоты, соли, стенки реакционного сосуда и т.д.

В случае гомогенного катализа реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу (газ или раствор), при этом катализатор равномерно распределен в реакционном объеме. Например, пары воды (катализатор) ускоряют реакцию окисления CO :



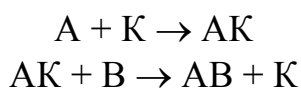
В случае гетерогенного катализа катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях.

Например, $\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)} \xrightarrow{\text{Ni}_{(\text{тв})}} \text{C}_2\text{H}_{6(g)}$. В этом случае реакция протекает на поверхности твердого катализатора (никеля).

Рассмотрим реакцию $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ (без катализатора).

В присутствии катализатора (К) реакция идет по другому: в этом случае катализатор сначала реагирует с исходным веществом А (или с веществом В), образуя с ним промежуточное реакционноспособное соединение АК, которое, взаимодействуя с другим исходным веществом В,

образует продукт реакции АВ, выделяя при этом катализатор в прежнем виде:



Складывая эти два уравнения, получаем $A + B \rightarrow AB$, то есть катализатор выделяется в свободном виде и в неизменном количестве.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он уменьшает энергию активации реакции. Так как энергия активации понижается, то некоторые неактивные молекулы, энергия которых была недостаточна для химического взаимодействия, теперь становятся активными, поэтому скорость реакции увеличивается.

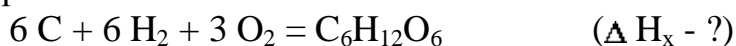
Следует отметить, что катализатор не смещает химическое равновесие обратимой реакции, так как в одинаковой степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакций, поэтому состояние химического равновесия не нарушается и выход продуктов реакции не изменяется. Катализатор лишь ускоряет наступление химического равновесия.

Лекция 12: Факторы, определяющие направление протекания химических реакций

1. Изменение энтальпии в системах в ходе химических превращений.
2. Изменение энтропии в системах в ходе фазовых превращений и химических процессов.
3. Понятие о свободной энергии Гиббса.

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Термин предложил в 1851 г. англ. Уильям Томсон (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907), когда сформулировал второе начало. Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822-1888) – нем., называл новую науку "механической теорией тепла". В отличие от других разделов физической химии (строение вещества и химическая кинетика), химическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества. Такое описание требует значительно меньше исходных данных.

Пример: энтальпию образования глюкозы нельзя определить прямым экспериментом:

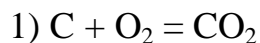


такая реакция невозможна

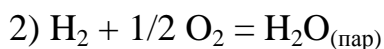


реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами.

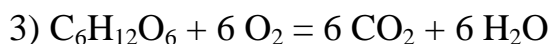
Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:



$$H_1 = -394 \text{ кДж}$$



$$H_2 = -242 \text{ кДж}$$



$$H_3 = -2816 \text{ кДж}$$

Складываем уравнения, "разворачивая" третье, тогда

$$H_x = 6 H_1 + 6 H_2 - H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000 \text{ кДж/моль}$$

При решении не использованы никакие данные по строению глюкозы; не рассматривался также механизм ее горения.

Конкретный объект термодинамического исследования называют термодинамической системой или просто системой, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями. Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов.

Для того, чтобы систему можно было описать термодинамически, она должна состоять из большого числа частиц – соответствовать законам статистики. Если в системе есть реальные поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз. Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход. Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. По уровням взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы принято делить на:

– открытые – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты);

– закрытые – обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики;

– изолированные – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем (приближение – реакция в термостате).

Свойства системы разделяют на экстенсивные (суммирующиеся) – например, общий объем, масса, и интенсивные (выравнивающиеся) – давление, температура, концентрация и т.п. Совокупность свойств системы определяет ее состояние. Многие свойства взаимосвязаны, поэтому для гомогенной однокомпонентной системы с известным количеством вещества n достаточно выбрать для характеристики состояния *два из трех* свойств: температуру T , давление p и объем V . Связывающее свойства уравнение называют уравнением состояния, для идеального газа это: $pV = nRT$. Наиболее важны для расчетов – функции состояния – такие термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода между состояниями. Процесс в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность равновесных состояний системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному. Термодинамика позволяет полностью решить поставленную задачу, если исследуемый процесс в целом описывается совокупностью равновесных стадий. Например, работа реактивного двигателя – это последовательность почти равновесных процессов в каждом малом сечении двигателя (быстрые реакции быстро устанавливают равновесие). В расчетах используют численные данные (табличные) о термодинамических свойствах веществ. Даже небольшие наборы таких данных позволяют рассчитывать множество различных процессов. Для расчета равновесного состава не требуется записывать уравнения возможных химических реакций, достаточно учесть все вещества, которые могут в принципе составлять равновесную смесь. Таким образом, химическая термодинамика не дает чисто расчетного (неэмпирического) ответа на вопрос "почему?" и тем более "как?"; она решает задачи по принципу "если ..., то ...".

2. Изменение энтальпии в химических реакциях.

В большинстве курсов химической термодинамики рассматривается три закона. Однако для строгого определения термического равновесия в 1931 г. англ. Р.Фаулер сформулировал закон, который называют **нулевым**: *Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.*

Первый закон термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки: *Энергия не создается и не уничтожается. Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*

Энергетический эффект химической реакции может проявляться как чисто тепловой, связанный с изменением внутренней энергии системы,

например реакция нейтрализации в разбавленном растворе: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 57 \text{ кДж}$

Для этого случая можно записать, что весь тепловой эффект Q при постоянном объеме равен изменению внутренней энергии

$$U: Q_v = U$$

Однако если смешать в пробирке водные растворы карбоната натрия и соляной кислоты и быстро закрыть пробирку пробкой, то через некоторое время система совершит механическую работу, "выстрелив" пробкой. При этом температура растворов после реакции практически не изменяется. Работа совершается, когда повышенное давление в закрытой пробирке уравнивается с атмосферным после вылетания пробки. Таким образом, можно описать работу, как работу расширения газа, совершенную при постоянном давлении (*изобарный* процесс): $p V$

В общем случае, работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения: $Q_p = U + p V$

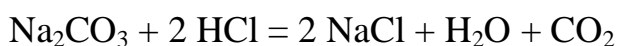
Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать *функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе*. Эта функция называется энтальпия (от греч. "энтальпо" – нагреваю):

$$Q_p = H = U + p V$$

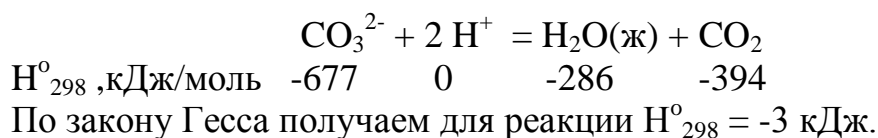
Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса*.

Существуют обширные таблицы, содержащие данные по стандартным энтальпиям образования веществ H_{298}° . Индексы означают, что для химических соединений приведены энтальпии образования 1 моль их из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации (кроме белого фосфора – не самой устойчивой, а самой воспроизводимой формы фосфора) при 1 атм ($1,01325 \cdot 10^5$ Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). Если речь идет об ионах в растворе, то стандартной является концентрация 1 М (1 моль/л). В принципе, можно попытаться вычислить абсолютные значения энтальпий для химии (тепловой эффект образования 1 моль соединения из бесконечно удаленных атомов, взятых при 0°K) или для физики (исходя из элементарных частиц, взятых при 0°K), но для реальных расчетов общепринятый произвольный уровень отсчета вполне удобен. Знак энтальпии определяется "с точки зрения" самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

Вернемся теперь к реакции раствора соды с раствором соляной кислоты:



Для такой записи мы скорее всего не найдем нужных табличных данных – есть значения H_{298}° для твердых солей и газообразного хлороводорода, а наша реакция происходила при сливании двух растворов. Чтобы произвести правильный расчет, нужно определить, что на самом деле реагирует:



3. Изменение энтропии в химических реакциях.

Вполне очевидно, что реакции с суммарным уменьшением энтальпии (экзотермические) могут идти самопроизвольно, как катящийся с горы камень. Однако хорошо известно, что самопроизвольно идут также некоторые реакции, сопровождающиеся увеличением энтальпии и охлаждением реактора (эндотермические).

Для характеристики эндотермических процессов и определения условий их самопроизвольного осуществления была введена новая функция состояния – энтропия (от греч. "эн" – "в", "внутри" и "тропе" – "поворот", "превращение"). Изменение энтропии равно (по определению) минимальной теплоте, подводимой к системе в обратимом (все промежуточные состояния равновесны) изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру процесса:

$$S = Q_{\text{мин.}}/T$$

На данном этапе изучения термодинамики следует принять как постулат, что *существует некоторое экстенсивное свойство системы S, называемое энтропией, изменение которого так связано с процессами в системе:*

В самопроизвольном процессе $S > Q_{\text{мин.}}/T$

В равновесном процессе $S = Q_{\text{мин.}}/T$

В несамопроизвольном процессе $S < Q_{\text{мин.}}/T$

Для изолированной системы, где $dQ = 0$, получим:

В самопроизвольном процессе $S > 0$

В равновесном процессе $S = 0$

В несамопроизвольном процессе $S < 0$

В общем случае энтропия изолированной системы или увеличивается, или остается постоянной:

Понятие энтропии возникло из полученных ранее формулировок второго закона (начала) термодинамики. Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы. Второе начало по У.Томсону (1851): "в природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара". По Р.Клаузиусу (1850): "теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплему" или: "невозможно сконструировать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только переносить теплоту с более холодного тела на более теплое".

Самая ранняя формулировка второго начала термодинамики появилась раньше первого начала, на основании работы фр. С.Карно (1824) и ее математической интерпретации фр. Э.Клапейроном (1834) как КПД идеальной тепловой машины:

$$\text{КПД} = (T_1 - T_2)/T_1$$

Карно и Клапейрон сформулировали закон сохранения *теплорода* – невесомой неуничтожимой жидкости, содержание которой определяет температуру тела. Теория теплорода господствовала в термодинамике до середины XIX века, при этом законы и соотношения, выведенные на основе представлений о теплороде, оказались действительными и в рамках молекулярно-кинетической теории теплоты. В 1911 г. Макс Планк предложил следующий постулат: *энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*. Этот постулат может быть объяснен статистической термодинамикой, согласно которой энтропия есть мера беспорядочности системы на микроуровне: $S = k_B \ln W$ "уравнение Больцмана", выведено М.Планком в 1900 г. W – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы. $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана. В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики: *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности*.

Следует всегда помнить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба. Второй закон, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света. Введение энтропии дало возможность установить критерии, позволяющие определить направление и глубину протекания любого химического процесса (для большого числа частиц в равновесии). Макроскопические системы достигают равновесия, когда изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей:

При постоянном объеме и температуре:

$U_v = T S_v$ или $(U-TS) F = 0$ энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал

При постоянном давлении и температуре:

$H_p = T S_p$ или $(H-TS) G = 0$ энергия Гиббса или свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности химической реакции

Для данной температуры $G = H - T S$

При $G < 0$ реакция возможна;

при $G > 0$ реакция невозможна;

при $G = 0$ система находится в равновесии.

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

Знак H	+	-	-	+
Знак S	-	+	-	+

Возможность

самопроизвольной реакции Нет Да Зависит от соотношения
Н и Т S

Имеются обширные табличные данные по стандартным значениям G^0 и S^0 (для энтропии по третьему закону есть нулевой уровень отсчета и соответственно абсолютные значения), позволяющие вычислить G^0 реакции.

В случае, если температура отличается от 298 К и концентрации реагентов – от 1 М, для процесса в общем виде:



$$G = G^0 + RT \ln\left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}\right)$$

В положении равновесия $G = 0$ и $G^0 = -RT \ln K_p$, где

$$K_p = \frac{[C]_{\text{равн}}^c [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a [B]_{\text{равн}}^b} \text{ константа равновесия}$$

$$K_p = \exp(-G^0/RT)$$

Пользуясь приведенными формулами, можно определить температуру, начиная с которой эндотермическая реакция, при которой возрастает энтропия, становится легко осуществимой. Температура определяется из условия:

$$G^0 = H^0 - T S^0 = 0; T = H^0 / S^0$$

Следует учесть, что для точных расчетов при температурах, заметно отличающихся от 298 К, необходимо использовать для всех термодинамических функций их зависимости от температуры. Например, для реакции: $2 \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$

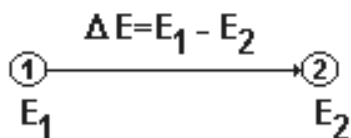
В первом приближении $H^0 = 48,3$ ккал/моль C_2H_4 ; во втором приближении $H_T = 46370 + 6,47T$ кал/моль

Почти все химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии в виде тепла, света, электричества, механической энергии (взрыв) и др. Поглощение или выделение энергии связано с тем, что при протекании реакций одни связи разрываются (в исходных молекулах), на что необходимо затратить энергию. Другие связи образуются (в образующихся молекулах), при этом энергия выделяется. Реакции, протекающие с выделением энергии, называются *экзотермическими* (например, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$). Реакции, при протекании которых энергия поглощается, называются *эндотермическими* (например, $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} - Q$).

Система – это тело или группа тел, связанных между собой и мысленно или физически выделенных из окружающей среды.

Внутренняя энергия системы (E) – это общий запас энергии системы, включая сюда все виды энергии молекул, атомов, электронов и энергию внутри ядра (кроме потенциальной и кинетической энергии системы в целом).

Внутренняя энергия тела (или системы) зависит от природы тела (водород, вода), массы тела и условий существования данного тела (температура, давление). Абсолютное значение « E » тела измерить пока нельзя. Обычно измеряют изменение внутренней энергии ΔE , происходящее в процессе перехода системы из первого состояния во второе, например:



Энтальпия (H) связана с внутренней энергией (E) соотношением:

$$H = E + pV,$$

где p – давление,

V – объем системы.

Абсолютное значение H (как и E) измерить нельзя, а измеряют только изменение $\Delta H = H_2 - H_1$ для какого либо процесса (аналогично ΔE).

H и E – это функции, характеризующие состояние системы, поэтому ΔH и ΔE не зависят от пути процесса, а зависят только от начального (H_1 и E_1) и конечного (H_2 и E_2) состояний системы.

Единицы измерения ΔH и ΔE – это Дж, кДж, кал и ккал.

Для эндотермических процессов $\Delta H > 0$, а для экзотермических процессов $\Delta H < 0$.

Тепловые эффекты химических реакций

Почти все химические реакции сопровождаются тепловым эффектом.

Тепловой эффект – это количество выделяемого или поглощаемого тепла в реакции, протекающей при определенных условиях. Тепловой эффект приводится обычно для одного моля основного вещества и измеряется в Дж, кДж, килокалориях (ккал), причем $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$.

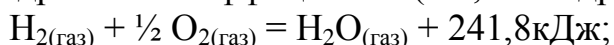
Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией.

Обычно все процессы проводятся или в закрытом сосуде, т.е. при постоянном объеме (изохорные процессы, когда $V = \text{const}$) или в открытом сосуде, т.е. при постоянном давлении (изобарные процессы, когда $p = \text{const}$). При этом тепловой эффект изохорно-изотермического процесса (когда V и T постоянны) равен изменению внутренней энергии, т.е. $Q_v = -\Delta E$, а изобарно-изотермического процесса (когда p и T постоянны) тепловой эффект равен изменению энтальпии, т.е. $Q_p = -\Delta H$.

Тепловые эффекты реакций можно включать в уравнения реакций.

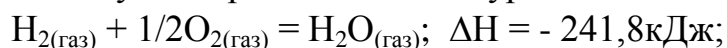
Химические уравнения, записанные с указанием теплового эффекта, называются *термохимическими*.

Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс для экзотермической реакции и со знаком минус для эндотермической реакции, причем термохимические уравнения могут иметь дробные коэффициенты ($1/2$, $3/2$ и др.), например:



Тепловые эффекты в приведенных примерах записаны термохимическим способом и обозначаются Q , т.е. для первой реакции $Q = +241,8 \text{ кДж}$, а для второй реакции $Q = -180,8 \text{ кДж}$.

Тепловые эффекты реакций можно выражать через ΔH , причем $\Delta H = -Q$. В этом случае термохимические уравнения записывают так:



Закон Гесса.

Для расчетов тепловых эффектов различных процессов используется закон, установленный русским ученым Гессом в 1840 году:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояния веществ, участвующих в реакции.

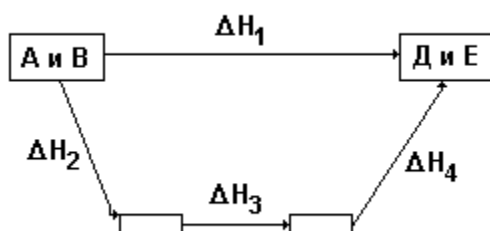
Это основной закон термохимии. Закон Гесса выполняется только для процессов, протекающих при следующих условиях:

а) $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ (т.е. изохорно-изотермический процесс);

б) $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ (т.е. изобарно-изотермический процесс).

Пример использования закона Гесса: из исходных веществ А и В можно получить конечные продукты Д и Е двумя путями: 1 путь – сразу по одной реакции из А и В получаются продукты Д и Е, причем тепловой эффект этой реакции равен ΔH_1 ; 2 путь – вещества Д и Е получаются из А и В в несколько реакций, тепловые эффекты которых равны ΔH_2 , ΔH_3 и ΔH_4 . Закон Гесса утверждает, что тепловые эффекты будут связаны таким соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$



При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса используются энтальпии образования и энтальпии сгорания веществ.

Энтальпия образования вещества - это изменение энтальпии реакции образования одного моля вещества из простых веществ, например:



т.е. энтальпия образования газообразной воды при стандартных условиях равна -241,8кДж на 1 моль воды. Для различных веществ энтальпии образования приводятся в справочниках при стандартных условиях (т.е. при температуре 298К и давлении 1 атм. или $1,013 \cdot 10^5$ Па) и обозначается как $\Delta H^{\circ}_{298 \text{обр.}}$. Отметим, что энтальпии образования простых веществ (O_2 , H_2 , Cl_2 и др.) равны нулю.

Энтальпия сгорания вещества – это изменение энтальпии реакции окисления одного моля вещества кислородом до образования его конечных продуктов окисления. Стандартные энтальпии сгорания (т.е. при 298К и 1

атм.) обозначаются $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор.}}$ и приводится для различных веществ в справочниках.

Если известны энтальпии образования веществ, участвующих в реакции, то на основании закона Гесса можно рассчитывать тепловой эффект этой реакции следующим образом:

Изменение энтальпии реакции (т.е. тепловой эффект реакции) равно сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма энтальпий образований исходных веществ (при этом учитываются коэффициенты в уравнении реакции).

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow dD + eE$ получаем:

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (D)}} + e \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (E)}}) - (a \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (A)}} + b \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (B)}}).$$

Подставляя численные значения энтальпий образования продуктов реакции D и E и исходных веществ A и B, найденные в справочнике, определяем тепловой эффект этой реакции $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ реакции}}$ (при стандартных условиях).

Тепловой эффект реакции можно определить и по энтальпиям сгорания веществ, а именно:

Изменение энтальпии реакции равно сумме энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма энтальпий сгорания продуктов реакции (при этом учитываются коэффициенты в уравнении реакции).

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow dD + eE$ получаем:

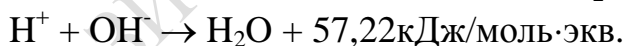
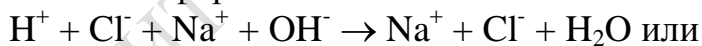
$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ р-ции}} = (a \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (A)}} + b \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (B)}}) - (d \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (D)}} + e \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (E)}}).$$

Это есть тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моля эквивалента кислоты 1 молем эквивалента основания.

Если взять сильную кислоту HCl и сильное основание NaOH, то уравнение реакции нейтрализации имеет вид:



В ионной форме:



Таким образом, реакция нейтрализации сильной кислоты и сильного основания сводится к образованию H_2O из ионов H^+ и OH^- и тепловой эффект этой реакции постоянный и равен $57,22 \text{ кДж/моль} \cdot \text{экв.}$, а изменение энтальпии $\Delta H^{\circ}_{298} = -57,22 \text{ кДж/моль} \cdot \text{экв.}$

Таким образом, энтальпия нейтрализации сильных кислот и сильных оснований (рассчитанная на 1 моль эквивалента кислоты и основания) постоянная и равна $\Delta H^{\circ}_{298} = -57,22 \text{ кДж/моль} \cdot \text{экв.}$ (или $-13,75 \text{ ккал/моль} \cdot \text{экв.}$).

При нейтрализации слабых кислот (H_2CO_3 , H_2S , HCN и др.) и слабых оснований (NH_3 и др.) энтальпия нейтрализации меньше (по абсолютной величине), так как при этом затрачивается энергия на ионизацию кислоты или основания.

Энтропия есть мера неупорядоченности (беспорядка) системы. Чем больше беспорядок системы, тем больше численное значение энтропии, а значит, это состояние системы будет наиболее вероятным. Поэтому, все процессы, связанные с увеличением беспорядка в системе, сопровождаются возрастанием энтропии: расширение газа, растворение твердых веществ в жидкости, плавление твердого вещества, кипение жидкости. И, наоборот, все процессы, связанные с увеличением в системе упорядоченности (т.е. уменьшением беспорядоченности) сопровождаются уменьшением энтропии: охлаждение газа, сжатие газа, кристаллизация и др.

Энтропия рассчитывается по уравнению Больцмана:

$$S = K \cdot \ln W, \text{ где}$$

S – энтропия системы;

K – постоянная Больцмана ($K = R/N_0$, где R – газовая постоянная, а N_0 – число Авагадро);

W – вероятность состояния системы (W обычно имеет очень большие значения).

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, и обычно она относится к 1 молю вещества, поэтому выражается в Дж/моль·К. В справочниках приведены стандартные энтропии веществ, то есть при 298К и давлении 1 атм. или $1,013 \cdot 10^5$ Па (обозначается S°_{298}). Энтропия простых веществ (H_2 , O_2 и др.) не равна нулю и тоже приводится в справочниках.

Отметим, что энтропия вещества в газообразном состоянии значительно больше, чем в жидком состоянии, а в жидком состоянии больше, чем в твердом состоянии (во всех случаях берем 1 моль данного вещества). Например,

$$S_{H_2O(газ)} \gg S_{H_2O(ж)} > S_{H_2O(тв)}$$

Изменение энтропии реакции (ΔS°_{298} реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции минус сумма энтропий исходных веществ (с учетом коэффициентов в уравнении реакции).

Например, для реакции $aA + bB \rightarrow dD + eE$ получаем:

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta S^\circ_{298 (D)} + e \cdot \Delta S^\circ_{298 (E)}) - (a \cdot \Delta S^\circ_{298 (A)} + b \cdot \Delta S^\circ_{298 (B)}).$$

Стандартные энтропии веществ $S^\circ_{298 (D)}$, $S^\circ_{298 (E)}$ и так далее находят в справочниках.

Для определения возможности и направления протекания химической реакции существуют два фактора: энтальпийный фактор (ΔH) и энтропийный фактор (ΔS). Если изменение энтальпии химической реакции $\Delta H < 0$, то энтальпийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении, то есть слева направо (\rightarrow), а если $\Delta H > 0$, то энтальпийный фактор способствует протеканию реакции в обратном направлении (\leftarrow).

Если изменение энтропии химической реакции $\Delta S > 0$, то энтропийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении (\rightarrow), а если $\Delta S < 0$, то энтропийный фактор способствует протеканию реакции в обратном направлении (\leftarrow).

Влияние обоих факторов (то есть ΔH и ΔS) на направление протекания химических реакций учитывает изменение энергии Гиббса ΔG , которое равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ где}$$

ΔG – изменение энергии Гиббса химической реакции;

ΔH и ΔS – это изменение энтальпии и энтропии химической реакции;

T – температура в $^{\circ}\text{K}$.

Изменение энергии Гиббса ΔG служит критерием самопроизвольного протекания изобарно-изотермических реакций (то есть реакций при постоянной температуре и постоянном давлении), а именно:

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса уменьшается, то есть изменение энергии Гиббса реакции $\Delta G < 0$.

1) Если $\Delta G < 0$, то реакция возможна в прямом направлении (\rightarrow).

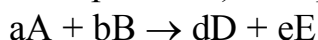
2) Если $\Delta G > 0$, то реакция возможна в обратном направлении (\leftarrow).

3) Если $\Delta G = 0$, то наступило состояние термодинамического равновесия.

Таким образом, чтобы определить направление реакции, надо рассчитать изменение энергии Гиббса этой реакции ($\Delta G_{\text{реакции}}$). Для расчета $\Delta G_{\text{реакции}}$ используются энергии Гиббса образования веществ при стандартных условиях ΔG°_{298} , которые приводятся в справочниках.

Энергия Гиббса образования вещества – это изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля вещества из простых веществ. Обозначается ΔG°_{298} и относится к 1 молю вещества при стандартных условиях; обычно выражается в кДж/моль. При этом для простых веществ ΔG°_{298} равно нулю.

Изменение энергии Гиббса химической реакции ($\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}}$) равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции минус сумма энергий Гиббса образования исходных веществ (с учетом коэффициентов в уравнении реакции). Например, для реакции:



$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (D)} + e \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (E)}) - (a \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (A)} + b \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (B)}).$$

Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать также, определив изменение энтальпии реакции ($\Delta H_{\text{реакции}}$) и изменение энтропии реакции ($\Delta S_{\text{реакции}}$), то есть $\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T \cdot \Delta S_{\text{реакции}}$.

Пример. Рассчитать при 298К изменение энтальпии, энтропии и изменение энергии Гиббса реакции $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$, если даны энтальпии образования и энтропии веществ, участвующих в данной реакции (таблица 8).

Таблица 8 – Стандартные энтальпии образования ΔH°_{298} , энтропии S°_{298} некоторых веществ при 298 К (25°C)

Вещество	$\Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
NO_2	33,5	240,2
N_2O_4	9,6	303,8

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} = \Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}} (\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}} (\text{NO}_2) = 9,6 - 2 \cdot 33,5 = -57,4 \text{ кДж} (-57400 \text{ Дж});$$

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = S^\circ_{298} (\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^\circ_{298} (\text{NO}_2) = 303,8 - 2 \cdot 240,2 = -176,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G^\circ_{298 \text{ реакции}} = \Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} - T \cdot \Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = -57400 \text{ Дж} - 298\text{К} \cdot (-176,6 \text{ Дж/К}) = -4773,2 \text{ Дж}.$$

Так как $\Delta G^\circ_{298 \text{ реакции}} < 0$, то при 298К данная реакция возможна в прямом направлении.

Лекция 13: Растворы

1. Определение понятия “концентрация” растворов.
2. Эквиваленты кислот, оснований, солей в реакциях обмена.
3. Пересчеты концентрации.

Раствор – это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Например, водный раствор KCl. Здесь 2 компонента: вода и хлорид калия.

Растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях:

- 1) твердые растворы или сплавы – например, сплав серебра и золота;
- 2) газообразные растворы или смесь газов – например, смесь азота и кислорода;
- 3) жидкие растворы, например, водный раствор сахара, кровь, моча, желудочный сок.

Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Если оба компонента раствора находятся в одинаковом агрегатном состоянии (например, смешали 20 г жидкого этанола и 50 г жидкого метанола), то

растворителем будет тот компонент, масса которого больше (в нашем примере – метанол). Если же смешиваются компоненты в разных агрегатных состояниях (например, жидкая вода и твердый NaCl), то растворителем будет тот компонент, который находится в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (то есть вода).

Среди многих растворителей особое место занимает вода – это универсальный растворитель, который растворяет многие вещества. Вода – самый распространенный растворитель в промышленности, сельском хозяйстве, быту, медицине и фармации, при проведении химических опытов. Многие биологические жидкости (кровь, моча, желудочный сок и т.д.) – это водные растворы, содержащие все необходимое для жизнедеятельности живых организмов.

Способы выражения концентрации растворов.

Концентрация растворов – это есть содержание растворенного вещества (в молях или граммах) в определенном объеме или массе раствора или растворителя.

Существуют следующие основные способы выражения концентрации растворов:

1) *Массовая доля* растворенного вещества – это есть отношение массы растворенного вещества к массе раствора, то есть:

$$\omega_{(\text{вещества})} = \frac{m_{(\text{вещества})}}{m_{(\text{раствора})}} \cdot 100\%$$

Например, 5 г NaOH содержится в 50 г раствора.

$$\text{Тогда } \omega_{(\text{NaOH})} = \frac{m_{(\text{NaOH})}}{m_{(\text{раствора})}} \cdot 100\% = \frac{5 \text{ г}}{50 \text{ г}} \cdot 100\% = 10\%$$

Необходимо помнить, что

$$m_{(\text{раствора})} = m_{(\text{растворителя})} + m_{(\text{растворенного вещества})}$$

$$\rho_{(\text{раствора})} = \frac{m_{(\text{раствора})}}{V_{(\text{раствора})}},$$

где ρ - плотность раствора (г/мл),

V - объем раствора (мл)

2) *Молярная концентрация (или молярность)* – это отношение количества растворенного вещества (ν) к объему раствора (V) или число молей растворенного вещества в 1 литре раствора. то есть:

$$c_M = \frac{\nu_{(\text{вещества})}}{V_{(\text{раствора})}} = \frac{m_{(\text{вещества})}}{M_{(\text{вещества})} \cdot V_{(\text{раствора})}},$$

где m – масса растворенного вещества

M – молярная масса растворенного вещества (г/моль)

V – объем раствора (л)

Например, в 500 мл раствора содержится 19,6 г H_2SO_4 .

$$\text{Тогда } c_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{19,6 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,4 \text{ моль/л,}$$

то есть в 1 литре раствора содержится 0,4 моль серной кислоты.

3) Молярная концентрация эквивалента растворенного вещества – это есть отношение количества эквивалентов (число молей эквивалентов) растворенного вещества к объему раствора (или число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора), то есть:

$$c_H = \frac{v_{\text{экв. (вещества)}}}{V_{\text{(раствора)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{э (вещества)}} \cdot V_{\text{(раствора)}}},$$

где $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества

Например, в 100 мл раствора содержится 9,8 г серной кислоты.

Тогда

$$c_H(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{9,8 \text{ г}}{49 \frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{ЭКВ}} \cdot 0,1 \text{ л}} = 2 \frac{\text{моль} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{л}} \text{ или } 2\text{н раствор } \text{H}_2\text{SO}_4;$$

то есть в 1 литре раствора содержится 2 моль эквивалентов серной кислоты, то есть получился двухнормальный раствор серной кислоты.

4) Моляльная концентрация (или моляльность) – это есть количество (число молей) растворенного вещества в 1 кг растворителя (или в 1000 г растворителя), то есть:

$$c_m = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{m_{\text{(растворителя)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{(вещества)}} \cdot m_{\text{(растворителя)}}}$$

Например, в 200 г воды (то есть растворителя) растворено 4 г NaOH.

$$\text{Тогда } c_m = \frac{4 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ кг}} = 0,5 \text{ моль/кг, то есть в 1 кг воды}$$

содержится 0,5 моля NaOH.

5) Молярная доля растворенного вещества – это отношение количества (числа молей) растворенного вещества к сумме количеств (к сумме молей) всех веществ, составляющих раствор, то есть:

$$N_{\text{(вещества)}} = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{v_{\text{(вещества)}} + v_{\text{(растворителя)}}}$$

Например, 8 г NaOH растворено в 14,4 г воды.

$$\text{Тогда } v_{\text{(NaOH)}} = \frac{8 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль};$$

$$v_{\text{(H}_2\text{O)}} = \frac{14,4 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,8 \text{ моль.}$$

$$\text{Отсюда } N_{(\text{NaOH})} = \frac{V_{(\text{NaOH})}}{V_{(\text{NaOH})} + V_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{0,2 \text{ моль} + 0,8 \text{ моль}} = 0,2 \text{ моль},$$

то есть молярная доля NaOH в растворе равна 0,2.

б) *Тип раствора (T)* – это есть число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора, то есть:

$$T = \frac{m_{(\text{вещества})}}{V_{(\text{раствора})}}$$

Например, в 100 мл раствора содержится 5 г серной кислоты.

$$\text{Тогда } T = \frac{m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{V_{(\text{раствора})}} = \frac{5 \text{ г}}{100 \text{ мл}} = 0,05 \text{ г/мл},$$

то есть в 1 мл раствора содержится 0,05 г серной кислоты.

Изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при образовании раствора.

Процесс растворения – это сложный физико-химический процесс, при котором наблюдается взаимодействие растворителя и растворенного вещества. Поэтому при растворении происходит как изменение энтальпии (ΔH), так и изменение энтропии (ΔS).

При растворении твердого вещества в воде ΔH может быть как меньше нуля, так и больше нуля. Например, при растворении NaOH в воде тепло выделяется ($\Delta H < 0$) и раствор нагревается. При растворении KNO_3 в воде тепло поглощается ($\Delta H > 0$) и раствор охлаждается.

При растворении газов в воде тепло как правило выделяется, то есть $\Delta H < 0$.

Изменение энтропии при растворении твердых веществ (сахар, NaCl) в воде увеличивается ($\Delta S > 0$), так как при растворении беспорядок в системе увеличивается. При растворении газов в воде беспорядок в системе газ-вода уменьшается, поэтому энтропия тоже уменьшается ($\Delta S < 0$).

Направление процесса растворения и возможность его протекания определяется по изменению энергии Гиббса ΔG :

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \cdot \Delta S_{\text{растворения}}$$

Процесс растворения вещества возможен и протекает *самопроизвольно* (например, сахар растворяется в воде), когда $\Delta G < 0$. Численное значение ΔG показывает, как глубоко идет процесс растворения: чем отрицательнее ΔG , тем образуется более устойчивый раствор.

Если при растворении достигнуто состояние, когда $\Delta G = 0$, то наступает состояние равновесия и дальше вещество растворяться не будет, то есть образовался *насыщенный* раствор.

Растворимость веществ.

Растворимость вещества – это способность вещества растворяться в том или ином растворителе до образования насыщенного раствора.

Количественно растворимость выражается *коэффициентом растворимости* – это есть масса вещества, способного раствориться в 100 граммах растворителя. Для *газов* иногда коэффициент растворимости выражают в мл газа, способного раствориться в 100 г растворителя (или в 1 литре растворителя) при данной температуре и давлении.

Растворимость веществ зависит от следующих факторов:

1) от *природы* растворенного вещества и природы растворителя. В этом случае полярные вещества (HCl, NaCl) лучше растворяются в полярных растворителях (вода), а неполярные вещества лучше растворяются в неполярных или малополярных растворителях.

2) от *температуры*. С повышением температуры путем нагревания растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается. Растворимость газов (H₂, O₂) в воде с повышением температуры уменьшается.

3) от *давления* (для растворимости газов).

Влияние давления на растворимость газов в жидкости описывается **законом Генри**:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью, то есть $c = K \cdot p$, где p – давление газа (например, O₂) над жидкостью (например, водой); c – растворимость газа, то есть число граммов газа в единице объема жидкости; K – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри. Он характеризует растворяющую способность данного газа: чем больше « K », тем данный газ лучше растворяется в данной жидкости.

Зависимость растворимости газовой смеси (например, O₂ и N₂ воздуха) в жидкости от парциального давления газа в этой смеси выражает **закон Генри-Дальтона**:

Растворимость каждого компонента газовой смеси прямо пропорциональна парциальному давлению этого компонента в газовой смеси, то есть

$$c_i = K_i \cdot p_i,$$

где c_i – растворимость i -того компонента;

p_i – парциальное давление i -того компонента в газовой смеси.

Например, если газовая смесь состоит из O₂ и N₂, то можно написать:

$$c_{N_2} = K_{N_2} \cdot p_{N_2} \quad \text{и} \quad c_{O_2} = K_{O_2} \cdot p_{O_2}$$

Из закона Генри-Дальтона следует, что чем больше парциальное давление компонента в газовой смеси, тем больше его растворимость в жидкости (например, воде).

Присутствие электролита (NaCl, NaOH) в воде уменьшает растворимость газов. Зависимость растворимости газа от концентрации электролита в растворе выражает закон **И.М. Сеченова**:

Растворимость газа в чистом растворителе больше, чем в растворе электролита, то есть:

$$\lg \frac{N_0}{N} = K \cdot c, \text{ где}$$

N_0 – молярная доля газа в чистом растворителе (например, O_2 в чистой воде);

N – молярная доля газа в растворе электролита (например, O_2 в водном растворе $NaCl$);

c – концентрация электролита в растворе (например, $NaCl$ в воде);

K – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения видно, что чем больше концентрация электролита в растворе (c), тем меньше газа растворяется в данном растворе (то есть меньше N).

Лекция 14: Сильные и слабые электролиты

1. Механизм диссоциации соединений с различным типом химической связи.
2. Качественные и количественные различия характера диссоциации слабых и сильных электролитов.
3. Представление о теории сильных электролитов.

Изучение разбавленных растворов показало, что все их общие свойства (понижение давления пара, изменение температур замерзания и кипения, величина осмотического давления) изменяются пропорционально числу частиц растворенного вещества. Эта формулировка представляет собой обобщенный закон разбавленных растворов Рауля—Вант-Гоффа. Эта общая закономерность оказалась справедливой для растворов органических веществ в воде и для растворов в органических растворителях. При исследовании водных растворов солей, кислот, оснований было обнаружено, что изменение соответствующего свойства в зависимости от состава раствора значительно превышает ожидаемую величину. Например, понижение температуры замерзания моляльного раствора $NaCl$ превышает почти в два раза криоскопическую постоянную для воды ($3,36^\circ$ вместо $1,86^\circ$). Это свидетельствует о том, что число частиц в водных растворах кислот, оснований и солей не соответствует молярной концентрации раствора.

Кроме того, растворы, для которых характерны отклонения от законов разбавленных растворов, обладают значительной электропроводностью в отличие от водных растворов некоторых органических веществ. Это можно было объяснить наличием в растворе заряженных частиц. Растворы, проводящие электрический ток, были названы электролитами.

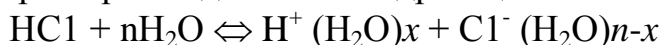
Свойства электролитов были рассмотрены и обобщены основоположником теории электролитической ионизации Аррениусом (1887) и развиты в

трудах В. А. Кистяковского, И. А. Каблукова на основе химической (гидратной) теории растворения Д. И. Менделеева. Основные положения теории электролитической ионизации:

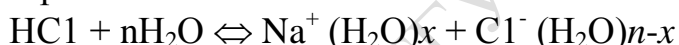
1) при растворении солей, кислот и оснований в воде происходит диссоциация этих веществ с образованием электрически заряженных частиц — катионов и анионов;

2) электропроводность таких растворов прямо пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.

В работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского отмечалось, что электролитическая ионизация вызывается взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворяемого вещества (молекулами газов, атом-ионами при растворении кристаллов). Это взаимодействие приводит к поляризации даже преимущественно ковалентных связей, как, например, в хлористом водороде. При растворении этого газа в воде происходит образование ионов водорода и хлора за счет ослабления связи H—Cl в среде с большой диэлектрической постоянной. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией:

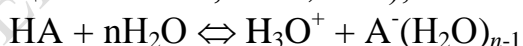


Такой же процесс наблюдается и при растворении ионно-ковалентных кристаллов (например, NaCl) в воде. Хотя в кристаллической решетке NaCl нет ионов Na^+ и Cl^- , однако взаимодействие с дипольными молекулами растворителя способствует поляризации связей в кристалле, их ослаблению и обеспечивает возможность перехода частиц в раствор с образованием гидратированных ионов:



Таким образом, в сильно полярных растворителях ионизируются не только вещества с преимущественно гетерополярной связью (соли), но и молекулы, характеризующиеся малой ионностью. С этой точки зрения известное правило «подобное растворяется в подобном» не является универсальным.

Процесс гидратации сильно экзотермичен и идет самопроизвольно с уменьшением энтальпии. Теплота гидратации заметно превышает энергию разрыва связи (теплоту диссоциации). Обычно степень гидратации, т. е. количество молекул растворителя, окружающих каждый ион, очень велико (n и x — целые числа, $n \gg 1$, $x \gg 1$); лишь при ионизации кислоты $x = 1$:



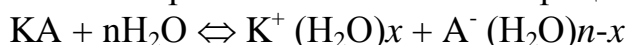
Это объясняется малым размером иона водорода (протона), который составляет $\sim 10^{-4}$ от размера атома. При гидратации протон внедряется в сферу молекулы H_2O с образованием оксоний-иона H_3O^+ . Новая ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму за счет свободной электронной пары кислорода и является насыщенной. Одной из количественных характеристик электролитической ионизации является степень ионизации, которая определяется как отношение диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул. Обычно степень ионизации выражают в долях единицы или в процентах:

$$\alpha = (n/n_0)100,$$

где n_0 — число растворенных частиц; n — число частиц, подвергшихся электролитической ионизации.

По степени ионизации электролиты условно подразделяются на сильные ($\alpha > 30\%$) и слабые ($\alpha < 3\%$). Степень ионизации зависит от природы растворителя. Чем более полярна молекула растворителя, тем при прочих равных условиях выше степень ионизации растворенного вещества. Поскольку электролитическая ионизация сопровождается тепловым эффектом, то степень ионизации зависит от температуры, причем влияние температуры можно оценить по принципу Ле-Шателье: если электролитическая ионизация представляет собой эндотермический процесс, то с повышением температуры степень ионизации растет, в противоположном случае — уменьшается.

Сильно влияет на степень электролитической ионизации концентрация раствора. Если рассматривать электролитическую ионизацию как равновесный обратимый химический процесс



то в соответствии с принципом смещения равновесия разбавление водой увеличивает количество диссоциированных молекул, т. е. степень ионизации при разбавлении возрастает. В связи с этим деление электролитов по силе в соответствии с величиной степени ионизации условно и приведенная классификация справедлива только для 0,1 н. растворов.

Процесс электролитической ионизации удобнее характеризовать константой ионизации, применив к нему законы химического равновесия. Так, для реакции $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ константа ионизации $K_i = [K^+][A^-]/[KA]$. Здесь и далее символом $[]$ обозначаются молярные концентрации компонентов. В отличие от степени ионизации константа электролитической ионизации зависит лишь от природы электролита и температуры. Чем больше величина K_i , тем сильнее электролит.

Между константой и степенью электролитической ионизации существует количественная связь. Действительно, пусть в рассмотренном процессе общее количество растворенного вещества KA равно C , а степень ионизации равна α . Тогда $[K^+] = [A^-] = \alpha C$ и, соответственно, концентрация недиссоциированных частиц $[KA] = (1 - \alpha)C$. Подставив эти значения в выражение для константы ионизации, получим

$$K_\kappa = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Полученное соотношение известно под названием закона разбавления Оствальда.

Для слабых электролитов, когда $\alpha \ll 1$, $K_i \approx \alpha^2 C$. Отсюда

$$\alpha = \sqrt{K_n (1/C)}$$

$$\alpha = \sqrt{K_n V},$$

где V — разбавление,

Из формулы следует, что если, например, разбавить раствор в 100 раз, то степень ионизации возрастет в 10 раз.

С учетом степени электролитической ионизации можно применить законы разбавленных растворов и к растворам электролитов введением поправочного множителя i , называемого изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа. Тогда отношение соответствующего свойства (понижение давления пара, изменение температуры плавления и кипения, осмотическое давление) для электролита к аналогичному свойству раствора неэлектролита той же концентрации равно коэффициенту Вант-Гоффа, т.е.

$$\Delta P' / \Delta P = \Delta T_3' / \Delta T_3 = \Delta T'_{\kappa} / \Delta T_{\kappa} = P'_{осм} / P_{осм} = i.$$

Очевидно, что для растворов электролитов всегда $i > 1$, а для растворов неэлектролитов $i = 1$. Законы разбавленных растворов могут быть легко трансформированы применительно к растворам электролитов:

$$P'_{осм} = iCRT, \Delta T' = iK_{\kappa}naK, \Delta T_x = iK_3'na, P' = iPA_{xA}.$$

Изотонический коэффициент можно связать со степенью ионизации раствора электролита. Пусть степень ионизации некоторого электролита с общим числом молекул в растворе C равна α . Предположим, что при диссоциации каждая молекула электролита распадается на n ионов. Тогда число молекул электролита, распавшихся на ионы, равно αC , число ионов в растворе — $n\alpha C$, а число молекул, не распавшихся на ионы, — $(1 - \alpha)C$. Общее число частиц в растворе равно $(1 - \alpha)C + n\alpha C$. Отношение общего числа частиц в растворе к числу растворенных молекул представляет собой изотонический коэффициент:

$$i = \frac{C(1 - \alpha + n\alpha)}{C}, i = 1 - \alpha(1 - n).$$

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1).$$

Данное соотношение позволяет определить степень ионизации электролита по отклонению его свойств от законов разбавленных растворов. В качестве примера найдем степень ионизации 0,1 н. K_2SO_4 , который замерзает при $-0,225^\circ C$ ($\Delta T_3' = 0,225^\circ$). Для водных растворов неэлектролитов криоскопическая константа равна $K_{\kappa} = 1,86^\circ$. Если бы K_2SO_4 не распадался на ионы в водном растворе, то соответствующее понижение 0,1 н. раствора было бы равно $0,093^\circ$. Тогда изотонический коэффициент

$$i = \frac{\Delta T_3'}{\Delta T_3} = \frac{0,225^\circ}{0,093^\circ} = 2,42$$

Поскольку каждая молекула K_2SO_4 распадается на 3 иона: $K_2SO_4 \Leftrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$ ($n = 3$), то

$$a = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,42-1}{3-1} = \frac{1,42}{2} = 0,71(71\%)$$

т.е. K_2SO_4 в 0,1 н. растворе диссоциирован примерно на 71%.

Для сильных электролитов, когда степень ионизации велика, константа ионизации зависит от концентрации, так как при накоплении в растворе большого числа ионов сказывается их взаимное влияние.

Потенциально свойствами сильных электролитов обладают вещества, имеющие кристаллическую структуру координационного типа со значительной ионностью связи. Типичным примером подобных веществ являются многие соли. В их кристаллической решетке невозможно выделить отдельную молекулу. Поэтому при растворении таких веществ в полярных растворителях (вода) в раствор переходят отдельные сольватированные ионы, и, таким образом, процесс электролитической ионизации протекает полностью, т.е. недиссоциированные частицы в растворе отсутствуют. Отсюда следует, что для растворов сильных электролитов неприменимы представления о константе и степени ионизации, так как оба эти понятия учитывают присутствие в растворе некоторой доли недиссоциированных частиц.

При определенных условиях, например когда растворитель обладает малой диэлектрической проницаемостью, создаются условия для электростатического взаимодействия сольватированных ионов противоположного знака. При этом последние подходят друг к другу на близкое расстояние и образуют так называемую ионную пару — сложный агрегат, состоящий из двух противоположно заряженных ионов, окруженных молекулами растворителя, в котором электрические заряды взаимно компенсированы. Такой процесс называется ассоциацией. По своей природе и механизму образования ионные пары не тождественны недиссоциированным молекулам слабых электролитов.

Представление об образовании ионных пар в растворах сильных электролитов было введено Бьёррумом и Семенченко. В соответствии с этой концепцией для каждого растворителя существует определенный параметр q (параметр Бьёррума), представляющий собой расстояние, на которое подходят друг к другу ионы в процессе образования ионной пары. Этот параметр определяется из соотношения

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2DkT}$$

где z_+ , z_- — заряды катиона и аниона;

e — заряд электрона = $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. ($\text{см}^3/2 \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$);

k — константа Больцмана = $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град ($\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$);

T — абсолютная температура, К;

D — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Из соотношения следует, что при увеличении заряда ионов расстояние, на котором они начинают взаимодействовать, увеличивается. Наоборот, при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя сила электростатического взаимодействия между ионами уменьшается в D раз. Поэтому полярные растворители, характеризующиеся большим значением диэлектрической проницаемости, способствуют образованию растворов, являющихся сильными электролитами с малой склонностью к образованию ионных пар. Даже на сравнительно малых расстояниях взаимодействием ионов можно пренебречь (q мало по величине), в силу чего ионы можно считать практически изолированными. При увеличении температуры, как следует из, параметр Бьёррума q уменьшается и взаимодействие между ионами ослабляется на меньших расстояниях, что объясняется возрастанием энергии теплового движения ионов. Параметр Бьёррума имеет вполне определенное значение для каждого растворителя при заданных температуре и заряде ионов. Например, для однозарядных ионов в воде ($z_+ = z_- = 1$) при температуре $25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$

$$q = \frac{(4,8 * 10^{-10})^2}{2 * 1,38 * 10^{-16} * 298 * 81} = 3,57 * 10^{-8} \text{ см} = 3,57 \text{ \AA}$$

Если расстояние между ионами меньше этой величины, то молекулу можно считать недиссоциированной. Если же $q > 3,57 \text{ \AA}$, ионы рассматриваются как изолированные.

В разбавленных растворах сильных электролитов ионы находятся на расстояниях, значительно превышающих параметр Бьёррума, между собой не взаимодействуют и при этом электролит ионизирован полностью. При повышении концентрации раствора расстояния между ионами сокращаются, что усиливает межйонное взаимодействие. Вследствие этого экспериментально определяемые свойства растворов сильных электролитов (ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, ΔT_z и т.п.), зависящие от общего количества частиц в растворе, оказываются меньше рассчитанных в предположении полной ионизации. Так, при ионизации K_2SO_4 теоретическое значение изотонического коэффициента должно быть равно 3 (поскольку каждая формульная единица K_2SO_4 распадается в растворе на 3 иона). Экспериментальная величина изотонического коэффициента, определенная по понижению температуры замерзания раствора, равна 2,42. Вследствие этого кажущаяся степень ионизации $\alpha = 71\%$. Создается впечатление, что ионизация прошла не полностью и в растворе имеется некоторое количество недиссоциированных частиц. На самом деле этот эффект обусловлен ассоциацией сольватированных ионов с образованием ионных пар. Именно поэтому степень ионизации в растворах сильных электролитов, определяемая экспериментально, является кажущейся. Таким образом, для растворов сильных электролитов законы идеальных растворов оказываются неприменимыми. Количественное описание поведения таких растворов

осложняется многими факторами, определяющими общее число частиц в растворе. Чтобы можно было пользоваться простыми соотношениями идеальных растворов для описания поведения реальных растворов, Льюис в 1907 г. ввел формальное представление об эффективной концентрации — активности. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$\alpha = \gamma C,$$

где α — активность;

C — концентрация;

γ — коэффициент активности.

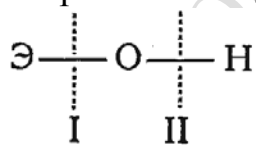
Активность измеряется в тех же единицах, что и концентрация, поскольку коэффициент активности — величина безразмерная. Он характеризует степень отклонения свойств данного раствора от свойств идеального раствора. Для бесконечно разбавленных растворов электролитов, где практически отсутствует взаимодействие ионов, активность становится равной концентрации и коэффициент активности равен единице:

$$\gamma = \alpha/C = 1.$$

Если вместо концентрации в уравнения, отражающие законы Рауля, Генри, Вант-Гоффа и др., подставить экспериментально определённые значения активности, то эти уравнения остаются справедливыми и для реальных растворов, в частности для растворов сильных электролитов.

Введение понятия об активности позволяет, не выясняя сложной картины взаимодействия частиц в реальном растворе, оценить суммарный эффект этого взаимодействия, проявляющийся в отклонении свойств системы от идеальной, и применять законы идеальных растворов для анализа реальных систем.

Характер электролитической ионизации гидроокисей общей формулы ЭОН зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э—О и О—Н и может протекать по двум типам:



Полярность связей, как известно, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективным зарядом атомов. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также переходные элементы в низших степенях окисления образуют ионы относительно большого размера и с малым эффективным зарядом. Поэтому удельный заряд таких ионов невелик и их поляризующие свойства выражены слабо. При этом связь Э—О обладает сравнительно малой прочностью и диссоциация ЭОН идет преимущественно за счет отщепления гидроксила, т. е. по основному типу.

С ростом степени окисления увеличивается удельный заряд Э и преобладает диссоциация по кислотному типу с отщеплением иона водорода, так как связь Э—О упрочняется, а вследствие перераспределения электронной плотности у кислорода связь О—Н ослабевает. Таким образом, диссоциация по кислотному типу протекает, если $E_{O-H} \ll E_{Э-О}$, а по основному типу — если $E_{O-H} \gg E_{Э-О}$. При сравнимой прочности связей О—Н и Э—О диссоциация гидроокиси может одновременно протекать и по I и по II типам с отщеплением как гидроксила, так и иона водорода. Электролиты, которые в растворе ионизируются одновременно по кислотному и основному типам, называются амфотерными. Амфотерность в той или иной степени является общим свойством гидроокисей.

Количественно ионизация по тому или иному типу характеризуется константой ионизации:



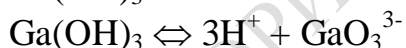
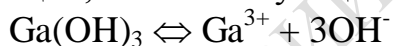
$$K_{осн} = [R^+][OH^-]/[ROH]$$

$$K_{кисл} = [RO^-][H^+]/[ROH]$$

Из уравнений (VII.30 а) и (VII.30 б) следует, что отношение константы ионизации по основному типу $K_{осн}$ к константе ионизации по кислотному типу $K_{кисл}$ равно

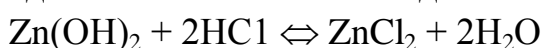
$$K_{осн}/K_{кисл} = [R^+][OH^-]/[RO^-][H^+]$$

Если отношение $K_{осн}/K_{кисл} \gg 1$, то ионизация в растворе идет преимущественно по основному типу, т.е. концентрация ионов OH^- во много раз превышает концентрацию гидратированных протонов H^+ . Если же $K_{осн}/K_{кисл} \ll 1$, диссоциация протекает по кислотному типу. При $K_{осн}/K_{кисл} \approx 1$ диссоциация одновременно и в равной мере протекает по обоим типам. Например, для гидроокиси галлия $Ga(OH)_3$ константы ионизации, соответствующие уравнениям



равны приблизительно 10^{-12} (т. е. $K_{осн} = K_{кисл}$). Следовательно, гидроокись галлия служит примером идеального амфолита (амфотерного электролита).

Применение принципа Ле-Шателье к кислотно-основному равновесию показывает, что с увеличением концентрации гидроксила возрастает вероятность ионизации по кислотному типу, а увеличение концентрации иона водорода приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Таким образом, в кислой среде амфолит проявляет основной, а в щелочной среде — кислотный характер. Например, гидроокись цинка при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:



а при взаимодействии со щелочами — как кислота (H_2ZnO_2 или $Zn(OH)_2$):



Рассмотрим основные закономерности изменения характера ионизации гидроокиси в растворе в зависимости от положения элемента в Периодической системе. В ряду элементов III периода от натрия к хлору степень окисления растет, а эффективные ионные радиусы заметно уменьшаются. Ниже приведено изменение ионных радиусов элементов III периода в высшей степени окисления:

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Степень окисления ...	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ионный радиус, Å ...	0,98	0,78	0,57	0,39	0,34	0,29	0,26

В этом ряду резко возрастает объемная плотность заряда. Поэтому поляризующее действие ионов элементов, приводящее к перераспределению электронной плотности между связями Э—О и О—Н, возрастает в том же направлении. Гидроокиси крайних членов рассматриваемого ряда обладают чрезвычайно резко выраженными основными (NaOH) и кислотными (HClO₄) свойствами. Гидроокись натрия принадлежит к классу сильных растворимых оснований и является одной из самых сильных щелочей. Хлорная кислота по силе превышает такие кислоты, как HCl, H₂SO₄, HNO₃ и др.

При переходе от натрия к магнию наблюдается некоторое ослабление основных свойств, однако Mg(OH)₂ все же представляет собой довольно сильное основание. Гидроокись алюминия Al(OH)₃ уже является амфолитом с некоторым преобладанием основных свойств, а гидроокись кремния Si(OH)₄ — амфолит с резко преобладающими кислотными свойствами и образует в растворе кислородсодержащие анионы. Последующие члены ряда обладают ярко выраженной склонностью к образованию в растворе сложных анионов и соответствующие гидроокиси относятся к кислотам, причем их сила в ряду высших кислот H₂PO₄ — H₂SO₄ — HClO₄ возрастает.

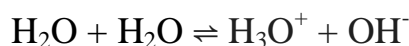
Для переходных металлов, образующих гидроокиси с переменной степенью окисления, характерны те же закономерности в изменении свойств. С возрастанием степени окисления и уменьшением при этом эффективного радиуса ионов ослабевают основные и нарастают кислотные свойства. В качестве примера рассмотрим ряд гидроокисей марганца Mn(OH)₂, Mn(OH)₃, Mn(OH)₄, H₂MnO₄, HMnO₄, в котором степень окисления марганца меняется в последовательности +2, +3, +4, +6, +7. Первые две гидроокиси — основания, последние две — кислоты, а гидроокись Mn(OH)₄ — амфолит с некоторым преобладанием кислотных свойств.

Таким образом, если элемент образует гидроокиси в нескольких степенях окисления, то его гидроокиси в низших степенях окисления обладают более основным (или менее кислотным) характером, а гидроокиси в высших степенях окисления — более кислотным (или менее основным) характером.

Лекция 15: Диссоциация воды и гидролиз солей

1. Ионное произведение воды.
2. Механизм гидролиза.
3. Ступенчатый гидролиз многозарядных ионов.

Вода—слабый электролит. Водородный показатель pH. Чистая вода, хотя и незначительно, но проводит электрический ток и является, следовательно, слабым электролитом. Процесс ее электролитической диссоциации выражается уравнением



или более просто

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$$
$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа диссоциации воды $K_{\text{дисс}\cdot\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25°C представляет величину крайне малую, следовательно, практически все молекулы находятся в недиссоциированном состоянии, поэтому можно принять концентрацию нераспавшихся молекул равной общей молярной концентрации воды:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 / M = 1000 / 18 = 55,5 \text{ моль / л.}$$

Подставляя значения H_2O и K при 25°C , получим:

$$1,8 \cdot 10^{-16} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,5}$$

откуда

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

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксидов в воде и разбавленных водных растворах при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая *ионным произведением воды*:

$$K^{\text{W}}_{25^\circ} = 10^{-14}$$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, поэтому

$$K^{\text{W}}_{25^\circ} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14}$$

или

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ з - ион / л.}$$

При повышении температуры воды и растворов энергия молекул и колебательное движение атомов увеличивается. Связи в молекулах ослабляются, степень и константа диссоциации растут. Соответственно растет ионное произведение воды и концентрация ионов H^+ и OH^- . При $100^\circ C$ в воде

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-6} \mu K_w^{100^\circ} = 10^{-12}$$

В кислых или щелочных растворах равенство нарушается. В кислотной среде

$$[H^+] > [OH^-] \quad [H^+] > 10^{-7} > [OH^-] \quad \text{— ион / л,}$$

а в щелочной

$$[OH^-] > [H^+] \quad [OH^-] > 10^{-7} > [H^+] \quad \text{— ион / л.}$$

При подсчете $[H^+]$ и $[OH^-]$ из соотношений

$$[H^+] = K_w / [OH^-], \quad [OH^-] = K_w / [H^+]$$

удобнее пользоваться не абсолютными величинами K_w , $[H^+]$ и $[OH^-]$, а их отрицательными десятичными логарифмами, обозначаемыми соответственно pK , pH и pOH :

$$pK = -\lg K_w \quad (\text{при } 25^\circ C \quad pK = 10,$$

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

Так как эти величины однозначно связаны между собой, то можно пользоваться только одной из них, вычисляя по две остальные. Из соображений практического удобства был выбран водородный показатель pH : большинство растворов, с которыми приходится иметь дело на практике, кислотные.

Определение pH имеет колоссальное значение как в технике, при химических превращениях, так и в медицине (кровь имеет pH 7,3–7,45). Любой значительный воспалительный процесс ведет к изменению pH крови. Обычно величину pH измеряют при помощи индикаторов — веществ, способных менять свою окраску в зависимости от кислотности среды (таблица 9). Современные измерения pH производятся при использовании электрохимических методов, точность которых составляет $\pm 0,01$ единицы pH . При помощи индикаторов в титриметрическом анализе определяют количество кислоты или щелочи, израсходованное в процессе реакции.

Таблица 9 – Интервал перехода и изменение окраски индикаторов

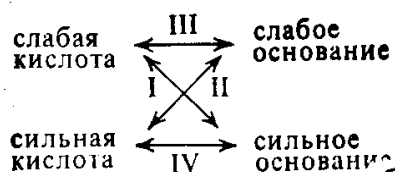
Индикатор	Изменение окраски	Интервал pH
Метиловый оранжевый	Красный – жёлтый	3,1 – 4,4
Бромкрезоловый зелёный	Желтый – голубой	3,8 – 5,4
Бромкрезоловый перпурный	Желтый – пурпурный	5,2 – 6,8
Бромтимоловый синий	Желтый – голубой	6,0 – 7,6
Крезоловый красный	Желтый – красный	7,2 – 8,8
Фенолфталеин	Бесцветный – красный	8,3 – 10,0
Ализариновый жёлтый	Желтый – лиловый	10,0 – 12,0

Гидролизом называют реакции взаимодействия веществ с водой, приводящие к образованию слабодиссоциирующих веществ: слабых кислот или оснований, кислых или основных солей.

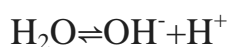
Результат гидролиза можно расценивать как нарушение равновесия диссоциации H_2O . Рассмотрим процессы при растворении солей в воде. Соли, как правило, — сильные электролиты, поэтому происходит их полная диссоциация на ионы, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с ионами H^+ или OH^- воды.

Следовательно, гидролиз солей протекает за счет взаимодействия ионов соли с водой. Этот процесс — частный случай реакций ионного обмена, когда в качестве реагента выступает вода.

В зависимости от катионов и анионов соли можно разбить на ряд групп, различающихся между собой по характеру образующих эти соли кислот и оснований:



I. Соли слабой одноосновной кислоты и сильного однокислотного основания. Например, растворяется ацетат калия. Являясь сильным электролитом, он полностью диссоциирует на ионы, но вода также частично диссоциирует. Возможно возникновение следующего процесса:



Так как уксусная кислота – слабый электролит, то при столкновении ее кислотных остатков с ионами H^+ воды, образуются недиссоциированные

молекулы уксусной кислоты. Удаление из раствора 1цсти ионов Н⁺ вызывает сдвиг равновесия процесса диссоциации воды слева направо. Содержание ионов ОН⁻ в растворе нарастает. Раствор приобретает щелочную реакцию. В ионном виде процесс изображается уравнением



В момент достижения равновесия применение закона действия масс приводит к выражению

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

Н [H₂O] в разбавленных растворах – величина постоянная, поэтому произведение K[H₂O] – тоже константа. Ее называют константой гидролиза K_{гидр}:

$$K_{гидр} = K[H_2O] = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

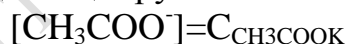
Константу гидролиза можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты. Для этого умножим числитель и знаменатель на [H⁺] и запишем:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}}$$

В результате гидролиза число образующихся молекул слабой кислоты равно числу оставшихся от молекул воды несвязанных ионов [ОН⁻]:



Концентрация ионов соли практически равна концентрации этой соли, так как сильные электролиты диссоциируют полностью:



где C_{CH₃COOK} – концентрация соли в растворе.

Подставляем для K_{гидр}:

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{CH_3COOK}}$$

откуда

$$[OH^-] = (K_{гидр} C_{CH_3COOK})^{1/2}$$

Концентрация ионов гидроксила в растворе соли слабой одноосновной кислоты и сильного однокислотного основания равна квадратному корню из произведения константы гидролиза соли на ее концентрацию. Так как

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{кисл}}, то [OH^-] = \left(\frac{K_w}{K_{кисл}} C_{соль}\right)^{1/2}$$

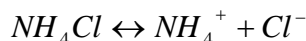
В тех случаях, когда константа диссоциации кислоты очень мала, нельзя пренебрегать в расчете частью ее анионов, связавшейся в недиссоциированные молекулы. В этом случае расчет ведут по более точному выражению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}} - [\text{OH}^-]}$$

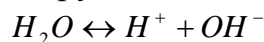
Откуда

$$[\text{OH}^-] = -K_{\text{гидр}} / 2 + (K_{\text{гидр}}^2 / 4 + K_{\text{гидр}} C_{\text{соль}})^{1/2}$$

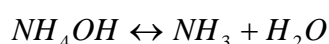
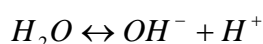
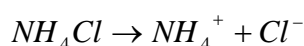
II. Соли сильной одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания. Примером такой соля является хлорид аммония. Он сильный электролит и диссоциирует полностью



Вода также частично диссоциирует



Столкновение ионов NH_4^+ с ионами OH^- приводит к образованию соединения NH_4OH , легко превращающееся в аммиак и воду. Общую схему процесса можно представить уравнением



или в ионной форме



Связывание ионов OH^- из раствора вызывает сдвиг диссоциации воды слева направо. Концентрация ионов H^+ в растворе растет. Таким образом, гидролиз солей слабых однокислотных оснований и сильных одноосновных кислот создает кислую среду.

Рассуждая аналогично I случаю, получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_W}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad \text{Подставим} \quad \text{вместо}$$

$[\text{NH}_4\text{OH}]$ равную ей концентрацию ионов $[\text{H}^+]$, а вместо $[\text{NH}_4^+]$ приближенно равную ей концентрацию соли $C_{\text{соль}}$.

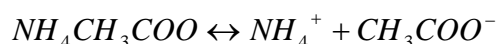
Получим

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{гидр}} C_{\text{соль}})^{1/2}$$

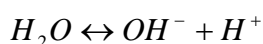
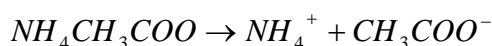
Если образующееся при гидролизе основание очень слабое, то расчет ведут по более точной формуле

$$[\text{H}^+] = -K_{\text{гидр}} / 2 + (K_{\text{гидр}}^2 / 4 + K_{\text{гидр}} C_{\text{соль}})^{1/2}$$

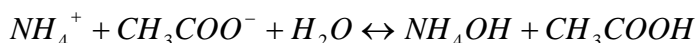
III. Соли слабой одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания. При растворении ацетата аммония в воде наступает его практически полная диссоциация:



Столкновение ионов NH_4^+ и CH_3COO^- с молекулами воды приводит к образованию слабо диссоциирующих молекул соответственно слабого основания NH_4OH и слабой кислоты CH_3COOH по схеме



Так как образующиеся вещества—слабые электролиты, то в результате соли слабых кислот и слабых оснований подвергаются почти полному гидролизу, а реакция среды в растворах определяется соотношением силы кислоты и основания. В ионной форме уравнение гидролиза соли может быть представлено уравнением



Применим к нему закон действия масс для момента равновесия

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Это выражение можно упростить. Умножим числитель и знаменатель на ионное произведение воды

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Константы диссоциации основания и кислоты выражаются соответственно

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

откуда следуют выражения для $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\left[\text{NH}_4^+ = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}} [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-]} \right]$$

$$\left[\text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} \right]$$

Чтобы получить формулу для расчета $[\text{H}^+]$, проведем ряд последовательных преобразований. Из уравнения

$$[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_4\text{OH}]$$

Вместо $[\text{NH}_4\text{OH}]$ подставим равную ей $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, получим

$$\left[\text{NH}_4^+ = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{OH}^-]} \right]$$

Затем в константу диссоциации кислоты

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

введем вместо $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равную ей $[\text{NH}_4^+]$, получим

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] K_{\text{NH}_4\text{OH}} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$$

Умножаем числитель и знаменатель соотношения на $[H^+]$ и после сокращения (CH_3COOH) и преобразований получим

$$[H^+] = (K_{CH_3COOH} K_w / K_{NH_4OH})^{1/2}$$

Из формулы видно, что концентрация ионов водорода в растворе соли слабой кислоты и слабого основания не зависит от концентрации раствора соли, а только от соотношения констант диссоциации кислоты и основания.

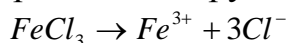
IV. Соль сильного основания и сильной кислоты. Такая соль в растворе диссоциирует полностью, например хлорид калия



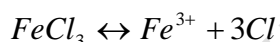
В отличие от рассмотренных выше случаев ионы соли — сильного электролита—не могут образовать с водой слабых электролитов, а раз нет взаимодействия с водой, то, следовательно, соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются. Среда в растворе остается нейтральной.

Факторы, влияющие на процесс гидролиза

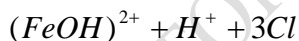
Соль слабого многокислотного основания и сильной одноосновной кислоты. Например раствор $FeCl_3$ содержит только ионы, так как эта соль в растворе диссоциирует полностью



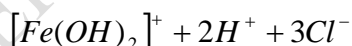
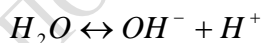
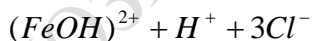
Катион соли представляет собой катион слабого основания, поэтому его столкновение с гидроксильными ионами воды приводит к образованию слабого электролита. Так как вода диссоциирует крайне незначительно, то столкновение ионов Fe^{3+} с тремя ионами OH^- невероятно. Образование $Fe(OH)_3$ в результате гидролиза при обычных условиях невозможно. Очевидно, процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды должен протекать по стадиям



(I стадия)



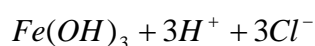
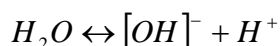
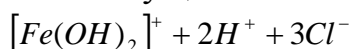
Образовавшийся ион $(FeOH)^{2+}$ может столкнуться еще с одним ионом OH^-



(II стадия)

Возможность для осуществления различных этапов гидролиза не одинакова. Процессу гидролитического взаимодействия по I стадии ничто не препятствует, поэтому он протекает легко: $K_p = 8,9 \cdot 10^{-4}$, и в растворе накапливаются ионы H^+ . Процесс электролитической диссоциации воды сдвигается справа налево. Концентрация ионов OH^- понижается. Вероятность столкновения ионов $(FeOH)^{2+}$ с ионами OH^- в растворе становится незначительной, процесс по II стадии идет гораздо в меньшей степени: $K_p = 4,9 \cdot 10^{-7}$. В итоге II стадии величина OH^- становится еще

меньше, и третий этап гидролиза становится еще менее вероятным. Практически он самопроизвольно не осуществляется

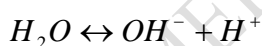
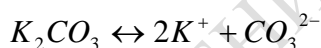


(III стадия)

Из уравнений всех трех этапов процесса видно, что ионы Cl^- участия в реакции не принимают, поэтому влияния на процесс гидролиза не оказывают.

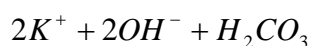
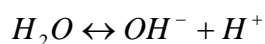
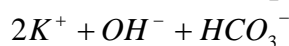
Гидролиз соли многокислотного основания и одноосновной кислоты имеет свои особенности. Процесс протекает по ступеням. При температуре, близкой к комнатной, гидролиз осуществляется практически только по I стадии вследствие накопления в растворе ионов H^+ . Соли слабых многоосновных оснований и сильных кислот создают в растворе кислую среду.

Соли слабых многоосновных кислот и сильных оснований. Рассуждая аналогично предыдущему случаю, можно записать для раствора K_2CO_3 :



(IV стадия)

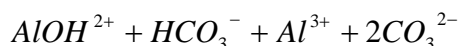
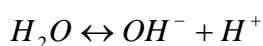
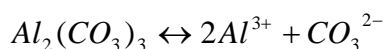
В результате I стадии гидролиза в растворе накапливаются ионы OH^- , подавляющие процесс диссоциации воды. Поэтому при нормальных условиях II стадия гидролиза становится мало вероятной:



(V стадия)

Таким образом, гидролиз солей слабых многоосновных кислот и сильных оснований протекает по стадиям и обычно заканчивается на первой. Раствор соли слабой многоосновной кислоты и сильного основания характеризуется щелочной средой.

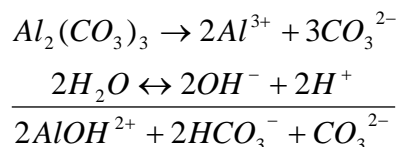
Соли слабой многоосновной кислоты и слабого многокислотного основания. Рассуждаем аналогично предыдущим случаям. Для раствора $Al_2(CO_3)_3$ можно записать:



(I стадия)

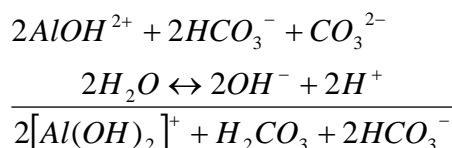
Вторым этапом процесса будет связывание второго иона Al^{3+} в ион основной соли и еще одного иона CO_3^{2-} в HCO_3^- . На I стадии процесса не

происходит заметного накопления в растворе ионов OH^- и H^+ . Поэтому II стадия гидролиза протекает беспрепятственно и оба процесса можно представить суммарным уравнением:



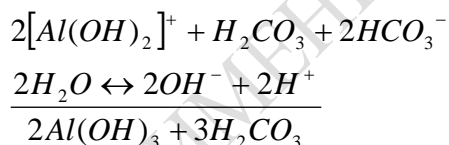
(II и III стадии)

И в результате II стадии не возникает заметного сдвига концентраций H^+ или OH^- в растворе, поэтому процесс диссоциации воды протекает беспрепятственно и обуславливает возможность течения следующих этапов гидролиза



(III и IV стадии)

В результате этих стадий не возникло заметного изменения концентраций H^+ или OH^- в растворе, поэтому возможно продолжение гидролиза



(V и VI стадии)

Таким образом, гидролиз солей слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований протекает сильнее, чем бинарных солей. В результате гидролиза могут образоваться продукты полного гидролиза соли. Стадия, до которой протекает гидролиз соли, определяется соотношением силы основания и кислоты.

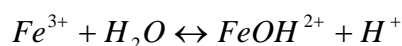
Для характеристики гидролиза различных солей вводятся две величины.. *Константа гидролиза* $K_{\text{гидр}}$ равна в момент динамического равновесия отношению произведения концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций гидролизующихся ионов соли. *Степень гидролиза* $\alpha_{\text{гидр}}$ —отношение числа гидролизованных молекул соли к числу растворенных

$$\alpha_{\text{гидр}} = \frac{N_{\text{гидролизованные}}}{N_{\text{растворенные}}}$$

Константы гидролиза соли растут по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса. Следовательно, возрастает и количество гидролизованных молекул. Степень гидролиза соли возрастает по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса.

Пример 1. К раствору FeCl_3 добавляют раствор K_2CO_3 . Определить полноту гидролиза.

Решение. Процесс гидролиза раствора $FeCl_3$ в сокращенной ионной форме изображается уравнением

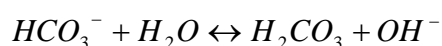
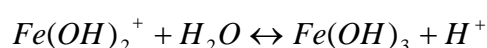
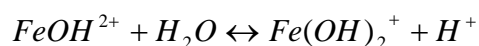


Последующие стадии процесса не идут.

В растворе K_2CO_3 гидролиз протекает по схеме



Таким образом, в результате гидролиза в растворах образуются в избытке противоположные по знаку ионы воды (H^+ и OH^-). При смешивании растворов $FeCl_3$ и K_2CO_3 наступает взаимная нейтрализация ионов H^+ и OH^- . Затруднения для гидролиза по последующим стадиям исчезают, и гидролиз солей слабого основания и сильной кислоты в смеси с солью сильного основания и слабой кислоты идет до конца



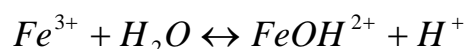
Образование осадка $Fe(OH)_3$ в результате полного гидролиза $FeCl_3$ и непрочной кислоты H_2CO_3 облегчает течение процесса. Следовательно, добавление к раствору гидролизующейся соли другой соли, при гидролизе которой создается иная кислотность, усиливает процесс гидролиза.

Разбавление раствора увеличивает вероятность столкновения ионов растворенного вещества с ионами воды, вследствие этого степень гидролиза растет. Константа гидролиза от разбавления раствора не зависит.

При нагревании раствора увеличивается энергия теплового движения и вероятность столкновения ионов соли с ионами воды. Константа диссоциации воды и ее ионное произведение, а, следовательно, степень гидролиза и константа гидролиза растут. Так, процесс гидролиза раствора хлорида железа, протекающий при нормальной температуре до I стадии, при нагревании может проходить по II и даже по III. Это обусловлено увеличением количества ионов $FeOH^{2+}$, образующихся в результате гидролиза $FeCl_3$ и ростом концентрации ионов OH^- в растворе, вследствие увеличения ионного произведения воды. Процессы гидролиза могут быть усилены или подавлены добавлением соединений, содержащих ионы гидроксила или водорода или веществ, подвергающихся гидролизу.

Пример 2. К раствору $FeCl_3$ добавляют NH_4Cl . Определить изменение процесса гидролиза.

Решение. Процесс гидролиза $FeCl_3$ запишется так



При растворении NH_4Cl осуществляется реакция



Прибавление хлорида аммония к раствору $FeCl_3$ повышает концентрацию ионов H^+ в растворе. Равновесие смещается влево и гидролиз

обеих солей снижается. Таким образом, добавление в раствор гидролизующейся соли другой соли, гидролиз которой сопровождается образованием ионов воды, аналогичных возникающим при гидролизе первой, подавляет гидролиз.

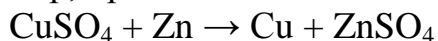
Лекция 16: Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

1. Составление уравнений ОВР методом полуреакций.
2. Основные типы окислительно - восстановительных реакций.
3. Важнейшие окислители и восстановители.

Большинство реакций являются окислительно-восстановительными реакциями (ОВ-реакциями). Они широко встречаются в природе, технике, быту, имеют большое биологическое значение. Фотосинтез, дыхание, гниение – все это ОВ-реакции. Много ОВ-реакций протекает в живых организмах.

В основе современных представлений об ОВ-реакциях лежат электронные представления, которые были предложены русским ученым Писаржевским в 1913г.

ОВ-реакции – это такие реакции, которые протекают с переходом электронов от одних частиц (восстановителя) к другим (окислителю), например, при вытеснении цинком меди из раствора сульфата меди (II).



При этом два электрона от атома цинка переходят к ионам меди, поэтому данная реакция будет ОВ-реакцией.

Можно дать и другое определение: **ОВ-реакция** – это реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ.

Например, $\overset{+2}{\text{Cu}}\overset{0}{\text{SO}}_4 + \overset{0}{\text{Zn}} \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+2}{\text{Zn}}\overset{0}{\text{SO}}_4$. В этой реакции изменяют степени окисления атомы цинка и меди, поэтому она будет ОВ-реакцией.

При протекании ОВ-реакции происходит процесс окисления и процесс восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов частицей (молекулой, атомом, ионом). Частица, отдавая электроны, окисляется, а сама является восстановителем по отношению к другой частице.



При окислении степень окисления атома повышается (цинк повышает степень окисления от нуля до +2, то есть переходит из менее окисленного состояния Zn^0 в более окисленное состояние Zn^{2+}).

Восстановление – это процесс присоединения электронов частицей. Частица, присоединяя электроны, восстанавливается, а сама является окислителем по отношению к другой частице.

$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ - процесс восстановления, а ион Cu^{2+} будет окислителем. При восстановлении степень окисления атома уменьшается (медь понижает степень окисления с +2 до нуля).

Окисление и восстановление – это два неразрывно связанных процесса, то есть единый процесс в ОВ- реакции. Один без другого протекать не могут, то есть в ОВ - реакции одновременно с процессом окисления происходит и процесс восстановления. При этом сколько электронов отдает восстановитель при окислении, столько же электронов принимает окислитель при восстановлении и, таким образом, во всей ОВ-реакции не может быть ни лишних, ни недостающих электронов. Так в реакции одновременно с процессом окисления Zn , отдающего электроны, происходит процесс восстановления ионов Cu^{2+} , принимающего два электрона. Таким образом, окисление и восстановление – это два сопряженных процесса в ОВ-реакции, а окислитель и восстановитель (Cu^{2+} и Zn^0) составляют **сопряженную пару** в вышеприведенной ОВ-реакции.

Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от строения атома данного элемента и определяются положением элемента в ПСЭ. В периоде слева направо (\rightarrow) восстановительные свойства элементов уменьшаются, а окислительные свойства увеличиваются. В главных подгруппах сверху вниз восстановительные свойства элементов увеличиваются. Поэтому чем правее и выше находится элемент в ПСЭ, тем будет проявлять более сильные окислительные свойства. Самыми сильными окислителями поэтому являются галогены (кроме иода) и кислород. И наоборот, чем левее и ниже находится элемент в ПСЭ, тем сильнее проявляет восстановительные свойства. Поэтому самыми сильными восстановителями являются щелочные (Na , K , Cs и др.) и щелочноземельные (Ca , Sr , Ba) металлы.

Окислительно-восстановительные свойства зависят также от степени окисления элемента в веществе:

1) Если элемент (например, Mn и Cr) находится в **высшей** степени окисления (например, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.), то он может только понижать степень окисления, то есть только принимать электроны, являясь только **окислителем**.

2) Если элемент (например, йод и сера) находится в **низшей** степени окисления (KI , Na_2S и др.), то может только повышать степень окисления, являясь только **восстановителем**.

3) Если элемент может проявлять в соединениях различную степень окисления и при этом в данном соединении имеет промежуточную степень окисления (Na_2SO_3 , NaNO_2 , MnO_2), то данный элемент может и повышать степень окисления, и понижать, то есть может и окисляться, и восстанавливаться, проявляя **окислительно-восстановительную двойственность** (то есть может быть и окислителем, и восстановителем). Например, в KNO_2 азот имеет промежуточную степень окисления, равную +3 и может повышать ее до +5 (окисляясь до KNO_3), и понижать до +2 (NO), то есть KNO_2 может быть и окислителем, и восстановителем.

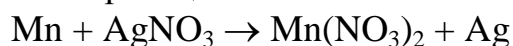
Вначале подбирают исходные реагирующие вещества, среди которых должен быть окислитель и восстановитель (А + В). Затем записывают продукты реакции (Д + Е), в которые превращаются исходные вещества. В результате получили схему ОВ-реакции: $A + B \rightarrow D + E$.

Затем расставляются коэффициенты в уравнении ОВ-реакции. Для составления уравнений ОВ-реакций используются два метода:

- 1) Метод электронного баланса;
- 2) Ионно-электронный метод или метод полуреакций.

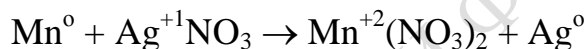
Разберем оба метода в отдельности.

Дана молекулярная схема реакции:



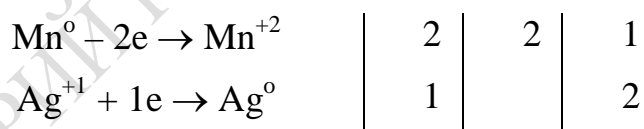
Необходимо расставить коэффициенты.

1) Определяем степень окисления всех элементов во всех исходных и образующихся веществах и отмечаем (то есть пишем) степени окисления только тех элементов, у которых степень окисления изменилась (то есть у серебра и марганца):

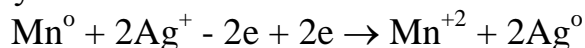


2) Определяем окислитель и восстановитель. Марганец повышает степень окисления от нуля до +2, то есть отдал два электрона, поэтому окисляется, являясь восстановителем. Серебро понижает степень окисления от +1 до нуля, поэтому восстанавливается, принимая один электрон, являясь окислителем.

3) Составляем схему перемещения электронов от восстановителя к окислителю, то есть составляем уравнения процессов окисления и восстановления:

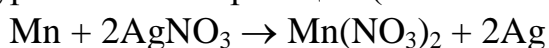


Так как должен быть электронный баланс во всей ОВ-реакции (то есть сколько электронов отдает восстановитель, то столько же электронов должен принять окислитель), то на один атом марганца Mn^0 требуется два иона серебра Ag^+ , то есть получаем:



В самом деле, один атом марганца отдает два электрона, а два иона Ag^+ присоединят эти два электрона. Таким образом, будет электронный баланс во всей ОВ-реакции и не будет ни лишних электронов, ни недостающих электронов.

В итоге получаем уравнение ОВ-реакции (вместе с коэффициентами):



1. Метод полуреакций.

Этот метод, как и метод электронного баланса, основывается на том положении, что число электронов, отданных восстановителем, должно

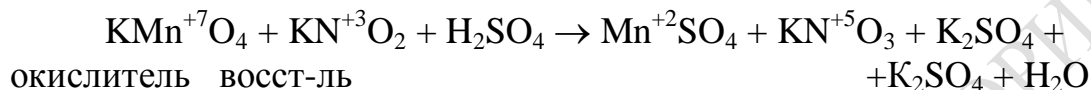
равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Только метод электронного баланса рассматривает отдельные атомы элементов (Mn^{+7} , Ag^+ , Cr^{+6} , N^{-3}), а метод полуреакций рассматривает частицы (ионы, молекулы), которые реально есть в растворе, в котором протекает ОВ-реакция.

Рассмотрим ОВ-реакцию, протекающую в кислой среде (среду создает H_2SO_4):

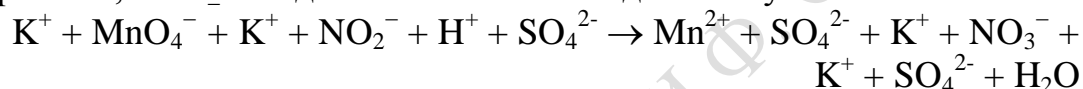


это молекулярная схема реакции

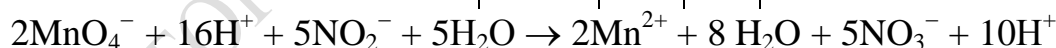
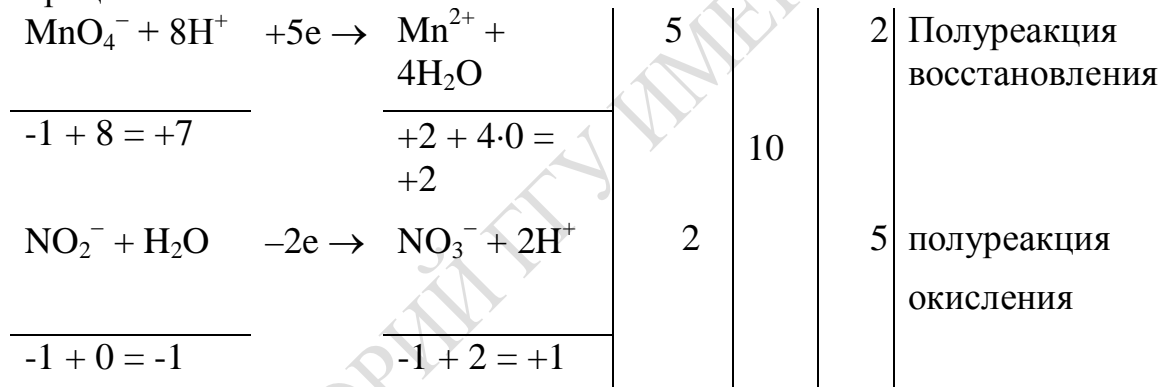
Определяем степени окисления элементов, которые изменяют степени окисления (то есть марганца и азота), а затем определяем окислитель и восстановитель.



Далее записываем ионную схему реакции: сильные и хорошо растворимые электролиты записываем в виде ионов; слабые электролиты, неэлектролиты, газы и осадки записываем в виде молекул:

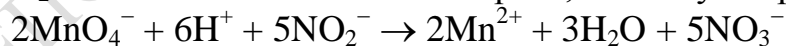


Затем составляем полуреакции окисления и восстановления, то есть процессы окисления и восстановления.

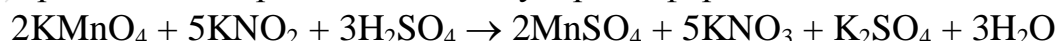


(это уравнение получили после сложения двух полуреакций)

H_2O и ионы H^+ есть слева и справа, поэтому сокращаем:



Уравнение ОВ-реакции в молекулярной форме:



Лекция 17: Электрохимические процессы

1. Нормальные (стандартные) электродные потенциалы окислительно - восстановительных систем.
2. Окислительно - восстановительные потенциалы и направления протекания окислительно - восстановительных реакций.
3. Влияние pH среды на величину окислительно - восстановительного потенциала.

При погружении металлической пластинки в раствор собственной соли имеют место два основных процесса. Первый процесс-это ионизация металла пластинки, где в узлах кристаллической решетки находятся ионы – атомы:



Ионизация происходит под действием полярных молекул растворителя (воды). Образующиеся при этом электроны концентрируются на пластинке, заряжая ее отрицательно, а образующиеся катионы металла переходят с пластинки в раствор и концентрируются возле пластинки. Второй процесс – это взаимодействие молекул растворителя с ионами металла, т.е. сольватация образующихся ионов: $m\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Me}^{n+} + m\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}$

Эти два основных процесса были положены в основу сольватационной теории возникновения электродного потенциала и впервые предложены Л.В.Писаржевским (1912-1914). Спустя некоторое время между этими процессами устанавливается динамическое равновесие: $\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + m\text{H}_2\text{O} + n\text{e}^-$ или упрощенно: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$. На границе металл-раствор возникает равновесный двойной электрический слой (ДЭС): на поверхности пластинки – отрицательный заряд, вблизи – положительные ионы Me^{n+} . Между ними возникает скачок потенциала, который называется электродным потенциалом. Потенциал, возникающий в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом. Условное обозначение системы металл-раствор Me/Me^{n+} , где вертикальной чертой отмечена граница раздела твердая фаза-раствор. Система, в которой металл погружен в раствор собственной соли, называется электродом или полуэлементом. Значение электродного потенциала, возникающего на границе металл-раствор, зависит от природы металла, активности ионов этого металла и от температуры. Значения электродных потенциалов рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.]}}$$

где R – 8,314 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура (в °К);

F – число Фарадея (равно 96 500 Кулон/моль экв.)

[окисл.] – концентрация окисленной формы;

[восст.] – концентрация восстановленной формы;

n – число электронов в электродном процессе.

Например, для электродного процесса $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$. Тогда $n = 2$, Zn^{2+} - окисленная форма, а Zn^0 – восстановленная форма. $\varphi^0 = -0,76$ в - это стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал, когда $[Zn^{2+}] = 1$ моль/л.

Тогда получаем $\varphi = -0,76 + (8,314 \cdot 298 \text{ K} / 2 \cdot 96 500) \cdot \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^0]}$. Зная

$[Zn^{2+}]$, можем рассчитать φ при данной концентрации ионов Zn^{2+} в растворе

($[Zn^0] = \text{const}$ и можно не включать в расчет φ).

Стандартный водородный электрод. Абсолютное значение электродного потенциала в настоящее время измерить или рассчитать невозможно. Но можно определить значение электродного потенциала относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Согласно международному соглашению таким стандартом служит стандартный (нормальный) водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль: $= 0,0\text{В}$. Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор H_2SO_4 или HCl с $a_{H^+} = 1$ моль/л, через который все время пропускается газообразный H_2 под давлением $101,3$ кПа при 298К . Платина в электродном процессе не участвует. Ее роль сводится к адсорбции на своей поверхности водорода и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода следующее: $H^+ | (Pt)H_2$. На поверхности платины протекает процесс: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. Если пластинку любого металла соединить со стандартным водородным электродом, то получим значение стандартного электродного потенциала данного металла: $(Pt) H_2 | H^+ || Zn^{2+} | Zn$ Располагая металлы в порядке увеличения стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов.

Окислительно - восстановительные потенциалы.

Потенциалы, измеренные при температуре равной 25^0C , $P=101,325\text{кПа}$ и концентрации ионов 1 моль/л **называются стандартными электродными потенциалами E^0 или окислительно – восстановительным или редокс – потенциалами.** В таблице расположены в порядке их возрастания, что соответствует падению восстановительной и росту окислительной активности.

Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом. (Получают ряд стандартных электродных потенциалов металлов в водных растворах).

1) чем меньше электродный потенциал металла E^0 , тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов (в ряду стандартных электродных потенциалов).

2) металлы, имеющие отрицательные значения электродных потенциалов, стоящие левее водорода, способны его вытеснить из разбавленных растворов кислот.

3) каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

4) с ростом потенциала полуреакций окислительная форма/восстановительная форма (сверху вниз) в ряду стандартных электродных потенциалов уменьшаются восстановительные свойства восстановленной формы и увеличиваются окислительные свойства окисленной формы.

Возможность и направление протекания ОВР. Для установления возможности самопроизвольного протекания в стандартных условиях ОВР помимо расчета ЭДС, можно воспользоваться нахождением ΔG^0_{298} для этой реакции. Отрицательное значение ΔG^0_{298} как и положительное значение ЭДС, свидетельствует о том, что в стандартных условиях при 298 К эта реакция может протекать самопроизвольно, без подвода энергии извне.

При обратимом осуществлении ОВР в условиях $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ изменение энергии Гиббса будет равно электрической работе $A_{эл.}$, совершаемой системой.

$$\Delta G^0 = - A_{эл.}$$

Потенциал ОВ пары вычисляют по уравнению Нернста.

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}; \quad C_{\text{исх.}} / C_{\text{прод.}} = 1/K$$

В состоянии равновесия активности реагентов и продуктов приобретут равные значения и ЭДС станет равной нулю, а выражение под знаком логарифма $1/K$, тогда $\ln 1/K = \ln 1 - \ln K$; $\ln 1 = 0$

$$0 = \Delta E^0 + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln \frac{1}{K}$$

$$\Delta E^0 - (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln K$$

$$\text{или } +n \cdot F \cdot \Delta E^0 = RT \cdot \ln K$$

$$-n \cdot F \cdot \Delta E^0 = \Delta G$$

В соответствии со II законом термодинамики самопроизвольно протекают только процессы имеющие $\Delta G < 0$, то реакция ОВР идет слева направо, только если ЭДС > 0.

$$\Delta G_p = -RT \cdot \ln K = -nF \cdot \Delta E^0$$

$$\ln K = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{RT}$$

Если взаимодействует сильный окислитель с сильным восстановителем, то происходит односторонний процесс. Он практически протекает до конца, т.к. его продуктами обычно является соединения со слабо выраженными

окислительно–восстановительными свойствами. При малом отличии окислительно–восстановительной активности исходных веществ и продуктов реакции процесс является двусторонним. Для количественной оценки направленности процессов пользуются значениями G^0 реагентов и продуктов реакции, а для частного случая ОВР, протекающих в разбавленных водных растворах при $t=25^{\circ}\text{C}$, 101кПа можно пользоваться значениями нормальных электродных потенциалов.

Сопоставляя электродные потенциалы соответствующих систем,, можно заранее определять направление в котором будет протекать ОВР.

Стандартная э.д.с. E^0 гальванического элемента связана со стандартной энергией Гиббса ΔG^0 протекающей в элементе реакции соотношением.

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E^0$$

С другой стороны ΔG^0 связана с константой равновесия K реакции уравнением.

$$n \cdot F \cdot \Delta E^0 = 2,3 \cdot RT \cdot \lg K$$

$$\lg K = n \cdot F \cdot \Delta E^0 / 2,3 RT$$

$$\lg K = n \cdot \Delta E^0 / 0,059$$

Эту работу можно предоставить как количество переменного в ходе этого процесса электричества nF (n – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в элементарном акте реакции, F – постоянная Фарадея), умноженное на разность потенциалов E между электродами соответствующего гальванического элемента.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Для ОВР при $T = 298$ $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$

При условиях, отличающихся от стандартных, для системы

$\text{Ox} + ne \leftrightarrow \text{Red}$ электродный потенциал определяется уравнением Нернста

$$E_{\text{ox/Red}} = E^0_{\text{ox/Red}} - (RT/n \cdot F) \cdot \ln(C(\text{Red})/C(\text{Ox}))$$

$E_{\text{ox/Red}}$ и $E^0_{\text{ox/Red}}$ – электродный и стандартный потенциалы системы.

n – число электронов, участвующих в процессе.

$C(\text{Red})$ и C_{ox} молярные концентрации восстановленной и окисленной форм.

$$E_{\text{ox/Red}} = E^0_{\text{ox/Red}} - (0,059/n) \cdot \lg C(\text{Red})/C(\text{Ox})$$

$$\text{или } E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

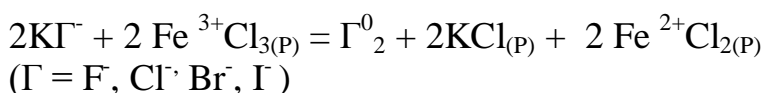
Например :

для системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 - (0,059/5) \cdot \lg (C_{\text{Mn}^{2+}}/C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{(\text{H}^+)}^8)$$

Пример:

Выбрать галогенид калия в качестве восстановителя для FeCl_3



По таблице: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{В}$

$$E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2,86\text{В}$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36\text{В}$$

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,07\text{В}$$

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,54\text{В} < 0,77\text{В}$$

Вычислим э.д.с. с участием галогенидов для KI

$\Delta E_{298}^0 = E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{восст.}}^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23\text{В} > 0$. Только иодид калия будет восстанавливать FeCl_3 , т.к. $\Delta E_{298}^0 > 0$.

Пример. Рассмотрим ОВ-реакцию $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$. Изменение энергии Гиббса при стандартных условиях для любой ОВ-реакции будет равно:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = -ZF(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0),$$

где F – число Фарадея, равное 96 500 Кулон/моль экв.,

Z – число электронов, участвующих в данной ОВ-реакции,

$\varphi_{\text{окисл.}}^0$ и $\varphi_{\text{восст.}}^0$ – стандартные электродные потенциалы окислительной ($\varphi_{\text{окисл.}}^0$) и восстановительной ($\varphi_{\text{восст.}}^0$) систем.

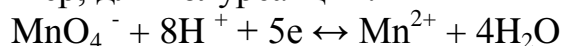
Для ОВ-реакции $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$, окислительной системой будет медная, для которой $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34\text{В}$, а восстановительной системой будет цинковая, для которой $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76\text{В}$. При этом $Z = 2$, т.е. два электрона передаются в этой ОВ-реакции от цинка к ионам Cu^{2+} . Поэтому получаем:

$$\Delta G^0 = -ZF(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0) = -2 \cdot 96\,500 (+0,34 - (-0,76)) = -212\,300\text{ Дж.}$$

Для данной ОВ-реакции получили $\Delta G^0 < 0$, поэтому эта реакция будет протекать в прямом направлении, т.е. слева направо (\rightarrow).

Таким образом, ОВ-реакция будет протекать в прямом направлении (т.е. ΔG^0 будет меньше нуля) в том случае, когда $\varphi_{\text{окисл.}}^0 > \varphi_{\text{восст.}}^0$.

Влияние кислотности (рН) среды. Величина рН реакционной смеси непосредственно влияет на окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций, если в них участвуют ионы водорода (или гидроксила). Например, для полуреакции:



уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \cdot \lg(C_{\text{Mn}^{2+}}/C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{(\text{H}^+)}^8) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \cdot 1 \cdot (10^{-5})^8/1 = +1,04\text{В}$$

При рН = 5 ($[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л) и $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1$ моль/л:
а при рН = 0 ($[\text{H}^+] = 1$ моль/л) и $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1$ моль/л:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + (0,059/5) \cdot \lg (C_{\text{Mn}^{2+}}/C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{(\text{H}^+)}^8) = +1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \cdot 1 \cdot 1^8/1 = +1,51 \text{ В}$$

Откуда видно, что подкисление среды (уменьшение рН) приводит к увеличению окислительно-восстановительного потенциала полуреакции и усилению окислительных свойств перманганата.

Лекция 18: Основные положения координационной теории

1. Строение комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, комплексный ион.
2. Катионные, анионные и нейтральные молекулы.
3. Принципы современной номенклатуры комплексных соединений.

Комплексные соединения – это важнейший класс химических веществ. Комплексные соединения чрезвычайно многообразны. Число известных в настоящее время комплексных соединений значительно больше такового всех других неорганических веществ. Эти соединения образуют собственный раздел химии.

Определить, что же такое есть комплексные соединения, трудно. В этом вопросе до сих пор нет единства взглядов, что связано с исключительным многообразием комплексных соединений и многообразием их характерных свойств. Комплексными соединениями называются такие соединения, в узлах кристаллов которых находятся сложные частицы (комплексы), способные к самостоятельному существованию не только в кристалле, но и в растворах. Например, в узлах кристалла соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ находятся ионы Cl^- и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, эти же частицы существуют и в растворе.

Следует однако сказать, что данное здесь определение понятия «комплексные соединения», отражая существенные признаки соединений этого типа, далеко неисчерпывающее и применимо лишь в определенных пределах.

В структуре комплексного соединения различают следующие структурные единицы:

1. **центральная частица или комплексообразователь** – в качестве такой частицы может служить ион или центральный атом;
2. **лиганды** – это атомы, группы атомов или ионы, связанные с центральной частицей;

3. число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется **координационным числом**. Координационное число характеризует координационную ёмкость комплексообразователя;

4. центральный атом (комплексообразователь) и лиганды образуют **внутреннюю сферу**. Внутренняя сфера заключается обычно при записи комплексного соединения в квадратные скобки;

5. частицы вне внутренней сферы образуют **внешнюю сферу** и представляют собой катионы или анионы.

Рассмотрим пример: $K_4[Fe(CN)_6]$.

Fe^{2+} - комплексообразователь;

CN^- - лиганды, их 6;

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ - внутренняя сфера, имеет заряд 4⁻;

6 – координационное число (к. ч. = 6);

ионы K^+ - внешняя сфера.

Как уже говорилось, в качестве комплексообразователя могут выступать или катион, как в приведенном примере, или нейтральный атом, как, например, в карбонилах металлов: $[Fe^0(CO)_5]$, $[Ni^0(CO)_4]$.

Комплексообразование (способность играть роль центрального атома) особенно характерно для d- элементов, но в этом качестве способны выступать практически все элементы таблицы Менделеева. По комплексообразующей способности элементы располагаются в следующий ряд: d, f > p > S.

Самой низкой комплексообразующей способностью обладают S-элементы. В качестве примеров комплексных соединений d, p, S- элементов приведем следующие: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $Na[Al(OH)_4]$, $K[BH_4]$, $H_2[SiF_6]$, $K_2[Be(OH)_4]$.

Лигандами в комплексах могут выступать анионы (Cl^- , I^- , CN^- , OH^- и др.) и нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , N_2H_4 и др.).

Общим для всех этих частиц является присутствие в них атома с неподелённой электронной парой, способного по этой причине проявлять электронодонорные свойства.

Лиганды, содержащие только один электронодонорный атом и поэтому образующие с комплексообразователем только одну σ – связь (например, NH_3 , CN^- и др.), называются **монодентатными** (буквально, «однозацепными»).

Лиганды, которые имеют два донорных атома (например, этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$) называются бидентатными. Известны также лиганды и с большим числом донорных атомов.

Координационное число характеризует координационную ёмкость комплексообразователя и определяется природой как комплексообразователя, так и лигандов. Под природой мы понимаем, прежде всего, заряд этих частиц и размеры: чем больше заряд комплексообразователя и ионный или атомный радиус, тем больше его координационная ёмкость. Известно, что с возрастанием порядкового номера элемента в группе периодической системы Менделеева Д.И. ионный и

атомный радиус элементов возрастает. В этом же направлении возрастают и координационные числа элементов. Так, для d- металлов четвертого периода наиболее характерны координационные числа 4, 6, а для их аналогов шестого периода становятся обычными координационные числа 8, 9, 10 и даже 12.

Если сравниваются центральные частицы (комплексообразователи) близкого радиуса, то решающее значение приобретает их заряд. Найдена такая зависимость между степенью окисления центральной частицы и координационным числом:

с.о.	к.ч.	Пример
+1	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
+2	4	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
+3	6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$
+4	6, 8	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+2}$

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$.

По природе лигандов различают следующие комплексные соединения:

1) аквакомплексы – (лиганды – молекулы воды) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

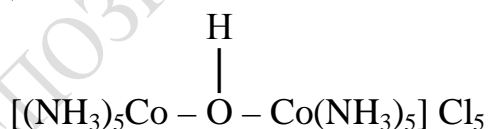
2) аммиакаты – (лиганды – молекулы аммиака) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

3) гидроксокомплексы – (лиганды – ионы OH^-) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

4) ацидокомплексы – (лиганды – кислотные остатки, т.е. анионы) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

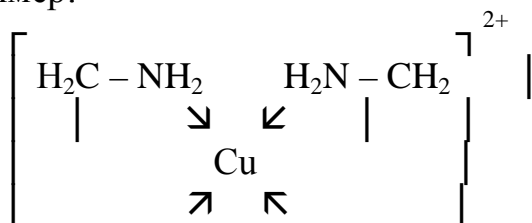
5) комплексные соединения смешанного типа – (в одном комплексе различные лиганды) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

6) отдельный класс комплексных соединений составляют многоядерные комплексы, которые имеют более одной центральной частицы:



7) хелатные (клешневидные) комплексные соединения. Если оба донорных атома бидентатного лиганда связаны с одним и тем же центральным атомом и образуют таким образом замкнутую систему, то такое комплексное соединение называется **хелатом** (от греческого chela – клешня).

Например:





Координационное число Cu^{+2} равно 4.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям простых солей, кислот и оснований с той лишь разницей, что указывают лиганды и степень окисления комплексообразователя. При этом лиганды называют:

H_2O – «акво»	OH^- – «гидроксо»	SO_4^{2-} – «сульфато»
NH_3 – «аммин»	Cl^- – «хлоро»	NO_3^- – «нитрато»
CO – «карбонил»	CN^- – «циано»	NO_2^- – «нитрито»

В названии большинства лигандов окончанием служит буква «о». Исключений из этого правила немного. Например, «аммин», «карбонил».

Основные правила номенклатуры комплексов следующие:

- 1) в первую очередь называют катион (комплексный или простой); во вторую – анион (комплексный или простой);
- 2) название комплексной частицы начинается с лигандов, при этом указывается их число – ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Затем называют комплексообразователь (русское или латинское название) и указывается в скобках римскими цифрами его степень окисления;
- 3) если комплексная частица является анионом, то к названию комплексообразователя добавляется окончание – ат.

Примеры: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ – натрия гексахлороплатинат (IV);
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахрома (III) хлорид;

Как уже сказано выше, химические связи комплексообразователя с лигандами и ионами внешней сферы различны. В первом случае химическая связь имеет преимущественно ковалентный, а во втором – ионный характер. Вследствие этого в водных растворах комплексные соединения легко диссоциируют с отщеплением внешней сферы.

1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ – первичная диссоциация комплексного соединения (как сильного электролита).

В то же время диссоциация комплексного иона идет в сравнении с первичной диссоциацией в незначительной степени, т.е. комплексный ион диссоциирует обратимо как слабый электролит: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ – вторичная диссоциация комплекса. Вторичная диссоциация комплекса может быть охарактеризована константой равновесия, называемой константой нестойкости (K_H):

$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Константа нестойкости характеризует устойчивость комплекса: чем больше значение K_H , т.е. чем больше концентрация в растворе ионов, на которые диссоциирует комплекс, тем слабее, более неустойчив комплекс, и наоборот.

Например, сравним K_H следующих комплексов (таблица 10):

Таблица 10 – Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплекс	K_H
$[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$

Самый прочный комплекс – последний – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, поскольку его константа нестойкости самая маленькая.

При изучении комплексных соединений используют также величину, обратную константе нестойкости. Эта величина называется константой устойчивости (K_y) или константой образования ($K_{\text{обр}}$) комплекса:

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

Чем больше значение K_y , тем более устойчив данный комплекс. Значения K_H и K_y комплексов приводятся в справочниках при 25°C.

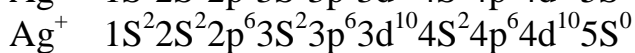
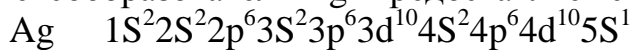
Для объяснения и расчета химической связи в комплексных соединениях используется несколько методов – метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей и теория поля лигандов. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки.

Мы рассмотрим химическую связь в комплексных соединениях только с позиций метода валентных связей. Основные положения этого метода:

- 1) химическая связь образуется при перекрывании электронных облаков с образованием обобществленной пары электронов;
- 2) химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков. При этом при образовании соединения происходит гибридизация атомных орбиталей, способствующая более сильному перекрыванию электронных облаков;
- 3) тип гибридизации центрального атома (комплексообразователя) определяет геометрию комплексного соединения.

В комплексных соединениях химические связи между комплексообразователем и лигандами и ионами внешней сферы различны. Взаимодействие комплексообразователь – внешняя сфера имеет преимущественно электростатический (ионный) характер. Взаимодействие комплексообразователя с лигандами осуществляется по донорно – акцепторному механизму, образованная связь имеет преимущественно ковалентный характер. Именно поэтому комплексные соединения легко диссоциируют на внутреннюю и внешнюю сферу, но внутренняя сфера диссоциирует лишь незначительно.

Примеры: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Молекулы лигандов NH_3 – доноры электронов, комплексообразователь Ag^+ предоставляет свободные орбитали:



В образовании связи принимают участие 5S и одна 5p орбитали иона Ag^+ , которые образуют две Sp- гибридные орбитали. Конфигурация комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - линейная.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. $\text{Ni}^{+2} \quad 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{p}^6 3\text{S}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^8 4\text{S}^0 4\text{p}^0 4\text{d}^0$. В образовании шести ковалентных связей с шестью молекулами NH_3 принимают участие 4S, 4p, две 4d – орбитали иона Ni^{2+} , которые в результате Sp^3d^2 - гибридизации образуют шесть равноценных гибридных орбиталей. Такому типу гибридизации соответствует октаэдрическая структура комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Биологическая роль и применение комплексных соединений.

Роль комплексных соединений в биологических процессах чрезвычайно велика, так как они лежат в основе живой природы. Два вещества, без которых не возможна жизнь высших животных и растений (гемоглобин и хлорофилл) являются комплексными соединениями. Многие ферменты для проявления своей максимальной активности требовали либо добавления иона металла, либо эти ферменты уже содержали ион металла, то есть являлись металлоферментами. Активным центром в металлоферментах, которые являются комплексными соединениями, является ион металла (комплексообразователь), участвующий в каталитическом процессе. Так, ферменты каталаза и пероксидаза, которые катализируют реакции окисления пероксидом водорода, имеют в своей структуре ген (как в гемоглобине), в центре которого находится ион железа.

Молибденсодержащие ферменты участвуют в организме в окислительно-восстановительных реакциях. Важное значение имеют ферменты содержащие марганец Mn^{+2} или Mn^{+3} и др..

В медицине применяются комплексоны – это полиидентатные лиганды (этилендиамин тетрауксусная кислота и др.), которые образуют с токсичными ионами металлов растворимые в воде комплексы и этим способствуют выведению этих ионов металлов из организма (ионы свинца, ртути, цинка, а также избыток ионов меди и железа). Применяя комплексоны, лечат лучевую болезнь и болезни, связанные с отложением в организме малорастворимых солей.

Было также установлено, что некоторые комплексы платины обладают противоопухолевой активностью, например, цис – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Лекция 19: Характер химической связи в комплексных соединениях

1. Понятие об основных положениях теории координационной связи.
2. Константа нестойкости комплексов.
3. Использование комплексообразования для растворения труднорастворимых электролитов.

Развитие представлений о природе комплексных соединений тесно связано с созданием и развитием общей теории химической связи. Уже в 20-х годах появились первые работы, применявшие идеи ионной и ковалентной связи к комплексным соединениям. Так, Косселю и Магнусу принадлежит большая заслуга в разработке электростатических представлений, а приложение идеи о парноэлектронной связи разрабатывалось в работах Сиджвика.

В дальнейшем было разработано три квантовомеханических метода: МВС, теория кристаллического поля (ТКП) и ММО. Ни один из этих методов не предназначался для объяснения связи только в комплексных соединениях, но и в этой области применение их оказалось весьма успешным. Они не являются противоположными друг другу. Наоборот, во многих отношениях они дополняют друг друга, трактуя одни и те же вопросы с различных точек зрения, и зачастую приводят к идентичным результатам.

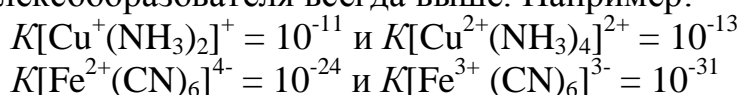
МВС, являющийся развитием идей о парноэлектронной связи, широко использовался в 30—40-х годах. В последующее десятилетие он уступил место ТКЛ, которая представляет собой возрождение электростатических представлений на квантовомеханической основе. Усовершенствованная модель ТКП, учитывающая наличие в комплексах определенной доли ковалентной составляющей, известна под названием теории поля лигандов (ТПЛ). Наиболее современным и универсальным методом, охватывающим все случаи взаимодействия, является ММО. Интерес к этому методу и количество полученных при помощи его результатов непрерывно возрастают. Несмотря на это в настоящее время из трех квантовомеханических методов ведущую роль играет ТКП, при помощи которой более просто с меньшей затратой труда получено наибольшее количество результатов.

По простой электростатической модели (Коссель и Магнус, 1916—1922) взаимодействие между комплексообразователем и ионными или полярными лигандами подчиняется закону Кулона. При этом предполагается, что образующие комплекс частицы представляют собой недеформируемые шары с определенным зарядом и радиусом. Устойчивый комплекс получается, когда силы притяжения к ядру комплекса уравновешивают силы отталкивания между лигандами. При дальнейшем увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними возрастают и комплекс становится непрочным. Эта модель позволила для ряда комплексов металлов оценить устойчивость, предсказать координационные числа и пространственное

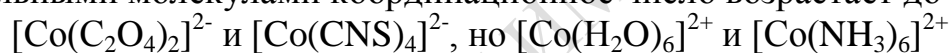
расположение лигандов.

На основе кулоновского взаимодействия заряженных частиц с учетом принципа наименьшей энергии системы были рассчитаны оптимальные значения координационных чисел. Так, для комплексообразователей в степени окисления +1 координационная валентность (КВ) равна 1 или 2; для степени окисления +2 $KВ = 2$, а для +3 $KВ = 4,5$ или 6. Кроме того, было показано, что наиболее распространенным координационным числам 2, 4, 6 соответствуют линейные, тетраэдрические и октаэдрические комплексы.

Согласно закону Кулона, прочность комплекса увеличивается с ростом заряда и уменьшением радиусов комплексообразователя и лигандов. Например, для галогенокомплексов алюминия $[AlF_4]^-$ устойчивость убывает в направлении от фторокомплексов к иодокомплексу, так как в этом ряду закономерно растет размер лигандов. Устойчивость комплексов с одними и теми же лигандами в более высокой степени окисления комплексообразователя всегда выше. Например:



Так как силы отталкивания между ионами больше, чем между нейтральными лигандами, координационное число в комплексе с ионными лигандами оказывается меньше, чем в комплексе с дипольными молекулами. С ионными лигандами Co^{2+} дает комплексы с $KВ = 4$, тогда как с дипольными молекулами координационное число возрастает до 6:



Электростатическая теория очень наглядна, и потому для качественных выводов ею широко пользуются и теперь. Однако она не в состоянии объяснить целый ряд фактов: 1) почему существуют комплексы с неполярными лигандами и комплексообразователем в нулевой степени окисления, например $[Fe(CO)_5]$, $[Ca(NH_3)_6]$ и др.; 2) почему комплексы переходных металлов второго и третьего рядов характеризуются большей устойчивостью сравнительно с комплексами переходных металлов первого ряда. При одинаковом заряде размеры ионов второго и третьего рядов переходных металлов больше, чем у первого, и поэтому по электростатическим представлениям комплексы тяжелых металлов должны были быть менее устойчивыми; 3) чем обусловлены магнитные и оптические свойства комплексных соединений.

Весьма наглядным способом описания комплексных соединений является МВС, предложенный и разработанный Полингом в 30-х годах, вскоре после создания квантовой механики. В основе метода лежат следующие положения:

1. Связь между комплексообразователем и лигандами донорно-акцепторная. Лиганды предоставляют электронные пары, а ядро комплекса — свободные орбитали. Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей. При этом учитываются только угловые функции, вкладом радиальной составляющей пренебрегают.

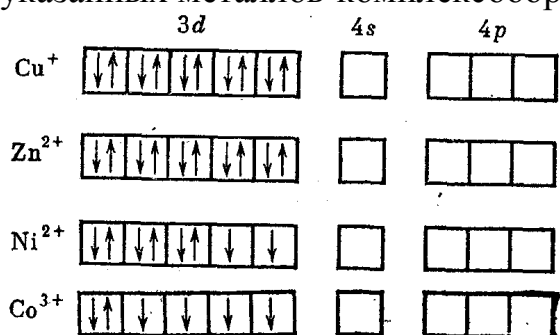
2. Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи,

подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лигандов. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса.

3. Дополнительное упрочнение комплекса обусловлено тем что наряду с σ -связями могут возникать и π -связи. Это происходит, если занятая электронами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда. Перераспределение электронной плотности в результате σ - и π -связывания происходит в противоположных направлениях: при возникновении σ -связи идет перенос на комплексообразователь, при π -связывании — от него к лигандам.

4. Магнитные свойства, проявляемые комплексом, объясняются исходя из заселенности орбиталей. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен. Спаренность электронов обуславливает диамагнетизм комплексного соединения.

Рассмотрим, как МВС описывает электронную структуру и свойства некоторых комплексов, образованных металлами первого переходного ряда: медью, цинком, никелем и кобальтом. Напомним, электронные структуры ионов указанных металлов-комплексообразователей:



При образовании комплекса распределение электронов на d-орбиталях комплексообразователя может оставаться таким же, как у изолированного иона, или испытывать изменения (см. табл. 20). В приведенных примерах медь, никель (в $[\text{NiCl}_4]^{2-}$) и кобальт (в $[\text{CoF}_6]^{3-}$) сохранили электронную структуру катионов, в то время как в остальных комплексах произошло спаривание электронов. Освобождающиеся электронные орбитали участвуют в образовании σ -связей с лигандами. Как видно из табл. 20, при образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться либо с использованием внутренних $(n - 1)d$ - орбиталей ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$), либо внешних nd -орбиталей ($[\text{CoF}_6]^{3-}$). В табл. 7 собственные электронные пары комплексообразователя изображены стрелками, а электронные пары лигандов, ответственные за донорно-акцепторные σ -связи, представлены пунктирными стрелками.

При внешней гибридизации связи образуют более удаленные и менее плотные $4d$ -орбитали. Степень перекрывания электронных облаков при этом меньше, и связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при внутренней гибридизации. Поэтому в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ замещение ионов фтора идет легко и он более реакционноспособен, чем $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в котором гибридизация внутренняя. Приведенные в таблице 11 электронные

структуры комплексов правильно отражают их магнитные свойства. Так, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ диамагнитны: у них нет неспаренных электронов. В противоположность им $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитны. При этом парамагнетизм этих соединений пропорционален числу неспаренных электронов.

Таблица 11— Некоторые комплексы металлов в МВС

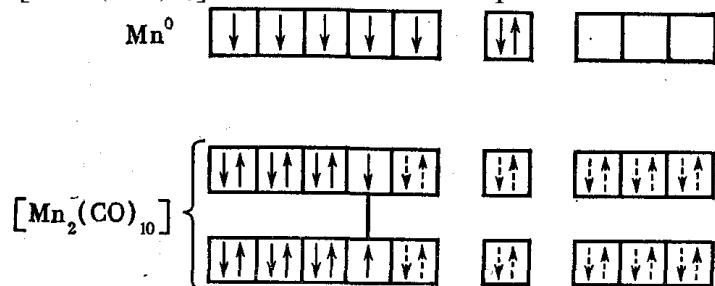
Комплекс	Заселенность орбиталей комплексообразователя				Тип гибридизации орбиталей ядра комплекса	Структура комплекса
	3d	4s	4p	4d		
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$					sp	Линейная
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$					sp^3	Тетраэдрическая
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$					dsp^2	Квадратная
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$					sp^3	Тетраэдрическая
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$					d^2sp^3	Октаэдрическая
$[\text{CoF}_6]^{3-}$					sp^3d^2	Октаэдрическая

МВС дает возможность трактовать комплексы с нейтральными лигандами. Например, в карбонилах роль комплексобразователей играют атомы переходных металлов в нулевой степени окисления. Лигандами являются нейтральные молекулы окиси углерода. Карбонилы — диамагнитные вещества, поскольку все электроны металла спарены. Ниже приведена картина заселенности электронных орбиталей нейтральных атомов железа и никеля, а также карбонилы этих металлов ($\text{Fe}(\text{CO})_5$] и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$):

	3d	4s	4p
Fe^0			
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$			
Ni^0			
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$			

Если атом металла содержит нечетное число электронов, то возникает кластер со связью металл—металл. Например, карбонил марганца имеет

состав $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ и является кластером:



В ряду $[\text{Ti}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ все имеющиеся у металла валентные электроны заселяют d-орбитали. Оставшиеся свободными $(n - 1)d$ -, s- и p-орбитали используются для образования донорно-акцепторной связи с неподеленными электронными парами углерода в молекулах CO. МВС имеет некоторые недостатки:

1. Пригоден для описания только ограниченного круга веществ. Комплексные соединения с многоцентровыми связями МВС совсем не рассматривает.
2. Не объясняет и не предсказывает оптические свойства комплексных соединений, так как не учитывает возбужденные состояния.
3. Не дает оценку энергий для различных структур комплексов. Поэтому не может объяснить, почему комплексы некоторых металлов, построенные в форме квадрата, отличаются достаточной прочностью и не переходят в более симметричные тетраэдрические комплексы.

Теория кристаллического поля (ТКП) основывается на электростатической модели. Поэтому можно считать, что она является дальнейшим развитием на квантовомеханической основе электростатической теории Косселя и Магнуса. Согласно ТКП связь между ядром комплекса и лигандами ионная или ион-дипольная. При этом комплексообразователь рассматривается с детальным учетом его электронной структуры, а лиганды — как бесструктурные заряженные точки, создающие электростатическое поле. Основное внимание ТКП уделяет рассмотрению тех изменений, которые происходят в комплексообразователе под влиянием поля лигандов.

Вырождение орбиталей, характерное для изолированного атома или иона металла, в поле лигандов снимается. Причина снятия вырождения — различие в форме орбиталей и их ориентации в пространстве. На рисунке 20 показано расположение d-орбиталей комплексообразователя для октаэдрического комплекса.

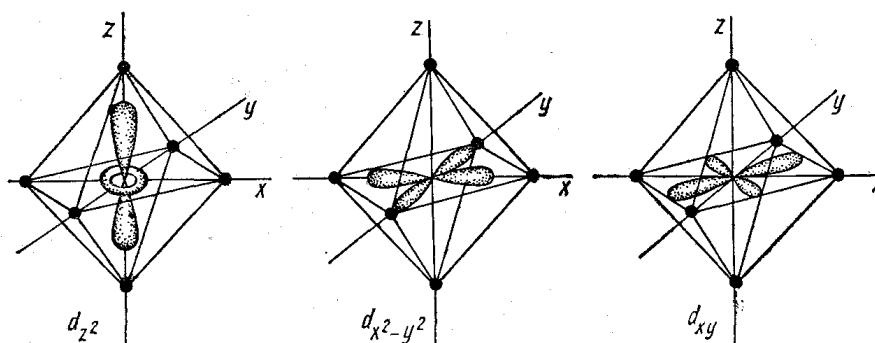


Рисунок 20 – Ориентация d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Электронная плотность орбиталей dz и dx^2-y^2 сконцентрирована вдоль координатных осей, тогда как орбитали dx_y , dx_z , dy_z расположены по биссектрисам между осями. Поэтому электроны dz^2 и dx^2-y^2 -орбиталей (обозначаемых $d\gamma$) испытывают со стороны отрицательно заряженных лигандов большее отталкивание, чем электроны трех других орбиталей, называемых $d\varepsilon$. В результате энергия $d\gamma$ -орбиталей повышается, а $d\varepsilon$ -орбиталей понижается, т. е. происходит энергетическое расщепление (рисунок 21). При этом $d\gamma$ -орбитали дважды вырождены, а $d\varepsilon$ -орбитали — трижды. Энергетическое расстояние между $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталями называется энергией расщепления и обозначается $Dq = \Delta_{\text{окт}}$. Так как средняя энергия орбиталей должна быть неизменной, то понижение трехкратновырожденных $d\varepsilon$ -орбиталей должно быть скомпенсировано повышением двукратновырожденных $d\gamma$ -орбиталей. Поэтому $d\gamma$ -орбитали располагаются на $0,6Dq$ выше, а $d\varepsilon$ — на $0,4Dq$ ниже средней энергии вырожденных d-орбиталей в поле лигандов.

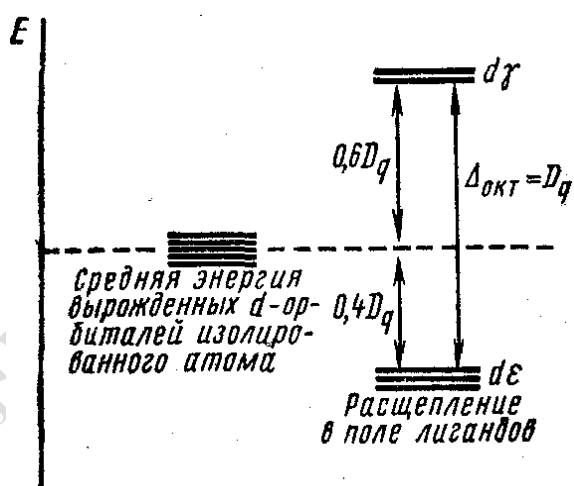


Рисунок 21 – Расщепление энергетических уровней d-орбиталей в октаэдрическом поле

В тетраэдрическом комплексе (рисунок 22) орбитали dz^2 и dx^2-y^2 испытывают меньшее отталкивание от лигандов и потому обладают более низкой энергией, чем орбитали dx_y , dx_z , dy_z . Энергетическое расщепление для тетраэдрического поля лигандов представлено на рисунке 23.

Поля другой симметрии дают более сложную картину расщепления.

Величина энергии расщепления Δ , являющаяся мерой силы кристаллического поля, зависит от природы образующих комплекс частиц и от симметрии поля. Установлено, что расщепление увеличивается с ростом заряда комплексообразователя. В группах Периодической системы при прочих равных условиях расщепление растет с переходом от легких к тяжелым.

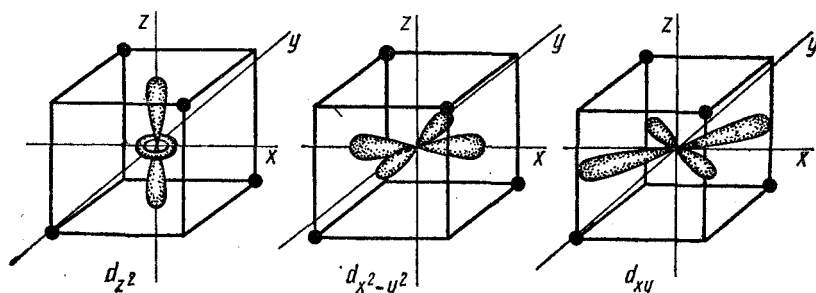


Рисунок 22 – Расположение d-орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов комплексообразователей.

Объясняется это тем, что при повышении главного квантового числа орбитали простираются в пространстве дальше и поэтому сильнее взаимодействуют с лигандами. Расщепление, получаемое в комплексах одного и того же комплексообразователя с различными лигандами, убывает в следующем порядке:



Эта последовательность лигандов по создаваемому кристаллическому полю называется спектрохимическим рядом.

Распределение электронов комплексообразователя по расщепленным энергетическим уровням в слабом поле подчиняется общим принципам; а) первоочередного заполнения наиболее низких уровней; б) Гунда; в) Паули. Однако в сильных полях при достаточном числе электронов происходит полное заполнение орбиталей с низкой энергией сначала по одному, а затем по два электрона на каждой орбитали (спаривание). Лишь после этого начинают заполняться электронные орбитали с высокой энергией. Спаривание требует затраты энергии P , так как оно принуждает электроны находиться в одной области околоядерного пространства и тем самым увеличивает отталкивание между ними.

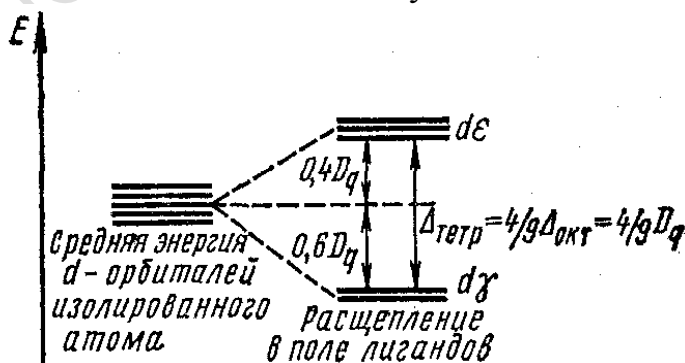
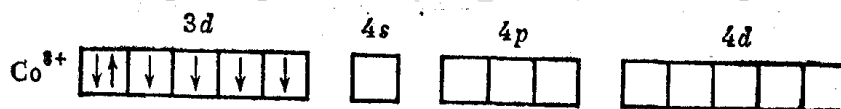


Рисунок 23 – Расщепление энергетических уровней d-орбиталей в тетраэдрическом поле

Величина P рассчитывается методами квантовой механики и может быть определена экспериментально из спектральных данных. Энергия спаривания электронов падает в группах по мере увеличения атомного веса комплексообразователя, так как орбитали с увеличением главного квантового числа становятся все более диффузными и поэтому уменьшается отталкивание спариваемых электронов.

Заселение электронами орбиталей в каждом конкретном случае зависит от соотношения между величинами энергий расщепления Δ и спаривания P . При $\Delta < P$ (слабое поле) электроны будут занимать разные орбитали и спины их параллельны. Комплексы при этом высокоспиновые. При $\Delta > P$ (сильное поле) электроны спариваются на d_e -уровнях, и в результате образуются низкоспиновые комплексы. Наконец, при $\Delta = P$ оба состояния (высоко- и низкоспиновое) равновероятны. Средняя энергия спаривания для ионов первого ряда переходных металлов в аквакомплексах значительно превышает энергию расщепления. Поэтому в них не происходит спаривания электронов комплексообразователя, т. е. они должны быть парамагнитными и высокоспиновыми комплексами, что и наблюдается в действительности.

Рассмотрим распределение d-электронов иона Co^{3+} при образовании октаэдрических комплексов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. В изолированном ионе Co^{3+} внешние электроны располагаются следующим образом:



В слабом поле лигандов F^- энергия расщепления мала: $\Delta < P$, и заселение электронов по орбиталям Co^{3+} такое же, как и в свободном ионе. В сильном же поле, создаваемом молекулами аммиака (спектро-химический ряд), $\Delta > P$ и энергетически более выгодно, когда электроны иона Co^{3+} располагаются только на d_s -орбиталях. В соответствии с этим комплекс $[CoF_6]^{3-}$ является высокоспиновым, а $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — низкоспиновым. При этом в первом случае осуществляется внешняя sp^3d^2 -гибридизация, а во втором — внутренняя. В результате комплекс $[CoF_6]^{3-}$ парамагнитен, а $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ диамагнитен.

Окраска комплексных соединений. Наряду с магнитными свойствами представление о расщеплении энергетических уровней комплексообразователя может быть использовано для объяснения окраски комплексных соединений. Предположим, что у комплексообразователя налицо электрон, который в основном состоянии находится на орбитали d_e (при октаэдрической координации). Если сообщить комплексу квант энергии, как раз отвечающий разности энергий между уровнями d_e и d_y , то он поглотится, а электрон перейдет на уровень d_y . Состояние возбуждения существует недолго, и система возвратится в исходное состояние. Этот

процесс происходит непрерывно, а так как он связан с поглощением квантов определенной энергии, излучение будет поглощаться избирательно. Значит комплексное соединение будет окрашенным.

Эти закономерности наблюдаются в водном растворе солей титана Ti^{3+} и ванадия V^{4+} . Единственный d-электрон, например, в ионе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ переходит с d_x на d_y (поглощая свет), что и обуславливает фиолетовую окраску комплекса. Таким образом, цвет комплекса обусловлен величиной энергии расщепления Δ (см. рис. 83). Происхождение окраски комплексов может иметь и другую природу. Иногда окраска является результатом так называемого переноса заряда. Интерпретация этого вида спектров в рамках ТКП невозможна.

Достоинства и недостатки ТКП. ТКП, так же как и МВС, качественно объясняет основные факты химии комплексных соединений: координационные числа, пространственные структуры, магнитные и оптические свойства. Тем не менее ТКП несовершенна. Исходя из предположения о ионном характере связи, она хорошо объясняет и дает близкие к опыту расчетные величины для комплексов с недеформируемыми или малополяризуемыми лигандами, т. е. если доля ковалентной составляющей в связи невелика. При значительной доле ковалентности расчетные величины, характеризующие комплекс, не согласуются с опытными данными. Не улучшается положение и при введении представлений о поляризации и индуцированных диполях.

Подход к изучению комплексных соединений в ТКП является односторонним. Детально разбирая изменения центрального атома, ТКП вовсе не учитывает ни структурных особенностей лигандов, ни склонности некоторых из них образовывать π -связи. Невозможность учета влияния π -связей не позволяет рассмотреть с позиций ТКП некоторые вопросы комплексообразования, стереохимии и реакционной способности. ТКП имеет ограниченную применимость, так как она не применима к таким комплексам и таким свойствам, для которых существенна детальная структура лигандов.

ТКП приложима лишь к комплексным соединениям, в которых комплексообразователь содержит свободные электроны. Поэтому она не позволяет изучать не только все производные непереходных элементов (B, Si, Sn, Sb), но и многие производные переходных (Sc^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} и др.). Кроме того, энергетический эффект расщепления по сравнению с общей энергией комплексообразования невелик (не превышает 10%). Поэтому применимость ТКП ограничена теми свойствами, которые практически не зависят от абсолютной величины энергии.

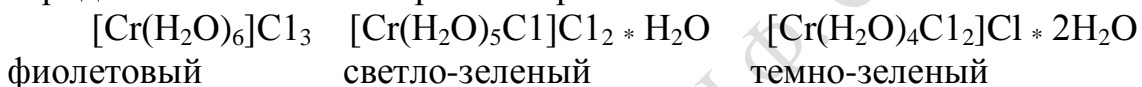
Основным затруднением ТКП является то, что она не учитывает частично ковалентный характер связей металл—лиганд. Поэтому все эффекты, обусловленные ковалентным характером связи, в простом методе ТКП остаются необъясненными. С другой стороны, ТКП позволяет очень легко и просто рассчитать (для своих объектов) значения многих характеристик комплексов. В противоположность этому расчеты по ММО значительно более трудоемки. По объему полученных при помощи ТКП

результатов она все еще занимает ведущее положение в ряду таких методов, как МВС и ММО.

Усовершенствованная модель ТКП, в которой электростатическое взаимодействие дополнено идеей перекрывания орбиталей, называется теорией поля лигандов (ТПЛ). Она с успехом применяется к большому числу комплексов переходных металлов в обычных степенях окисления, где величины перекрываний электронных облаков не слишком велики. В тех же комплексах, где перекрывание существенно, методы ТКП и ТПЛ непригодны. Для описания подобных комплексов надо пользоваться ММО.

В химии комплексных соединений изомерия очень распространена. Различают сольватную, ионизационную, координационную, оптическую и другие виды изомерии.

Сольватная (в частности гидратная) изомерия обнаруживается в отдельных изомерах, когда распределение молекул воды между внутренней и внешней сферой оказывается неодинаковым. Например, для гексааквохром (3+) хлоридов известны такие три изомера:



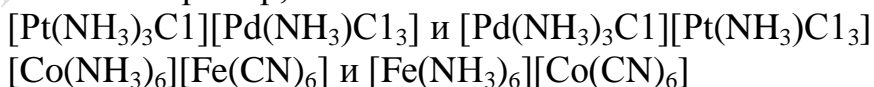
Валовый состав всех изомеров одинаковый. Но в первом случае все шесть молекул воды находятся во внутренней сфере, во втором — пять, а в третьем — только четыре. Так как структура этих комплексов различна, различны и их свойства (спектры поглощения, количества хлора, осаждаемые нитратом серебра из свежеприготовленных растворов изомеров, и т. п.).

Ионизационная изомерия связана с различной легкостью диссоциации ионов из внутренней и внешней сферы комплекса. Примерами ионизационных изомеров могут служить

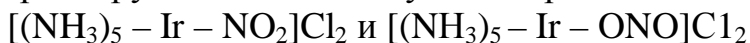


Координационные емкости лигандов SO_4^{2-} и Br^- для этих соединений одинаковы и равны 1. Первая соль дает осадок с раствором BaCl_2 , но не дает с AgNO_3 . Вторая реагирует с раствором нитрата серебра, но не образует осадка с хлоридом бария. Объясняется это тем, что в структуре первого соединения ион SO_4^{2-} находится во внешней сфере, а ион Br^- — во внутренней сфере. Во втором комплексе все наоборот.

Координационная изомерия встречается только у бикомплексных соединений. Например,

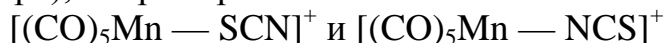


Солевая изомерия, или изомерия связи, возникает тогда, когда монодентатные лиганды могут координироваться через два разных атома. Например, ион NO_2^- может присоединяться к центральному атому через азот или через кислород. Это обуславливает существование у иридия, кобальта и некоторых других металлов двух изомеров:



Роданид-ион также может координироваться через разные атомы (азот

или сера), например:

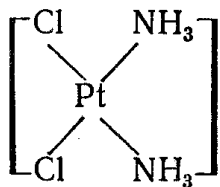


Таким образом, изомерия связи может наблюдаться у лигандов, которые содержат, по крайней мере, два разных атома с неподеленными электронными парами.

Пространственная (геометрическая) изомерия обусловлена тем, что в комплексах металлов лиганды могут занимать различные места вокруг комплексообразователя. Так как одинаковые лиганды располагаются либо рядом (цис-положение), либо напротив (транс-положение), этот тип изомерии часто называют цис-транс-изомерией.

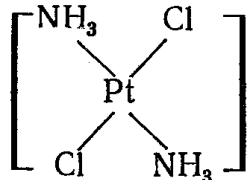
Цис-транс-изомерия характерна для октаэдрических и квадратных комплексов. Она невозможна для тетраэдрических структур, а также для соединений с координационным числом 2 и 3. Число изомеров, т. е. число вариантов расположения лигандов, зависит как от строения комплексного соединения, так и от количества неодинаковых лигандов.

Для квадратных комплексов типа MA_4 и MA_3B (M — комплексообразователь) возможен только один вариант пространственного расположения. Для комплексов типа MA_4B_2 имеются два изомера. Примером может служить дихлордиамминплатина:



цис -изомер

(оранжевые кристаллы)

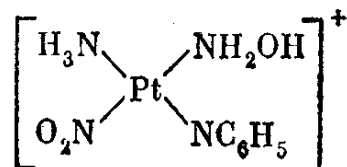
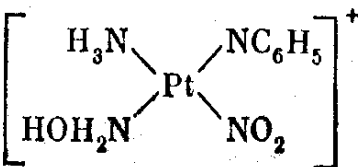
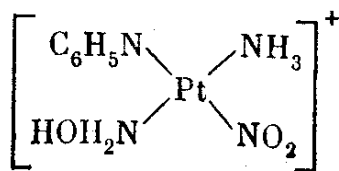


транс -изомер

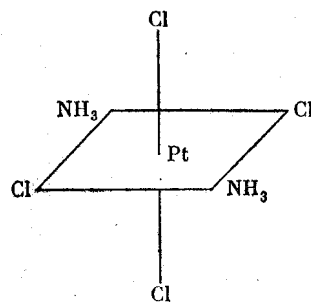
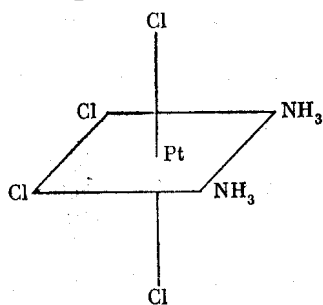
(желтые, менее растворимые в воде)

кристаллы)

Два изомера возможны и для соединений типа MA_2BC . Для соединений с четырьмя разными заместителями возможны уже три геометрических изомера. Так, для комплекса $[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{NH}_3(\text{NH}_2\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ возможны следующие изомеры:

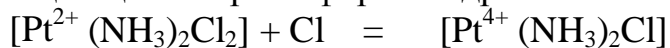


Октаэдрические комплексы типа MA_6 и MA_5B не имеют изомеров, так как в октаэдре все положения равноценны. Для комплексов MA_4B_2 возможны два геометрических изомера:



цис-изомер (оранжевые кристаллы) транс -изомер (желтые кристаллы)

Цис- и транс-изомеры отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами. Получаются они при окислении хлором соответствующих цис- и транс-форм квадратных комплексов, (например



цис-форма квадратного комплекса цис -форма октаэдрического комплекса

По два изомера может быть получено у комплексов MA_3B_3 . При ¹ увеличении числа неодинаковых лигандов число геометрических изомеров растет. Для соединений с шестью разными лигандами должно существовать 15 изомеров. Изучение геометрической изомерии имело большое значение для установления пространственного строения комплексных соединений. На основании того, что для комплексов MA_2B_2 и MA_4B_2 удавалось синтезировать по два изомера, Вернер приписал им квадратное и октаэдрическое строение. Подавляющее большинство комплексных соединений MA_2B_2 изомеров не имеет. Для них Вернер постулировал тетраэдрическую структуру. Все предположения были позднее подтверждены современными методами исследования строения вещества.

Лекция 20: Общая характеристика водорода

1. Строение атома водорода.
2. Связи в соединениях водорода и их характер.
3. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами.

Водород (лат. Hydrogenium), H, химический элемент, первый по порядковому номеру в периодической системе Менделеева; атомная масса 1,0079. При обычных условиях Водород - газ; не имеет цвета, запаха и вкуса.

В трудах химиков 16 и 17 веков неоднократно упоминалось о выделении горючего газа при действии кислот на металлы. В 1766 году Г. Кавендиш собрал и исследовал выделяющийся газ, назвав его "горючий воздух". Будучи сторонником теории флогистона, Кавендиш полагал, что этот газ и есть чистый флогистон. В 1783 году А. Лавуазье путем анализа и синтеза воды доказал сложность ее состава, а в 1787 определил "горючий воздух" как новый химический элемент (Водород) и дал ему современное название hydrogene (от греч. hydor - вода и gennaо - рождаю), что означает "рождающий воду"; этот корень употребляется в названиях соединений Водорода и процессов с его участием (например, гидриды, гидрогенизация).

Современное русское наименование "Водород" было предложено М. Ф. Соловьевым в 1824 году.

Распространение Водорода в природе. Водород широко распространен в природе, его содержание в земной коре (литосфера и гидросфера) составляет по массе 1%, а по числу атомов 16%. Водород входит в состав самого распространенного вещества на Земле - воды (11,19% Водорода по массе), в состав соединений, слагающих угли, нефть, природные газы, глины, а также организмы животных и растений (то есть в состав белков, нуклеиновых кислот, жиров, углеводов и других). В свободном состоянии Водород встречается крайне редко, в небольших количествах он содержится в вулканических и других природных газах. Ничтожные количества свободного Водорода (0,0001% по числу атомов) присутствуют в атмосфере. В околоземном пространстве Водород в виде потока протонов образует внутренний ("протонный") радиационный пояс Земли. В космосе Водород является самым распространенным элементом. В виде плазмы он составляет около половины массы Солнца и большинства звезд, основную часть газов межзвездной среды и газовых туманностей. Водород присутствует в атмосфере ряда планет и в кометах в виде свободного H_2 , метана CH_4 , аммиака NH_3 , воды H_2O , радикалов типа CH , NH , OH , SiH , PH и т. д. В виде потока протонов Водород входит в состав корпускулярного излучения Солнца и космических лучей.

Строение атома водорода в периодической системе

Первый элемент периодической системы (1-й период, порядковый номер 1). Не имеет полной аналогии с остальными химическими элементами и не принадлежит ни к какой группе, поэтому в таблицах условно помещается в IA группу и/или VIIA-группу.

Атом водорода наименьший по размерам и самый легкий среди атомов всех элементов. Электронная формула атома $1s^1$. Обычная форма существования элемента в свободном состоянии - двухатомная молекула.

Степени окисления

Атом водорода в соединениях с более электроотрицательными элементами проявляет степень окисления +1, например HF , H_2O и др. А в соединениях с металлами-гидридах - степень окисления атома водорода равна -1, например NaH , CaH_2 и др. Обладает значением электроотрицательности средним между типичными металлами и неметаллами.

Изотопы, атом и молекула Водорода. Обыкновенный Водород состоит из смеси 2 устойчивых изотопов: легкого Водорода, или протия (1H), и тяжелого Водорода, или дейтерия (2H , или D). В природных соединениях Водорода на 1 атом 2H приходится в среднем 6800 атомов 1H . Радиоактивный изотоп с массовым числом 3 называют сверхтяжелым Водородом, или тритием (3H , или T), с мягким β -излучением и периодом полураспада $T_{1/2} = 12,262$ года. В природе тритий образуется, например, из атмосферного азота под действием нейтронов космических лучей; в атмосфере его ничтожно

мало ($4 \cdot 10^{-15}\%$ от общего числа атомов Водорода). Получен крайне неустойчивый изотоп ${}^4\text{H}$. Массовые числа изотопов ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$ и ${}^4\text{H}$, соответственно 1, 2, 3 и 4, указывают на то, что ядро атома протия содержит только один протон, дейтерия - один протон и один нейтрон, трития - один протон и 2 нейтрона, ${}^4\text{H}$ - один протон и 3 нейтрона. Большое различие масс изотопов Водорода обуславливает более заметное различие их физических и химических свойств, чем в случае изотопов других элементов.

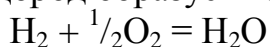
Атом Водорода имеет наиболее простое строение среди атомов всех других элементов: он состоит из ядра и одного электрона. Энергия связи электрона с ядром (потенциал ионизации) составляет 13,595 эв. Нейтральный атом Водород может присоединять и второй электрон, образуя отрицательный ион H^- при этом энергия связи второго электрона с нейтральным атомом (средство к электрону) составляет 0,78 эв. Квантовая механика позволяет рассчитать все возможные энергетические уровни атома Водород, а следовательно, дать полную интерпретацию его атомного спектра. Атом Водорода используется как модельный в квантовомеханических расчетах энергетических уровней других, более сложных атомов.

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, соединенных ковалентной химической связью. Энергия диссоциации (то есть распада на атомы) составляет 4,776 эв. Межатомное расстояние при равновесном положении ядер равно $0,7414\text{Å}$. При высоких температурах молекулярный Водород диссоциирует на атомы (степень диссоциации при 2000°C 0,0013, при 5000°C 0,95). Атомарный Водород образуется также в различных химических реакциях (например, действием Zn на соляную кислоту). Однако существование Водорода в атомарном состоянии длится лишь короткое время, атомы рекомбинируют в молекулы H_2 .

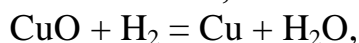
Физические свойства Водорода. Водород - легчайшее из всех известных веществ (в 14,4 раза легче воздуха), плотность 0,0899 г/л при 0°C и 1 атм. Водород кипит (сжижается) и плавится (затвердевает) соответственно при $-252,8^\circ\text{C}$ и $-259,1^\circ\text{C}$ (только гелий имеет более низкие температуры плавления и кипения). Критическая температура Водорода очень низка (-240°C), поэтому его сжижение сопряжено с большими трудностями; критическое давление $12,8 \text{ кгс/см}^2$ (12,8 атм), критическая плотность $0,0312 \text{ г/см}^3$. Из всех газов Водород обладает наибольшей теплопроводностью, равной при 0°C и 1 атм $0,174 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, то есть $4,16 \cdot 10^{-4} \text{ кал/(с}\cdot\text{см}\cdot^\circ\text{C)}$. Удельная теплоемкость Водорода при 0°C и 1 атм C_p 14,208 кДж/(кг·К), то есть 3,394 кал/(г·°C). Водород мало растворим в воде (0,0182 мл/г при 20°C и 1 атм), но хорошо - во многих металлах (Ni, Pt, Pa и других), особенно в палладии (850 объемов на 1 объем Pd). С растворимостью Водорода в металлах связана его способность диффундировать через них; диффузия через углеродистый сплав (например, сталь) иногда сопровождается разрушением сплава вследствие взаимодействия Водорода с углеродом (так называемая декарбонизация).

Жидкий Водород очень легкий (плотность при -253°C $0,0708 \text{ г/см}^3$) и текуч (вязкость при -253°C $13,8 \text{ спуаз}$).

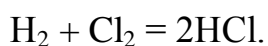
Химические свойства Водорода. В большинстве соединений Водород проявляет валентность (точнее, степень окисления) $+1$, подобно натрию и другим щелочным металлам; обычно он и рассматривается как аналог этих металлов, возглавляющий I группу системы Менделеева. Однако в гидридах металлов ион Водорода заряжен отрицательно (степень окисления -1), то есть гидрид Na^+H^- построен подобно хлориду Na^+Cl^- . Этот и некоторые другие факты (близость физических свойств Водорода и галогенов, способность галогенов замещать Водород в органических соединениях) дают основание относить Водород также и к VII группе периодической системы. При обычных условиях молекулярный Водород сравнительно мало активен, непосредственно соединяясь лишь с наиболее активными из неметаллов (с фтором, а на свету и с хлором). Однако при нагревании он вступает в реакции со многими элементами. Атомарный Водород обладает повышенной химической активностью по сравнению с молекулярным. С кислородом Водород образует воду:



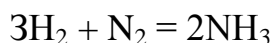
с выделением $285,937 \text{ кДж/моль}$, то есть $68,3174 \text{ ккал/моль}$ тепла (при 25°C и 1 атм). При обычных температурах реакция протекает крайне медленно, выше 550°C - со взрывом. Пределы взрывоопасности водородо-кислородной смеси составляют (по объему) от 4 до 94% H_2 , а водородо-воздушной смеси - от 4 до 74% H_2 (смесь 2 объемов H_2 и 1 объема O_2 называется гремучим газом). Водород используется для восстановления многих металлов, так как отнимает кислород у их оксидов:



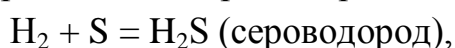
С галогенами Водород образует галогеноводороды, например:



При этом с фтором Водород взрывается (даже в темноте и при -252°C), с хлором и бромом реагирует лишь при освещении или нагревании, а с иодом только при нагревании. С азотом Водород взаимодействует с образованием аммиака:



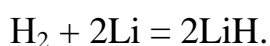
лишь на катализаторе и при повышенных температурах и давлениях. При нагревании Водород энергично реагирует с серой:



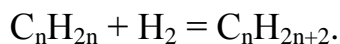
значительно труднее с селеном и теллуром. С чистым углеродом Водород может реагировать без катализатора только при высоких температурах:



Водород непосредственно реагирует с некоторыми металлами (щелочными, щелочноземельными и другими), образуя гидриды:

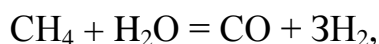


Важное практическое значение имеют реакции Водорода с оксидом углерода (II), при которых образуются в зависимости от температуры, давления и катализатора различные органические соединения, например HCHO, CH₃OH и другие. Ненасыщенные углеводороды реагируют с Водородом, переходя в насыщенные, например:

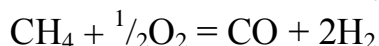


Роль водорода и его соединений в химии исключительно велика. Водород обуславливает кислотные свойства так называемых протонных кислот. Водород склонен образовывать с некоторыми элементами так называемую водородную связь, оказывающую определяющее влияние на свойства многих органических и неорганических соединений.

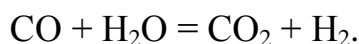
Получение водорода. Основные виды сырья для промышленного получения водорода - газы природные горючие, коксовый газ и газы нефтепереработки. Водород получают также из воды электролизом (в местах с дешевой электроэнергией). Важнейшими способами производства Водорода из природного газа являются каталитическое взаимодействие углеводородов, главным образом метана, с водяным паром (конверсия):



и неполное окисление углеводородов кислородом:



Образующийся оксид углерода (II) также подвергается конверсии:



Водород, добываемый из природного газа, самый дешевый.

Из коксового газа и газов нефтепереработки Водород выделяют путем удаления остальных компонентов газовой смеси, сжижаемых более легко, чем Водород, при глубоком охлаждении. Электролиз воды ведут постоянным током, пропуская его через раствор KOH или NaOH (кислоты не используются во избежание коррозии стальной аппаратуры). В лабораториях Водород получают электролизом воды, а также по реакции между цинком и соляной кислотой. Однако чаще используют готовый заводской Водород в баллонах.

Применение водорода. В промышленном масштабе водород стали получать в конце 18 века для наполнения воздушных шаров. В настоящее время водород широко применяют в химической промышленности, главным образом для производства аммиака. Крупным потребителем водорода является также производство метилового и других спиртов, синтетического бензина и других продуктов, получаемых синтезом из Водорода и оксида углерода (II). Водород применяют для гидрогенизации твердого и тяжелого жидкого топлив, жиров и других, для синтеза HCl, для гидроочистки нефтепродуктов, в сварке и резке металлов кислородо-водородным пламенем (температура до 2800°C) и в атомно-водородной сварке (до 4000°C). Очень важное применение в атомной энергетике нашли изотопы Водорода - дейтерий и тритий.

Лекция 21: Элементы VIIA группы (галогены)

1. Характер химической связи с металлами и неметаллами.
2. Устойчивость высших валентных состояний галогенов.
3. Кислородные кислоты хлора

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I, астат At, входящие в VIIA-группу, называются галогенами (общее обозначение Г). В переводе с греч. галогены означают «солепорождающие». В эту группу часто включают также водород H, однако свойства его существенно отличаются от свойств галогенов, и поэтому химические свойства водорода целесообразно рассматривать отдельно.

На валентных орбиталях атомов галогенов находится по семь электронов — два на s- и пять на p-орбиталях. Электронная формула валентной оболочки ns^2np^5 , где n — номер периода.

До завершения оболочки благородных газов недостает одного электрона. Поэтому галогены обладают большим сродством к электрону и являются сильными окислителями. Атомы галогенов, присоединяя электрон, образуют однозарядные галогенид-ионы с электронной структурой соответствующего благородного газа (ns^2np^6).

Такая склонность к присоединению электронов характеризует галогены как типичные неметаллы. Галогенид-ионы, особенно Cl⁻, устойчивы в биосредах. Одинаковое строение внешнего электронного слоя атомов галогенов обуславливает большое сходство в химических свойствах простых и сложных веществ, образуемых галогенами. Однако сопоставление свойств однотипных соединений галогенов показывает, что между ними имеются и существенные различия. Последние связаны с изменением атомных радиусов и различным строением внутренних электронных оболочек. Так, например, у хлора валентным электронам предшествует 8-электронная оболочка, а у брома и иода — более рыхлая, склонная к деформации 18-электронная оболочка. Поэтому можно ожидать, что свойства соединений хлора будут отличаться от свойств соединений брома и иода, особенно в тех случаях, когда в образовании химических связей принимают участие предвнешние атомные орбитали.

С повышением заряда ядра в группе от F к At: увеличиваются радиусы атомов. Это находит отражение в уменьшении в ряду F—At энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности, стандартного потенциала восстановления.

Уменьшение энергии ионизации помимо возрастания атомного радиуса объясняется усиливающимся (по мере заполнения электронных оболочек) экранированием заряда ядра электронами внутренних слоев. Также закономерно происходит в ряду Cl—At уменьшение энергии сродства к электрону. Это связано с ослаблением притяжения свободного электрона к ядру вследствие увеличения радиуса атома и экранирования. В результате,

как и в других группах р-элементов, с увеличением числа заполняемых электронных оболочек неметаллические свойства ослабевают.

Меньшее сродство к электрону у фтора (328 кДж/моль), чем у хлора (349 кДж/моль), объясняется значительным межэлектронным отталкиванием. Увеличение отталкивания свободного электрона атомом фтора обусловлено меньшим размером атома. Так как в ряду F—Cl—Br—I—At энергия сродства в целом уменьшается, окислительная активность в этом ряду также снижается.

Необходимо отметить, что хотя сродство к электрону у фтора меньше, чем у хлора, элементный фтор тем не менее является наиболее сильным окислителем среди галогенов. Это можно объяснить следующим образом. Энергия, необходимая для восстановления газообразного фтора и хлора до отрицательно заряженных ионов складывается из энергии разрыва связи между атомами галогенов Г и сродства к электрону.

Так как химическая связь в молекуле хлора значительно прочнее, энергия разрыва связи в молекуле фтора существенно меньше, чем в молекуле хлора. Незначительный выигрыш в сродстве к электрону атома хлора не компенсирует большую затрату энергии на разрыв химической связи в молекуле хлора. В результате фтор оказывается более сильным окислителем. Для галогенов характерно многообразие химических соединений. Элементные галогены (нулевая степень окисления) представляют собой двухатомные неполярные молекулы G_2 . Появление нечетных положительных степеней окисления +1, +3, +5, +7 атомов Cl, Br, I, At связано с переходом электронов на d-орбитали. Например, атом хлора имеет один неспаренный электрон в нормальном состоянии и 5 свободных d-орбиталей с низкой энергией. Такой атом может быть переведен в зависимости от поглощаемой энергии в возбужденное состояние с тремя, пятью или семью неспаренными электронами. Исключение составляет фтор. Отсутствие низколежащих d-подуровней у его атома приводит к тому, что процесс возбуждения оказывается невыгодным. Переход электрона на высоколежащий 3d-подуровень требует очень большой затраты энергии. Поэтому для фтора характерна постоянная валентность, равная единице.

Все галогены проявляют степень окисления -1 в водородгалогенидах HГ (например, HF, HCl) и в солях-галогенидах ЭГ (NaF, NaCl и др.).

Водородгалогениды (HГ) — газы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы HГ ведут себя как кислоты. Сила кислот HГ растет с уменьшением электроотрицательности галогенов сверху вниз по группе. Такой характер изменения силы кислот HГ объясняется уменьшением прочности связи H—Г в ряду HF—HCl—HBr—HI и уменьшением энергии гидратации ионов Г.

Кислородные соединения галогенов (оксиды, кислоты) термически нестабильны. Устойчивость кислородных соединений галогенов в ряду F—At в целом возрастает.

Галогены и галогениды. Элементные галогены — вещества общей формулы G_2 , т.е. состоят из двухатомных молекул: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , At_2 . Связь Г—Г образуется за счет одной σ -связывающей молекулярной орбитали,

полученной при перекрывании атомных *np*-орбиталей. Остальным связывающим молекулярным орбиталям (*π*-орбиталям) соответствуют разрыхляющие, заполненные электронами:

Образование двухатомных молекул галогенов из нейтральных атомов сопровождается выделением значительной энергии. В ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2 - \text{At}_2$ с увеличением межъядерного расстояния прочность связи между атомами уменьшается. Соответственно уменьшаются в этом ряду энтальпии диссоциации молекул Г_2 . Причиной уменьшения прочности связи в ряду является снижение степени перекрывания связывающих *np*-орбиталей. Меньшую прочность связи $\text{Г}-\text{Г}$ в молекулах фтора по сравнению с другими галогенами можно объяснить тем, что в образовании связи $\text{Г}-\text{Г}$ не принимают участия *d*-орбитали.

Элементные галогены Г_2 , как неполярные соединения, плохо растворимы в воде. При 20°C растворимость $\text{Cl}_2 - 0,091$ моль/л, $\text{Br}_2 - 0,22$ моль/л, $\text{I}_2 - 0,001$ моль/л. Однако равновесие $\text{Г}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{Г}_2(\text{р})$ сдвигается вправо вследствие реакций галогенов с водой (принцип Ле Шателье).

Характеристика элементов и их соединений.

В таблице 12 приведены некоторые характеристики галогенов и их соединений:

Таблица 12 – Характеристики галогенов и их соединений

Свойства атомов галогенов				
	F	Cl	Br	I
Атомная масса, г/моль	19,0	35,5	79,9	126,9
Ковалентный радиус атома, 10^{-12} м	71	99	114	133
Радиус аниона Э^- , 10^{-12} м (пм)	133	181	196	220
Сродство к электрону, кДж/моль	328	<u>349</u>	325	295
Энергия ионизации до Э^+ , кДж/моль	1681	1251	1140	1008

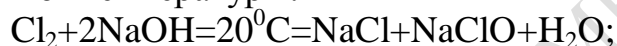
Свойства молекулярных галогенов Э_2				
Температура плавления, °C	-223	-101,4	-7,2	113,6
Температура кипения, °C	-188	-34	58,2	184,5
Межъядерное расстояние, 10^{-12} м (пм)	142	199	228	267
Энтальпия диссоциации, кДж/моль	151	<u>243</u>	199	151
Свойства галогенводородов HЭ				
Температура кипения, °C	<u>-19,5</u>	-85,0	-66,7	-35,3
Станд. энтальпия образования, кДж/моль	-271	-92	-36	+27
Энтальпия диссоциации, кДж/моль	566	432	360	298

Степень ионизации 0,1 М водн. раствора	0,09	0,93	0,94	0,95

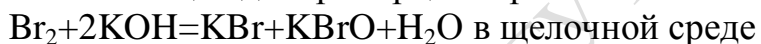
В таблице подчеркнуты величины, выходящие из монотонного ряда свойств. Максимальным сродством к электрону обладает не фтор, а хлор, потому что из-за малого размера атома фтора у него сильнее, чем у хлора, межэлектронное отталкивание. Большая прочность молекулы Cl₂ по сравнению с F₂ объясняется участием свободных d-орбиталей в образовании связи в молекуле хлора. Аномально высокая температура кипения фтороводорода обусловлена вкладом водородных связей в межмолекулярное взаимодействие в HF.

3Свойства простых веществ и соединений.

Фтор – самый сильный окислитель из простых веществ. Он реагирует даже с некоторыми "инертными" газами: Xe+2F₂=XeF₄; ΔH=-252кДж. Фтор отличается от остальных галогенов в реакции с водой. Фтор реагирует только как окислитель: 2F₂+2H₂O=4HF+O₂. Остальные галогены при взаимодействии с водой диспропорционируют: Cl₂ + H₂O = HCl + HClO. При взаимодействии галогенов с растворами щелочей состав продуктов реакции зависит от температуры:



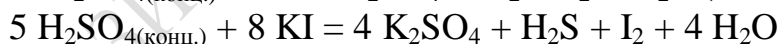
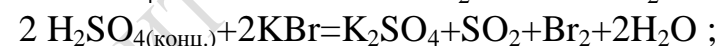
Реакция диспропорционирования галогенов обратима:



HBr + HBrO = Br₂ + H₂O в кислой среде. В отличие от всех остальных кислот, плавиковая HF растворяет стекло по реакциям:



Галогенводороды, кроме HF, проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от HCl к HI:



Элемент хлор образует несколько кислородсодержащих кислот (таблица 13):

Таблица 13 –Кислородные кислоты хлора

Кислота	гипохлористая	хлористая	хлорноватая	хлорная
Соль	гипохлорит	хлорит	хлорат	перхлорат
Формула	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
Конст. дисс. K _a	3,4*10 ⁻⁸	1,1*10 ⁻²	10	10 ¹⁰
Рост силы к-ты	----->>			

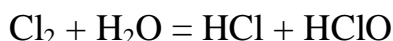
HClO – хлорноватистая кислота. Ей соответствует кислотный оксид Cl_2O . Соли называются гипохлоритами.

HClO_2 – хлористая кислота. Кислотный оксид Cl_2O_3 не получен. Соли – хлориты.

HClO_3 – хлорноватая кислота. Кислотный оксид Cl_2O_5 не получен. Соли – хлораты.

HClO_4 – хлорная кислота. Кислотный оксид - Cl_2O_7 . Соли – перхлораты.

1) HClO – желтоватая жидкость. Существует только в растворах. Получается при взаимодействии хлора с водой (без нагревания):



Соли этой кислоты получают при действии на щелочь хлора:



используется как отбеливатель в текстильной промышленности.

2) HClO_2 , HClO_3 – не имеют ангидридов (кислотных оксидов). Соли этих кислот применяют в пиротехнике и взрывных работах. Наибольшее значение имеет KClO_3 – хлорат калия (бертолетова соль), получаемая насыщением горячей щелочи хлором:

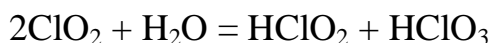


Хлораты – сильнейшие окислители. При ударе или нагревании взрываются.

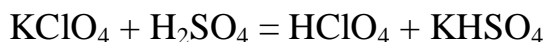
3) Известен оксид ClO_2 , который можно получить по реакции:



ClO_2 – зелено-желтый газ, при растворении в воде дает смесь кислот:



4) Осторожным нагреванием хлораты можно перевести в перхлораты, из которых можно получить хлорную кислоту:



Хлорная кислота HClO_4 – подвижная жидкость, очень взрывоопасная, самая сильная из всех известных кислот. Почти все ее соли хорошо растворимы в воде.

5) В ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ сила кислот растет, а окислительная способность падает.

Хлор находит широкое применение в химической промышленности для получения хлористого водорода и соляной кислоты, синтеза хлорорганических веществ, обеззараживания питьевой воды, в текстильной промышленности для отбеливания тканей, в производстве ядохимикатов.

Широко применяется хлорная известь $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – для отбеливания, дегазации и дезинфекции, ее получение: $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Отбеливающее действие гипохлоритов связано с образованием атомарного кислорода: $\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$; $\text{HClO} = \text{h}\nu = \text{HCl} + [\text{O}]$. Выделяющийся атомарный кислород – сильный окислитель, обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы. Хлорат калия (бертолетова соль) KClO_3 используется в спичках (около 50% состава спичечной головки) и капсюлях-воспламенителях. Главный компонент современных твердых ракетных топлив (65-75% от состава ТРТ) – перхлорат аммония NH_4ClO_4 . Перхлорат магния используется в сельском хозяйстве как дефолиант (хлопок).

Физиологическая активность хлора исключительно велика. Предельно допустимая безвредная концентрация газообразного хлора в воздухе 0,001 мг/л. вдыхание газа вызывает воспаление дыхательных путей, кашель и в дальнейшем отёк лёгких. Хлор является отравляющим веществом и применялся широко в этом качестве в первую мировую войну. Для ликвидации последствий отравления хлором рекомендуется вдыхание кислорода, покой и применение средств, стимулирующих сердечную деятельность.

Анион хлора Cl^- необходим для поддержания нормальной деятельности организма. В человеческом организме его содержится около 0,25%. Ионы хлора активно участвуют в биохимических превращениях: активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, влияют на электропроводность клеточных мембран. Человеку необходимо 5-10 г хлорида натрия ежедневно. Это количество балансирует солевой и водный обмен организма, регулирует осмотическое давление. Повышенное содержание хлорида натрия удерживает воду в тканях. Слишком большое количество соли безусловно вредно. Оно ведёт к развитию гипертонии и, как следствие, к интенсификации процессов склероза.

С давних времён известно действие брома, иода и их соединений на организм человека и животных. В больших дозах – это яды, а в малых – лекарства. Бром в чистом виде сильно раздражает слизистые оболочки,

вызывает головокружение, кашель, удушье, а вдыхание его ведет к сильному поражению лёгких. На коже бром вызывает долго незаживающие ожог и язвы. При случайном попадании на кожу поражённое место промывают струёй воды и раствором аммиака. Ряд органических соединений брома – лакриматоры и входят в состав слезоточивых газов (например, бромацетон и бромбезилцианид $C_6H_5CH(CN)Br$). В медицине некоторые органические бромпроизводные используются как прекрасное снотворное. Из неорганических соединений брома наиболее употребителен бромид натрия – средство, успокаивающее нервную систему. Бром не уменьшает возбудимость нервной системы, а усиливает торможение. В этом и заключается эффект его лечебного действия. Злоупотреблять бромными препаратами опасно – накопление брома в организме вызывает отравление. Сейчас соединения брома применяются при лечении некоторых сердечно-сосудистых заболеваний, язвенной болезни, некоторых форм эпилепсии. Четырёхзамещённый бромид NBr_4 и ксероформ – трибромфенолят висмута $(Br_3C_6H_2O)_3Bi$ – прекрасные антисептики. Бромом модифицируют даже антибиотики. Так бромтетрациклин нашёл широкое применение в борьбе с инфекциями.

Иод, как и другие галогены, играет важную роль в нормальной деятельности организма. Однако его действие может вызывать как благоприятный эффект, так и неблагоприятные последствия. В организме человека иод содержится в надпочечниках и принимает активное участие в деятельности такого важного органа, как щитовидная железа. Гормон этой железы – тироксин (соединение иода) – определяет общий темп процессов жизнедеятельности и развития. При недостатке иода развивается заболевание – эндемический зоб. Оно чаще всего встречается в горных районах, где вода содержит недостаточное количество этого элемента. Введение небольшого количества иода в пищу излечивает зоб. Иод (обычно 5%-ный спиртовой раствор) используют для дезинфекции ран, а также для создания стерильности кожного покрова. Чтобы иодная настойка не выдыхалась, в неё добавляют KI.

При нарушении содержания иода в организме развивается базедова болезнь. Малые количества хлоридов, добавляемых в пищу, благоприятно действуют на больных атеросклерозом. Увеличение доз иода может, однако, привести к развитию простудных заболеваний, так как иод инактивирует витамин А. По имеющимся данным, иод влияет на синтез некоторых белков, жиров и тироксина. Организм человека сохраняет постоянной концентрацию иода в крови 10^{-5} – $10^{-6}\%$ (иодное зеркало крови). Однако наблюдаются сезонные колебания иода в крови: в период мая по июнь оно наибольшее, а с сентября по январь – уменьшается. Допускается довольно значительный приём внутрь солей иода. Концентрация его в крови может повыситься в 100 раз, но в течение суток приходит к норме. Большие дозы элементарного иода очень опасны: 2-3г являются смертельными. Пары иода так же ядовиты. Они вызывают сильное катаральное воспаление слизистой оболочки носа и глаз (иодный насморк). Содержание фтора в организме человека около $10^{-5}\%$ – в

Дихлорбензолы	X			X	X	X	
Гексахлорбензол	X	X	X	X	X		
Хлортолуолы	X	X					
Хлороформ		X	X	X		X	
CCl ₄		X		X	X	X	X
Дихлорэтилен	X	X		X	X	X	X
Тетрахлорэтилен		X			X	X	X
Трихлорэтилен	X	X			X	X	
Полихлорбифенилы (ПХБ)	X	X	X	X	X	X	
Тетрахлордibenзодиоксин	X	X		X	X	X	

*1 – мутации; 2 – рак; 3 – врожденные дефекты; 4 – мертворожденные; 5 – нервные нарушения; 6 – заболевания печени; 7 – заболевания почек.

Инсектицид ДДТ: 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4хлорфенил) этан (p- C_6H_4)₂CHCCl₃

Наиболее эффективное средство против малярийных комаров, вшей и иксодовых (энцефалитных) клещей. В 1948 г. Пауль Мюллер получил за открытие ДДТ (1939 г.) Нобелевскую премию (физиология и медицина).

Накопление ДДТ в пищевых цепях (озеро Мичиган)	
Донный ил, мг/кг	0,014
Донные ракообразные, мг/кг	0,41
Рыбы, мг/кг	3-6
Чайки, питающиеся рыбой, мг/кг	24

"Диоксин": 2,3,7,8-тетрахлордibenзодиоксин LD₅₀ = 0,022 мг/кг для человека

Канцероген (саркома), тератоген. Примесь в дефолианте 2,4,5-Т (2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота)

Содержание фтор и хлор боевые отравляющие вещества.

В тропическом растении *Dichapetalum sumosum* (гифблаар) обнаружена калиевая соль монофторуксусной кислоты FCH₂COOK. Для человека LD₅₀ = 10 мг/кг. Такой же ядовитостью обладает монофторэтанол FCH₂CH₂OH – диверсионный яд, не отличающийся по запаху от этанола. Перспективными боевыми ОВ считались трехфтористый хлор и пятифтористая сера. Основную часть запасов современных военно-химических арсеналов составляют нервно-паралитические ОВ. Это фосфорорганические соединения общей формулы: (R₁)(R₂)(X)P=O; где P – атом фосфора, R₁ и R – органические радикалы, X – или галоген (Cl, F), или CN-группа, или нитрофенол.

В 1937 г. синтезировано первое боевое ОВ этого ряда – диметиламид этилового эфира цианфосфорной кислоты или табун ($R_1 = (CH_3)_2N$; $R_2 = C_2HO$; $X = CN$), а в 1938 г. – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты или зарин, до сих пор имеющийся в арсеналах многих стран ($R_1 = CH_3$; $R_2 = i-C_3H_7$; $X = F$). В конце 1944 г. синтезирован пинаколиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты или зоман ($R_1 = CH_3$; $R_2 = (CH_3)_3C-CH(CH_3)O$; $X = F$). К концу второй мировой войны в Германии было накоплено 8770 т табуна, 1260 т зарина и 20 т зомана.

Механизм отравляющего действия всех нервно-паралитических ОВ одинаков – они блокируют холинэстеразу – фермент, имеющий важнейшее значение в передаче нервных импульсов. До сих пор сохраняет свое военное значение давно известное удушающее ОВ – фосген $COCl_2$ поскольку он широко используется в мирной химической промышленности и его производство не запрещено международными соглашениями. Смертельная концентрация фосгена в воздухе – свыше 0,02 мг/л. Фосген образуется при взаимодействии хлора и оксида углерода (II) (угарного газа), которые тоже являются ядовитыми газами. Смертельная концентрация угарного газа в воздухе – свыше 6 мг/л, смертельная концентрация хлора – свыше 0,5 мг/л. Видно, что продукт реакции гораздо более ядовит, чем исходные вещества. Особая опасность фосгена в том, что человек, получивший смертельное отравление, несколько часов чувствует себя хорошо; затем быстро развивается острый отек легких и наступает смерть. В течение первой мировой войны было произведено 150000 т фосгена; около 80% погибших от отравляющих веществ за 1915-1918 гг. (до 80000 человек) были отравлены именно фосгеном. Во время первой мировой войны было широко использовано кожно-нарывное ОВ – иприт (первое применение 13 июля 1917 г. против англо-французских войск под г. Ипром в Бельгии). Его главное отличие от уже известных к тому времени ОВ – возможность смертельного отравления при попадании капель жидкости на кожу. Противогаз, таким образом, не спасал от иприта, и его даже называли "королем газов". За время первой мировой войны от иприта пострадало около 400 тыс человек. В 1917 году было синтезировано еще более мощное кожно-нарывное ОВ – люизит, названное по имени американского химика У.Ли Льюиса, впервые получившего это соединение.

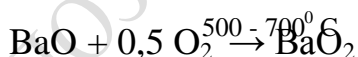
$(CH_2ClCH_2)_2S$ Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид). При попадании на кожу свыше 0,01 мг возникают волдыри; смертельная концентрация в воздухе 0,03 мг/л; смертельная доза через кожу – 50 мг/кг массы тела.

$ClCH=CH-AsCl_2$ Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин). Волдыри на коже образуются при попадании свыше 0,1 мг; смертельная концентрация в воздухе 0,05 мг/л; смертельная доза через кожу – 20 мг/кг массы тел

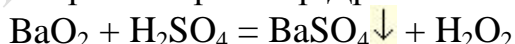
Лекция 22: Элементы VIA группы (халькогены)

1. Характер химической связи с металлами и неметаллами.
2. Гидриды типа H_2E , соединения кислорода с водородом.
3. Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли.

Согласно общепринятым сейчас данным, кислород открыт в 1774 г. Дж. Пристли и независимо К.Шееле. История открытия кислорода – хороший пример влияния парадигм на развитие науки. По-видимому, на самом деле кислород был открыт гораздо раньше официальной даты. В 1620 г. любой желающий мог прокатиться по Темзе (в Темзе) на подводной лодке конструкции Корнелиуса ван Дреббеля. Лодка двигалась под водой благодаря усилиям дюжины гребцов. По свидетельствам многочисленных очевидцев, изобретатель подводной лодки успешно решил проблему дыхания, "освежая" воздух в ней химическим способом. Роберт Бойль писал в 1661 г.: "... Кроме механической конструкции лодки, у изобретателя имелся химический раствор (liquor), который он считал главным секретом подводного плавания. И когда время от времени он убеждался в том, что пригодная для дыхания часть воздуха уже израсходована и затрудняла дыхание находящихся в лодке людей, он мог, раскупорив наполненный этим раствором сосуд, быстро восполнить воздух таким содержанием жизненных частей, которые сделали бы его вновь пригодным для дыхания на достаточно длительное время". Здоровый человек в спокойном состоянии за сутки прокачивает через свои легкие около 7200 л воздуха, забирая безвозвратно 720 л кислорода. В закрытом помещении объемом 6 м³ человек может продержаться без вентиляции до 12 часов, а при физической работе 3-4 часа. Основная причина затруднения дыхания – не недостаток кислорода, а накопление углекислого газа с 0,3 до 2,5%. Интересно, из чего мог получать кислород Дреббель? Не исключен вариант "бариевого" цикла (получение кислорода по методу Брина):

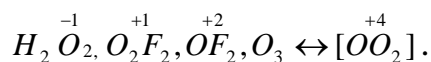


Секретный раствор Дреббеля мог быть раствором пероксида водорода:



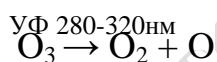
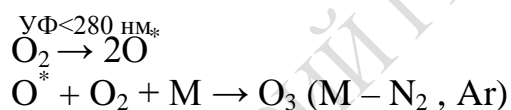
Атом O имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, в которой находятся два неспаренных электрона. Иначе говоря, этот атом – бирадикал, а радикальные частицы – одни из самых активных. Действительно, кислород реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. Он предопределяет форму существования всех остальных элементов. В свободном состоянии кислород – двухатомный парамагнитный газ. Его парамагнетизм обусловлен тем, что при образовании связей между двумя атомами у каждого из них остаётся неспаренным один электрон:

$\cdot\dot{O} = O\cdot$: Кислород – электропроницательный элемент и по величине электропроницательности уступает только фтору. В подавляющем большинстве случаев ему приписывают степень окисления –2, хотя известны для него и другие степени окисления: -1, 0, +1, +2, +4. Например,



В ионных соединениях кислород может существовать в виде иона OH^- . Однако известны и соединения с ковалентными связями, в состав которых входит кислород, например Al_2O_3 . Кислород обладает высокой активностью, особенно при нагревании и в присутствии катализаторов. Как правило, он является окислителем и лишь при взаимодействии со фтором проявляет восстановительные способности. Высокой активностью и электроотрицательностью объясняется особая роль кислорода в биологических системах. Существование организмов зависит от содержания кислорода в атмосфере и чистоты окружающей среды, но он активно участвует и в процессах, совершающихся в неживой природе. Такая всеобъемлющая активность определяется особыми качествами его атомов и молекул.

Молекула кислорода *парамагнитна* (практически – бирадикал), поэтому высока ее активность. Органические вещества на воздухе окисляются через стадию образования пероксидов. Кислород плавится при 54,8 К, кипит при 90,2 К. Аллотропная модификация элемента кислорода – вещество озон O_3 . Чрезвычайно важна биологическая *озоновая защита* Земли. На высоте 20-25 км устанавливается равновесие:



В 1974 г обнаружено, что атомарный хлор, который образуется из фреонов на высоте больше 25 км, катализирует распад озона, как бы заменяя "озоновый" ультрафиолет. Этот УФ способен вызывать рак кожи (в США в год до 600 тыс. случаев). Запрет на фреоны в аэрозольных баллонах действует в США с 1978 г. С 1990 г. в список запрещенных веществ (в 92 странах) включены CH_3CCl_3 , CCl_4 , хлорбромуглеводороды – их производство сворачивается к 2000 г.

Реакция очень сложная, поэтому до начала практического применения потребовалось длительное изучение. 21 июля 1969 г. первый землянин – Н. Армстронг прошелся по Луне. Ракета-носитель "Сатурн-5" (конструктор – Вернер фон Браун) состоит из трех ступеней. В первой керосин и кислород, во второй и третьей – жидкие водород и кислород. Всего 468 т жидких O_2 и H_2 . Произведено 13 успешных запусков. С апреля 1981 г. в США осуществляет полеты "Спейс шаттл": 713 т жидких O_2 и H_2 , а также два

твердотопливных ускорителя по 590 т (суммарная масса твердого топлива 987 т). Первые 40 км подъем на ТТУ, от 40 до 113 км работают двигатели на водороде и кислороде. 15 мая 1987 г. первый старт "Энергии", 15 ноября 1988 г. первый и единственный полет "Бурана". Стартовая масса 2400 т., масса топлива (керосина в боковых отсеках, жидких O_2 и H_2) 2000 т. Мощность двигателей 125000 МВт, полезный груз 105 т.

Не всегда горение было управляемым и удачным. В 1936 г. был построен самый большой в мире водородный дирижабль LZ-129 "Гинденбург". Объем 200000 м³, длина около 250 м, диаметр 41,2 м. Скорость 135 км/час благодаря 4 двигателям по 1100 л.с., полезная нагрузка 88 т. Дирижабль совершил 37 рейсов через Атлантику и перевез более 3 тыс. пассажиров. 6 мая 1937 г. при причаливании в США дирижабль взорвался и сгорел. Одна из возможных причин – диверсия. 28 января 1986 г. на 74-й секунде полета взорвался "Челленджер" с семью космонавтами – 25-й рейс системы "Шаттл". Причина – дефект ТТУ.

Топливные элементы. Технически важный вариант этой реакции горения – разделение процесса на два: электроокисление водорода (анод): $2H_2 + 4OH^- - 4e^- = 4H_2O$ электровосстановление кислорода (катод): $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

Система, в которой осуществляется такое "горение" – **топливный элемент**.

КПД гораздо выше, чем у тепловых электростанций, поскольку отсутствует специальная стадия генерации теплоты. Максимальный КПД = $\Delta G / \Delta H$; для горения водорода получается 94%. Эффект известен с 1839 г., но первые практически работающие ТЭ реализованы в конце XX века в космосе ("Джемини", "Аполлон", "Шаттл" – США, "Буран" – СССР). Раздельное "горение" протекает и **в живом организме**. Атомы водорода, отщепленные от субстратов дегидрогеназами, в митохондриях передают свои электроны кислороду, восстанавливая его до воды: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$. Вредный побочный процесс – неполное окисление до пероксида водорода: $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$

В атмосфере сероводорода серебро чернеет из-за реакции образования Ag_2S ($IP = 2 \cdot 10^{-50}$). При взаимодействии простых веществ (серы и ртути) легко образуется сульфид ртути HgS ($IP = 1,6 \cdot 10^{-52}$), поэтому пролитую ртуть, особенно попавшие в щели мелкие капли, нужно посыпать растертой серой. Очевидно, что реакция: $2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$ противоречит "ряду активности" или, правильнее, ряду стандартных электрохимических потенциалов. Ведь потенциал серебра в реакции: $Ag^+ + e = Ag$ равен +0,80 В, серебро стоит правее водорода и не может выделять его из растворов кислот. Но... это справедливо для растворов с концентрацией $[Ag^+]$ 1 М. В нашем случае нужно пользоваться уравнением Нернста в виде:

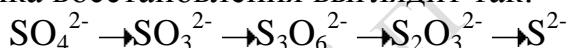
$$E = E^0 + 0,058 \lg [Ag^+]$$

Реакция растворения металла идет, если $E < 0$.

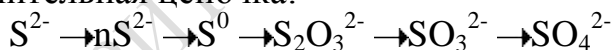
При $PP = 2 \cdot 10^{-50}$ $[Ag^+] = 10^{-25}$. Тогда $E = 0,8 - 0,058 \cdot 25 = 0,8 - 1,45 = -0,65$ В

В результате получается, что очень слабая кислота H_2S ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$) растворяет благородный металл. Сера растворима в щелочах (диспропорционирование, как у галогенов):
 $3 S + 6 NaOH = Na_2SO_3 + 2 Na_2S + 3 H_2O$. Способность серы образовывать цепочки (S_8 в ромбической и моноклинной сере) сохраняется и в соединениях с водородом: H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 . Выделены персульфиды водорода (сульфаны) до H_2S_{23} . Поэтому сера растворяется в насыщенных растворах сульфидов: $Na_2S + S = Na_2S_2$. Сера также растворяется в хлориде S_2Cl_2 с образованием цепочек до $S_{100}Cl_2$. Сероводород и сульфиды - сильные восстановители.

В природе сера существует в виде соединений, в которых она проявляет степени окисления -2, 0, +4, +6. Важнейшее значение во взаимных превращениях соединений серы имеют простейшие микроорганизмы (бактерии и археи), лишённые ядра. Их называют *прокариотами* (prokaryota). Это древнейшие живые объекты, которые появились на Земле более 2,5 млрд лет назад. Более сложные организмы с ядром - эукариоты (eukaryota) появились примерно 1,4 млрд лет назад. Во многих растениях сера ассимилируется в виде сульфат-иона SO_4^{2-} и восстанавливается далее до сульфидных и дисульфидных групп в аминокислотах цистине, цистеине, метионине. Но некоторые *анаэробные бактерии* используют сульфаты фактически в качестве альтернативы кислороду, получая в процессе восстановления их до сульфидов S^{2-} энергию и синтезируя АТФ. Полная цепочка восстановления выглядит так:

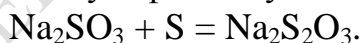


В простейшем случае в роли кислорода выступает молекулярная сера, окисляемая до сероводорода (аналог воды). Существуют также анаэробные фототрофные бактерии, которые используют "серный аналог" фотосинтеза, получая из сероводорода серу. Обычно эти бактерии окрашены. Полная окислительная цепочка:

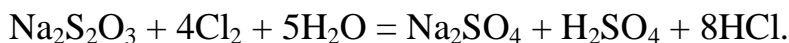


Рассмотрим основные **кислородные соединения серы**, участвующие в приведенных цепочках.

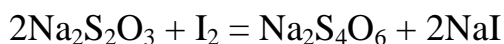
Тиосульфат получается при кипячении серы в растворе сульфита:



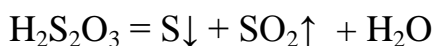
В противогазах времени первой мировой войны раствор тиосульфата использовался как "антихлор" благодаря сильному восстановительному действию:



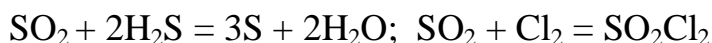
С менее сильным окислителем иодом количественно идет реакция образования тетраионата:



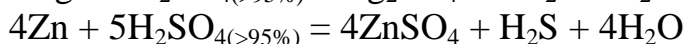
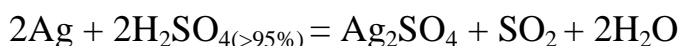
Тиосерная кислота неустойчива и диспропорционирует (вспомним задачу практикума по химической кинетике):



Сернистый газ SO_2 и соли сернистой кислоты проявляют свойства окислителя и восстановителя:

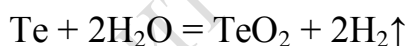


Серная кислота – важнейший промышленный продукт.
Концентрированная - сильный окислитель:



Максимум температуры кипения серной кислоты равен 338°C , при этом ее состав соответствует 98,3% H_2SO_4 и 1,7% воды. В серной кислоте хорошо растворим серный ангидрид SO_3 ; полученные растворы называют олеумом. Из олеума удается выделить *пиросерные кислоты* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. При электролизе растворов серной кислоты с высокими плотностями тока получается пероксосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (соли - персульфаты), в ней есть пероксидный мостик.

Селен с водой и разбавленными кислотами не реагирует, но медленно растворяется в щелочи и хорошо в концентрированной азотной кислоте и «царской водке». Теллур в горячей воде окисляется



а при действии концентрированной HNO_3 на Se и Te продукты получаются различные:

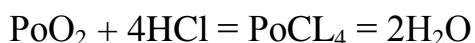


При нагревании на воздухе селен и теллур образуют соответственно SeO_2 и TeO_2 – твёрдые, возгоняющиеся при нагревании вещества. В отличие от SO_2 они служат окислителями, легко восстанавливаясь до свободных Te и Se. Оксид TeO_2 в воде трудно растворим, но растворяется в кислотах и щелочах и, таким образом, амфотерен. В воде SeO_2 легко растворим и образует селенистую кислоту H_2SeO_3 , проявляющую окислительные

свойства, однако при действии вильных окислителей селенистая кислота переходит в селеновую. Она напоминает по свойствам серную кислоту, но является более сильным окислителем. В отличие от селеновой кислоты, теллуровая кислота H_6TeO_6 является кислотой шестиосновной, в воде труднорастворима и представляет собой слабую кислоту. Селен и теллур образуют H_2Se и H_2Te , легко разлагающиеся эндотермические соединения, растворение которых в воде приводит к образованию более ильных кислот, чем сероводородная. Оба соединения – сильные восстановители. Достаточно хорошо изучены многочисленные соединения полония от простого оксида PoO_2 до сложных комплексных соединений. При нагревании полоний образует твёрдый, легко возгоняющийся оксид PoO_2 . Он может быть окислителем, восстанавливаясь до Po , а при растворении в воде даёт основание



С галогенводородными кислотами даёт соль



С кислотами, особенно окисляющими, полоний реагирует как типичный металл



Соединение полония с водородом H_2Po неустойчиво. В отличие от теллура полоний способен входить в состав значительного числа комплексных анионов типа $[PoI_6]^{2-}$. Селен и теллур образуют аналогичные кислоты, причем селеновая H_2SeO_4 и теллуровая H_2TeO_4 кислоты являются сильными окислителями. Селеновая кислота гораздо сильнее теллуровой.

Серную кислоту из-за широкого применения называют "хлебом химической промышленности". Широко используется сульфат кальция в виде полуводного алебаstra $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ для получения гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Квасцы $K[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ применяются для дубления кожи и при крашении тканей. Сульфат натрия используется в производстве стекла и бумаги. Тиосульфат натрия - растворитель галогенидов серебра в фотографии ("фиксаж").

Гидросульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$ используется в производстве целлюлозы. В производстве синтетических моющих средств (сульфохлорирование углеводов) используют смесь сернистого газа и хлора. На основе сульфидов стронция и бария готовят светящиеся краски. Сульфиды, селениды и теллуриды (кадмия, свинца) - перспективные полупроводники. Теллуриды висмута и сурьмы (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3) применяются в качестве термопар в термогенераторах. Основное применение элементарной серы - вулканизация каучуков. Селен

используется в активных фотоэлементах и в качестве светочувствительного материала в фотокопировальной технике (лазерные принтеры и ксероксы).

Сернистый газ в атмосфере

Природный выброс сернистого газа составлял в 1990 г. 20 млн т в год, а антропогенный - 150 млн. т.. Максимум загрязнения приходился в Европе на 1973-1974 гг.; тогда рН дождя в Шотландии составлял 2,4, на западном берегу Норвегии 2,7. Электростанция мощностью 1 млн. кВт тратит в год 3 млн т. каменного угля, при этом в атмосферу выбрасывается до 100000 т сернистого газа. В присутствии сернистого газа озоновый слой становится источником сернокислотного загрязнения атмосферы и осадков:

- $\lambda > 310$ нм

$O_3 \rightarrow O_2 + O(^3P)$ основное состояние атомарного кислорода

- $\lambda < 310$ нм

$O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$ возбужденное (синглетное) состояние атомарного

кислорода.

$O_3 + SO_2 = SO_3 + O_2$; $O(^1D) + H_2O = \cdot OH + \cdot OH$; $SO_2 + 2\cdot OH = H_2SO_4$

5-9 декабря 1952 г. концентрация сернистого газа в Лондоне превысила обычную ($0,4 \text{ мг/м}^3$) в 5 раз и достигла 2 мг/м^3 . Кстати, среднесуточная ПДК в России $0,05 \text{ мг/м}^3$. В результате среднесуточное число смертей в сутки возросло в Лондоне в 5 раз, всего от смога (от англ. smoke - дым и fog - туман) в начале декабря скончались около 4000 человек.

Сероуглерод:

ПДК 1 мг/м^3

Порог восприятия $0,04 \text{ мг/м}^3$

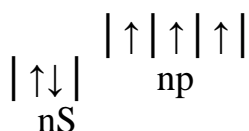
Головная боль 1000 мг/м^3

Смертельно свыше 10 г/м^3

Лекция 23: Элементы VA группы

1. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Химические свойства гидридов.
2. Термодинамические условия протекания реакций синтеза аммиака.
3. Строение молекул азота и характер химических связей в них.

К элементам главной подгруппы V группы относятся: N, P, As, Sb, Bi. Электронная формула внешнего валентного уровня: ns^2np^3 , то есть имеют 5 валентных электронов, из них 3 неспаренных, а 2 спаренных:



Предвнешняя электронная оболочка азота имеет 2 электрона, фосфора – 8, а мышьяка, сурьмы, висмута – по 18, поэтому мышьяк, сурьму и висмут объединяют в подгруппу мышьяка.

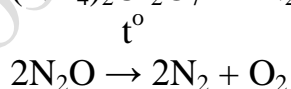
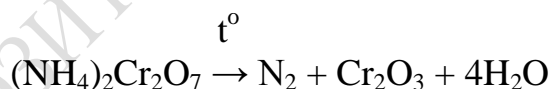
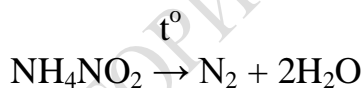
В подгруппе свойства атомов элементов периодически изменяются. От азота к висмуту радиус атома увеличивается. Энергия ионизации уменьшается, поэтому восстановительные и металлические свойства сверху вниз увеличиваются. Относительная электроотрицательность атомов сверху вниз в подгруппе уменьшается.

Азот и фосфор – типичные неметаллы. У мышьяка уже заметны металлические свойства, но это всё же неметалл. У сурьмы металлические и неметаллические свойства выражены примерно одинаково, а висмут – это уже типичный металл (неметаллическая модификация отсутствует).

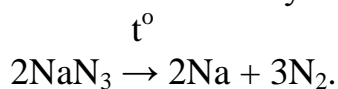
Имея 5 валентных электронов, атомы в своих соединениях могут проявлять степени окисления от минимальной (-3) до максимальной (+5). Так, для азота характерны все степени окисления от -3 до +5, для фосфора самая характерная степень окисления равна +5, а для висмута равна +3.

Содержание азота в природе (включая атмосферу и гидросферу) составляет 0,04% (масс). Основная масса азота находится в составе атмосферы (78,2% по объёму). Из минералов промышленное значение имеют чилийская селитра NaNO_3 и индийская селитра KNO_3 .

В промышленности азот получают из жидкого воздуха в результате его перегонки. В лабораториях обычно используется азот, доставляемый с производства в стальных баллонах под повышенным давлением или жидкий азот в сосудах Дьюара. Можно получать азот разложением некоторых его соединений:



Особо чистый азот получают термическим разложением азидов натрия:

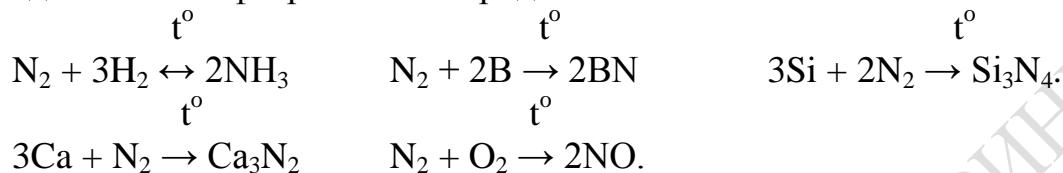


Известно много других реакций, в которых выделяется азот.

Азот – газ без цвета, без вкуса и запаха, плохо растворяется в воде (1 л H_2O при 0° растворяет 24 мл N_2) и других растворителях, молекула двухатомна, в молекуле N_2 прочная тройная связь.

Молекула N_2 является единственной среди молекул Δ_2 элементов второго периода, где связь тройная и это самая прочная из молекул типа Δ_2 .

В обычных условиях азот непосредственно взаимодействует лишь с литием с образованием Li_3N . При нагревании (то есть активации молекул N_2) или воздействии электрического разряда вступает в реакцию со многими веществами, обычно выступает как окислитель (азот по электроотрицательности на 3 месте после кислорода и фтора) и лишь при взаимодействии со фтором и кислородом – как восстановитель.



3. Важнейшие соединения азота

1) Аммиак – NH_3 .

Это - бесцветный газ с резким удушающим запахом. Молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды. Атом азота в молекуле NH_3 находится в состоянии Sp^3 -гибридизации. Неподделенная пара электронов азота отчетливо ориентирована в пространстве, поэтому молекула NH_3 – резко выраженный донор электронной пары и обладает высокой полярностью.

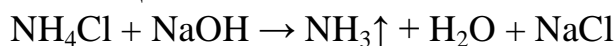
Полярность связи N-H обуславливает наличие водородной связи между молекулами NH_3 . Поэтому температура плавления ($-77,75^\circ C$) и кипения ($-33,42^\circ C$) аммиака довольно высока, что не соответствует его малой молекулярной массе. Аммиак очень хорошо растворяется в воде, с повышением температуры растворимость падает (при $20^\circ C$ в одном объеме H_2O растворяется около 700 объемов NH_3). Хорошая растворимость в воде объясняется образованием водородной связи между NH_3 и H_2O . Так как NH_3 – лучший акцептор протона, чем H_2O (то есть более сильное основание), то в водном растворе происходит ионизация:



Появление ионов OH^- создает слабощелочную среду раствора.

В промышленности аммиак получают синтезом из простых веществ:

$N_2 (г) + 3H_2 (г) \leftrightarrow 2NH_3 (г)$. Реакцию проводят при высоком давлении (100-1000 атм.) и $t^\circ = 400-500^\circ C$. Для ускорения процесса применяют катализатор. В лаборатории аммиак получают нагреванием солей аммония со щелочью:



В химическом отношении NH_3 довольно активен, вступает во взаимодействие со многими веществами.

Характерные реакции аммиака:

- а) реакции присоединения;
- б) реакции замещения;

в) реакции окисления.

Реакции присоединения:

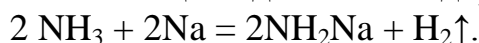
NH_3 , являясь донором электронной пары, взаимодействует по донорно-акцепторному механизму с электроноакцепторами, например, ионом H^+ , то есть вступает в реакцию присоединения: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Таким образом NH_3 может реагировать с кислотами, проявляя основные свойства (по Бренстеду). Реагируя с кислотами, H_3N нейтрализует их, образуя соли аммония: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.

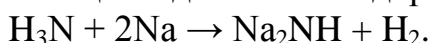
Реакции замещения:

Атомы водорода в аммиаке могут замещаться на металлы.

Если замещен один атом водорода, то образуются амиды:



Если замещены два атома водорода, то образуются имиды:

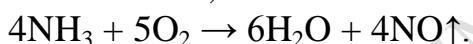


Реакции окисления:

NH_3 проявляет только восстановительные свойства, так как степень окисления азота равна (-3). При нагревании NH_3 проявляет восстановительные свойства, окисляясь обычно до азота: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

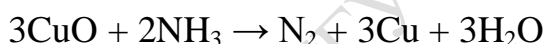
В присутствии катализатора:

t° , Pt

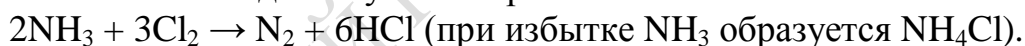


Аммиак энергично восстанавливает некоторые металлы из оксидов:

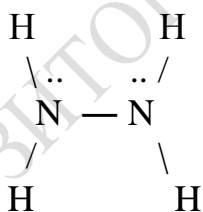
t°



Аммиак взаимодействует с хлором:



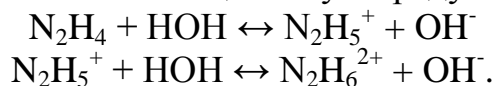
2. Гидразин (диамид) – N_2H_4 или $\text{NH}_2\text{-NH}_2$.



Степень окисления азота в гидразине равна (-2).

Гидразин – бесцветная жидкость ($t_{\text{кип.}} = 113,5^\circ\text{C}$). Молекулы гидразина соединены водородной связью.

С водой и спиртом смешивается в любых соотношениях. Водные растворы гидразина показывают слабощелочную среду:



Гидразин получается при осторожном окислении аммиака гипохлоритом:



В молекуле гидразина имеются две неподеленные пары электронов, которые с кислотами обуславливают такие же свойства, как у NH_3 :

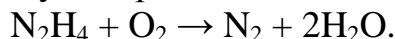
а) реакции присоединения с кислотами дают соли:



б) реакции окисления: гидразин – сильный восстановитель:



На воздухе горит с большим выделением теплоты:

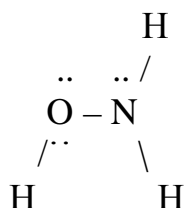


Окислительные свойства у гидразина практически отсутствуют.

в) реакции замещения: $2\text{Na} + 2\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NaN}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\uparrow$.

Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

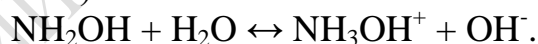
3. Гидроксиламин NH_2OH по составу и структуре занимает промежуточное положение между H_2O_2 и гидразином. С.О. азота = -1.



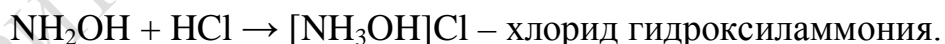
Гидроксиламин получают восстановлением раствора HNO_3 атомарным водородом в процессе электролиза:



Гидроксиламин – это белое кристаллическое вещество ($t_{\text{пл.}} = 33^\circ\text{C}$). Атом азота в молекуле NH_2OH имеет неподеленную пару электронов, как и в H_3N , поэтому тоже проявляет основные свойства (по отношению к H_2O и кислотам):



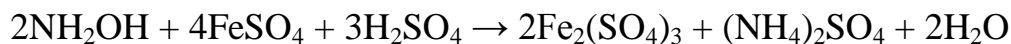
Но это более слабое основание, чем NH_3 . С водой смешивается в любых отношениях. Аналогично аммиаку, гидроксиламин с кислотами дает соли гидроксиламмония:



Так как С.О. азота = -1, поэтому NH_2OH проявляет окислительно-восстановительную двойственность. При этом NH_2OH в щелочной среде проявляет восстановительные свойства, а в кислой – окислительные свойства.



восстановитель



окислитель

При нагревании NH_2OH диспропорционирует:



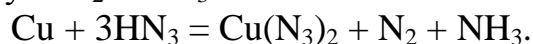
4. Азотистоводородная кислота (азидоводород) – HN_3 или HNN_2 .

Образуется при действии азотистой кислоты на водный раствор гидразина:



Структура молекулы: $\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{N}$

В обычных условиях HN_3 – бесцветная летучая жидкость ($t_{\text{кип.}} = 37^\circ\text{C}$) с резким запахом. При ударе или повышении температуры HN_3 и ряд азидов распадается со взрывом. На этом основано применение азида свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в качестве детонатора. Водные растворы HN_3 не взрывчатые, относительно устойчивы ионные азиды, которые при повышении температуры (300°C) разлагаются без взрыва. Водный раствор HN_3 – азотистоводородная кислота ($K = 2,6 \cdot 10^{-5}$) по силе близка к уксусной, а по растворимости солей (азидов) похожа на HCl . В разбавленных растворах HN_3 практически устойчивая. По окислительным свойствам HN_3 напоминает HNO_3 . Так, если HNO_3 при взаимодействии с металлами (Cu) восстанавливается до NO и H_2O , то HN_3 образует N_2 и NH_3 :



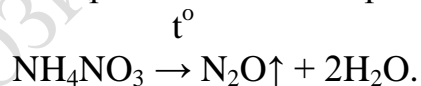
Лекция 24: Кислородосодержащие соединения азота

1. Оксиды азота.
2. Азотистая кислота, ее соли.
3. Азотная кислота и ее соли

5. Оксиды азота. Всего имеется пять оксидов азота: N_2O , NO – несолеобразующие оксиды; N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 – кислотные оксиды.

а) **N_2O – закись азота.**

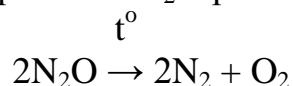
Получают разложением нитрата аммония при 250°C .



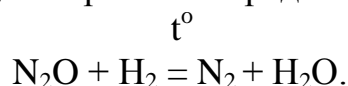
Это – газ с приятным слабым запахом. Вдыхание малых количеств этого газа оказывает опьяняющее действие, поэтому называется «веселящий газ». В больших дозах вызывает потерю болевой чувствительности. Молекула N_2O имеет линейное строение



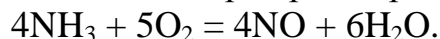
N_2O хорошо растворяется в H_2O , но устойчивых соединений не образует. Ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами не реагирует. Уже при слабом нагревании N_2O распадается, выделяя O_2 .



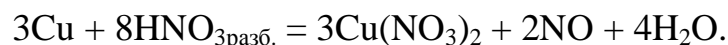
Поэтому N_2O является окислителем по отношению ко всем веществам, которые непосредственно реагируют с кислородом.



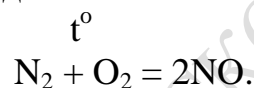
б) **NO** – оксид азота (II). Тоже - несолеобразующий оксид. В обычных условиях NO – бесцветный газ. В промышленности получают при окислении H_3N на платиновом катализаторе при нагревании:



В лаборатории NO получают действием разбавленной HNO_3 на Cu:



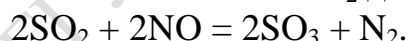
В отличие от всех остальных оксидов азота NO образуется также прямым взаимодействием простых веществ:



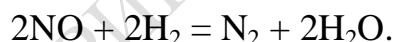
Структурная формула NO такова: $:N\equiv\overset{\cdot}{O}:$, один электрон в NO - разрыхляющий, а 6 электронов - связывающих, то есть порядок связи равен 2,5. Молекула NO достаточно устойчива и её распад замечен лишь при $500^\circ C$. NO – химически активное соединение, обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Под действием O_2 воздуха легко окисляется до NO_2 , окисляется также галогенами:



Как окислитель NO легко окисляет SO_2 до SO_3 ;

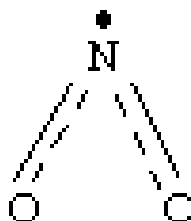


С водородом (особенно когда равные объемы) при нагревании NO взрывается:

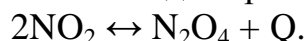


В воде NO мало растворяется и с водой не реагирует.

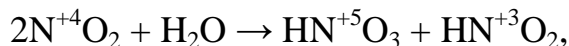
в) **NO₂** – оксид азота (IV) - красно - бурый ядовитый газ с характерным запахом.



Его молекула имеет угловую форму, порядок связи между N и O равен 1,5. Молекула NO_2 даже в парах частично димеризована:



Эти два соединения находятся в равновесии между собой при температурах от -11° до 140°C . Молекула NO_2 характеризуется высокой химической активностью. При повышении температуры NO_2 – один из наиболее энергичных окислителей (в нем горят С, S, Р). При температуре более 500°C NO_2 разлагается на NO и O_2 . При растворении в воде образуются две кислоты:



то есть NO_2 – смешанный ангидрид азотной и азотистой кислот.

Аналогично со щелочью:



$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ (эта реакция используется в промышленности для получения HNO_3).

В лабораторных условиях NO_2 получают:

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ или термическим разложением нитратов: t°



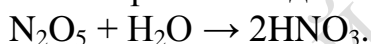
г). N_2O_5 – оксид азота (V) – азотный ангидрид получают дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом (осторожным обезвоживанием) или окислением NO_2 озоном.



N_2O_5 – это белое кристаллическое вещество. При комнатной температуре N_2O_5 постепенно разлагается на NO_2 и O_2 , при нагревании взрывается:



При взаимодействии с H_2O образует азотную кислоту:



N_2O_5 – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

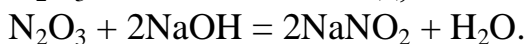
д). N_2O_3 – оксид азота (III) – азотистый ангидрид, образуется по реакции:



Равновесие этой реакции даже при 25°C сминуто влево, то есть N_2O_3 – малоустойчивое соединение. Существует только при низких температурах в твердом состоянии (светло-синие кристаллы). В виде жидкости и пара сильно диссоциирует: $\text{N}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$.

N_2O_3 может быть также получен при разложении HNO_2 , которая очень неустойчива: $2\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$.

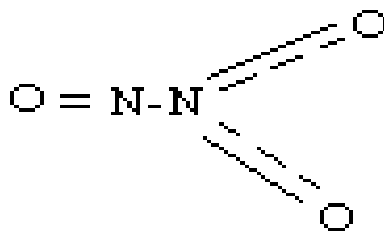
N_2O_3 – кислотный оксид, поэтому легко реагирует со щелочами:



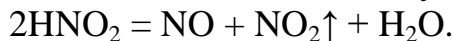
При растворении в воде получается HNO_2 :



Строение N_2O_3 :

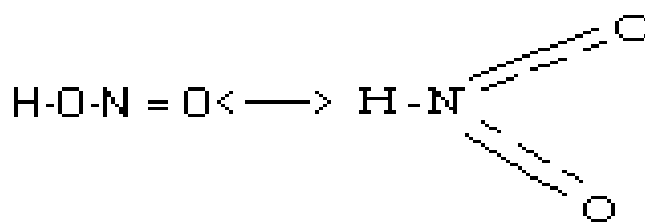


6. Азотистая кислота. Азотистая кислота HNO_2 известна лишь в разбавленных водных растворах. В чистом виде не существует. При нагревании разлагается:



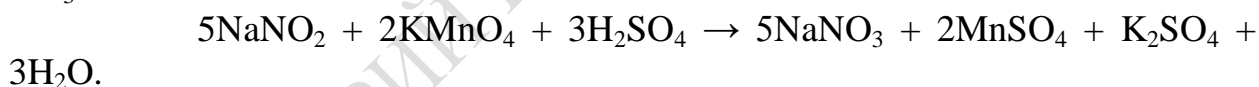
HNO_2 - кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$).

Молекула HNO_2 существует в двух таутомерных формах:



Нитриты металлических элементов достаточно устойчивы, а нитриты щелочных металлов даже возгоняются без разложения.

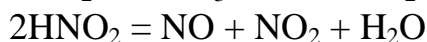
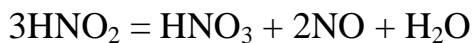
Азот в HNO_2 имеет С.О. = +3, то есть промежуточная степень окисления, поэтому и кислота, и соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^- :



Сильные восстановители обычно восстанавливают NO_2^- до NO :



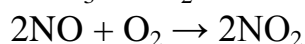
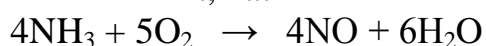
Кроме того, соединения азота (III) склонны к реакциям диспропорционирования:



7. Азотная кислота.

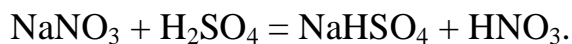
Азотную кислоту HNO_3 получают в промышленности каталитическим окислением NH_3 до NO , затем NO окисляют кислородом воздуха до NO_2 , а затем смесь NO_2 с избытком воздуха поглощают водой (или разбавленной HNO_3).

t, kat



В лаборатории HNO_3 получают действием концентрированной H_2SO_4 на нитрат натрия:

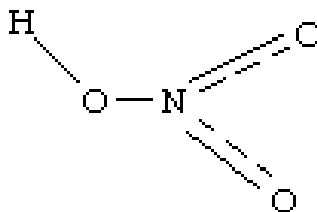
t°



При обычных условиях HNO_3 – бесцветная жидкость ($\rho = 1,52\text{г/см}^3$), кипящая при $84,1^\circ\text{C}$. С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях. В водном растворе HNO_3 – сильная кислота, которая практически полностью диссоциирована. При хранении HNO_3 (особенно при нагревании и освещении) разлагается: $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

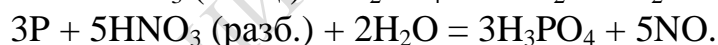
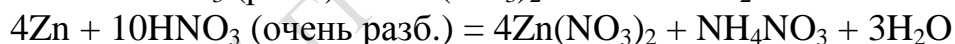
На воздухе она «дымит», так как её пары с влагой воздуха образуют мелкие капельки тумана.

HNO_3 имеет плоское строение:



Ковалентность азота в HNO_3 равна 4.

HNO_3 относится к сильным окислителям. Она разрушает животные и растительные ткани, пары её ядовиты. Окисляет многие металлы и неметаллы:



Смесь из одного объёма HNO_3 и трёх объёмов концентрированной HCl , называется «царской водкой». Это более сильный окислитель, чем HNO_3 и реагирует с такими благородными металлами, как золото и платина, переводя их в комплексные хлориды:

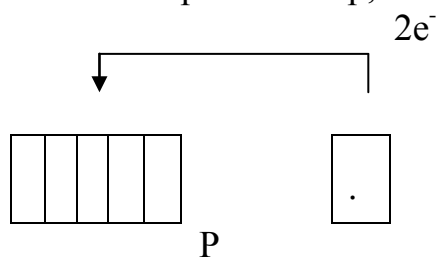


Лекция 25: Кислородосодержащие соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

1. Фосфористый и фосфорный ангидриды.
2. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли.

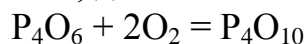
3. Изменение устойчивости кислотно - основных и окислительно - восстановительных свойств гидроксидов элементов (III, V) в ряду мышьяк-висмут.

Хотя по числу валентных электронов и по их состоянию фосфор – аналог азота $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x 3p_y 3p_z$, имеющиеся у него 3d-орбитали, делают химию фосфора глубоко отличной от химии азота. Валентные состояния атомов фосфора и азота различны. Стабильность азота осуществляется сочетанием s- и p-орбиталей и наличием sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизаций. У фосфора же sp - и sp^2 -гибридные состояния неустойчивы, для водородных соединений известны либо p^3 -состояние (в PH_3), либо sp^3 -гибридизация (в ионе $[\text{PH}_4]^+$); при образовании некоторых структур используется 3d-орбиталь с возникновением sp^3d или sp^3d^2 -состояний. В отличие от азота для фосфора характерно образование связи за счет акцептирования свободными 3d-орбиталями электронных пар, соединяющихся с ним атомов:



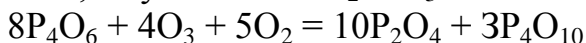
Возможные степени окисления фосфора —3; 0; +1; +3; +5. Из них наиболее типична для него в неорганических соединениях +5.

У фосфора наблюдается в некоторой степени проявление металлических признаков, обусловленных особенностями электронного строения: 1) наличием большого числа внутренних электронов, достаточно плотно экранирующих внешние электроны, расположенные на третьем уровне; 2) свободной d-орбиталью, способной принимать на себя электроны других атомов; 3) появлением третьего электрона на 3p-подуровне, обеспечивающего наличие трех неспаренных электронов. Все это делает возможным проявление тенденций к свойствам, которые присущи металлам. В отличие от азота фосфор не газ, а твердое тело с кристаллическим строением. Кроме того, одна из его аллотропных модификаций (черный фосфор) способна проводить электрический ток. Здесь имеет место диагональное сходство с углеродом: черный фосфор и по виду напоминает графит. Кислородсодержащие соединения фосфора. С кислородом P образует твердые полимерные оксиды: $(\text{P}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{P}_2\text{O}_5)_x$, $(\text{P}_2\text{O}_4)_x$. Структура оксидов P_4O_6 и P_4O_{10} . Они имеют между собой несомненное сходство: и в том и другом соединении сохраняется тетраэдрическое взаимное расположение атомов P, а между ними как бы вклиниваются атомы O. Возникает структура из мостиков P—O—P. Однако устойчивость оксидов различна и P_4O_6 , окисляясь, довольно легко переходит в P_4O_{10}



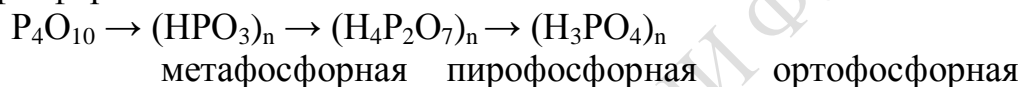
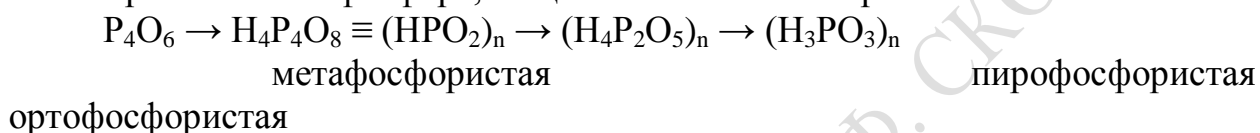
Причина такого перехода в том, что устойчивое состояние атом фосфора приобретает лишь, будучи окружен четырьмя атомами, а в P_4O_6

окружение Р состоит из трех кислородных. Поэтому происходит переход в энергетически более выгодное состояние. Если Р₄О₆ содержит примесь свободного фосфора и влаги, то процесс окисления сопровождается свечением, а сухая смесь О₂ и О₃ с чистым Р₄О₆ дает смесь двух оксидов

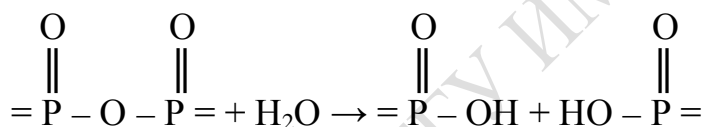


Следует помнить, что в отличие от Р₄О₁₀ оксид Р₄О₆ ядовит. Фосфористая кислота, оксид Р₄О₆ и фосфиты—сильные восстановители. На воздухе они медленно окисляются, переходя при этом в фосфорную кислоту и ее производные. Процесс сопровождается свечением.

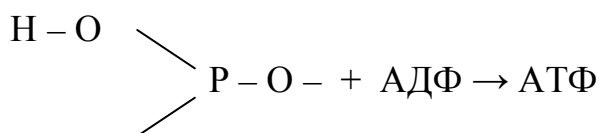
Связь Р—О—Р богата энергией, следовательно, стремится разорваться и перейти в более устойчивое состояние. Это подтверждается легкостью взаимодействия этих оксидов с водой. Гидратация процесс сложный и протекает в несколько стадий, в результате которых получается целая серия полимерных кислот фосфора, общее количество которых близко к 10⁵ :

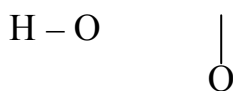


Суть превращений Р₄О₆ и Р₄О₁₀ аналогична и заключается в разрыве связей Р—О—Р молекулами воды. По своему механизму реакция сходна с гидролизом.



Первые стадии гидратации оксидов в кислоты протекают мгновенно. Через некоторое время устанавливается равновесие между различными фосфорными кислотами. Удастся хроматографическим анализом установить наличие тех или иных кислот, их количество и последовательность появления. Исследование механизма превращения оксидов фосфора в кислоты помогло раскрыть загадку АТФ (адиозинтрифосфорной кислоты) — соединения, являющегося биохимическим аккумулятором организма и снабжающим его энергией. Методами, аналогичными применяемым при исследовании превращений кислот фосфора, было исследовано превращение АТФ. Оказалось, что из трех остатков фосфорной кислоты организм черпает энергию, постепенно разрывая связи Р—О—Р. Сначала разрывается связь 1 и АТФ переходит в АДФ (адиозин-дифосфорная кислота). Если в организме достаточно соединений фосфора, поступивших извне, то, присоединяя обратно группу Н₂Р₄, АДФ превращается в АТФ:





Переход АДФ в АТФ в биологических системах служит для аккумуляции (запасания) энергии, а обратный процесс АТФ→ЛДФ является источником энергии, используемой системой в обычном процессе жизнедеятельности. Когда же организму требуется «второе дыхание», то в дело включается еще одна группа PO_4 , и следует разрыв связи 2. На какое-то короткое время организм получает дополнительно ощутимый запас энергии. Остающаяся связь 3 это неприкосновенный запас энергии организма.

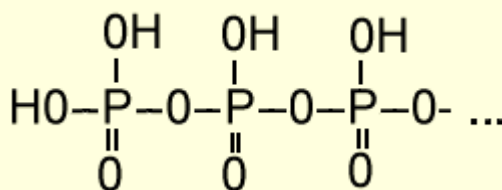
Водородные соединения фосфора гораздо менее устойчивы, чем их азотные аналоги. Фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 самовоспламеняются на воздухе. Соли фосфония образуются только с сильными кислотами, например PH_4I . Водой соли фосфония разлагаются.

Кислородные кислоты фосфора. Фосфор образует ряд кислот, где валентность фосфора равна 5, а степень окисления может быть +1, +3, +5 (таблица 16).

Таблица 16 – Кислородсодержащие соединения

Формула кислоты	Степень окисл. фосфора	Основность	Название кислоты	Название средней соли
H_3PO_2	+1	1	Фосфорноватистая	Гипофосфит
H_3PO_3	+3	2	Фосфористая	Фосфит
H_3PO_4	+5	3	Ортофосфорная	Фосфат

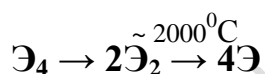
В фосфорноватистой и фосфористой кислотах водороды (соответственно 2 и 1) связаны непосредственно с фосфором и не являются кислыми. Ортофосфорная кислота - сильная кислота по первой ступени диссоциации ($K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$), довольно слабая (слабее уксусной) по второй ($K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$) и очень слабая (слабее угольной) по третьей ($K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$). Важнейшая особенность фосфорных кислот - образование полифосфатов:



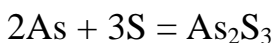
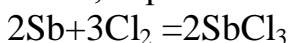
Подобные структуры являются фрагментами АТФ. Высвобождение и аккумуляция энергии в АТФ обеспечивается за счет обратимого гидролиза трифосфата до дифосфата и наоборот.

Характеристика элементов. Мышьяк занимает в V группе положение, которое в IV группе занимает германий. Эти элементы расположены на границе металл—неметалл и поэтому способны проявлять в одних случаях свойства металла, а в других—неметалла. Свойства элементов 4-го и 5-го периодов в V группе сближены по сравнению с IVA группой. Это сближение еще сильнее будет проявляться в VI группе и достигает своего наиболее полного выражения в практически полном сходстве химического поведения брома и иода. Степени окисления у As и Sb одни и те же, а их устойчивость одинакова. Для обоих элементов имеются состояния -3 , $+3$ и $+5$. В связи с возрастающей ролью d-орбиталей значение устойчивых координационных чисел возрастает. У элементов имеется возможность образования кратных дативных связей, при которых As и Sb играют роль акцепторов, в возникающих $d\pi - p\pi$ -связях. Элементам в степени окисления $+3$ и $+5$ соответствуют кислоты, но природа кислот мышьяка и сурьмы установлена не твердо. О них судят лишь по структуре солей.

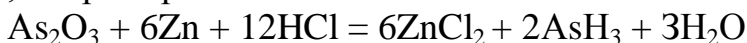
Свойства простых веществ и соединений. Элементы в свободном виде имеют несколько аллотропных модификаций, некоторые из которых по внешнему виду могут быть отнесены к металлическому состоянию, а другие к неметаллам. Мышьяк и сурьму роднит с фосфором неметаллическая модификация, состоящая из тетраэдрических молекул As_4 и Sb_4 . Наряду с этим у них есть металлическая аллотропная форма: серая у мышьяка и серебристая у сурьмы (у висмута неметаллической модификации нет вообще). Химические свойства As и Sb представляют существенное развитие металлических и ослабление неметаллических качеств. Мышьяк как неметалл возгоняется при $615^\circ C$, не плавясь, а сурьма обладает более металлическими качествами. В газообразном состоянии при нагревании существует равновесие



Обычные формы мышьяка, сурьмы и висмута имеют металлический блеск и обладают кристаллической структурой, подобной структуре черного фосфора. Они способны проводить теплоту и электрический ток, однако хрупки и могут легко превращаться в порошок. Ни в воде, ни в органических растворителях нерастворимы. Эти элементы и практически все их соединения ядовиты. Сурьма менее токсична, чем мышьяк (висмут похож по отравляющему действию на ртуть). Непосредственно реагируют с галогенами, серой и некоторыми другими неметаллами:



Образование гидридов арсина AsH_3 и стибина SbH_3 непосредственно взаимодействием с водородом не происходит, а возможно только косвенным путем, например:

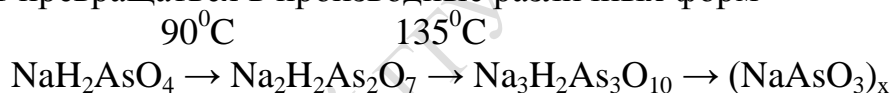


При обычных комнатных температурах арсип и стибнн устойчивы и разлагаются лини. при нагревании. Этим пользуются для обнаружения As и Sb в образце (проба Марша). В электрохимическом ряду напряжений элементы As, Sb и Bi располагаются между водородом и медью. Значит, из кислот они не выделяют водорода и нерастворимы в них. Устойчивость различных аллотропных форм мышьяка (белая, желтая, серая и черная) неодинакова. Некоторые из них устойчивы на воздухе (черная), некоторые нет (белая, желтая), а металлическая серая постепенно теряет блеск из-за образования на поверхности оксида As_2O_3 . Сурьма на воздухе при обычных условиях не окисляется, а при нагревании с кислородом дает Sb_2O_3 . Высшие оксиды As_2O_5 и Sb_2O_3 прямым взаимодействием из свободных веществ получить нельзя, а только осаждением гидрат-ных форм и осторожным выпариванием



Оксид As_2O_5 – стекловидная масса, расплывающаяся на воздухе, при $500^\circ C$ превращается в As_2O_3 . Белый аморфный осадок $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ имеет разный состав в зависимости от условий выделения.

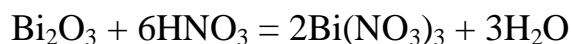
Мышьяк образует соли, соответствующие различным мышьяковистым кислотам: метамышьяковистой $NaAsO_2$, ортомышьяковистой Na_3AsO_3 , хотя сами кислоты могут существовать только в растворе. Соли высших кислот могут превращаться в производные различных форм



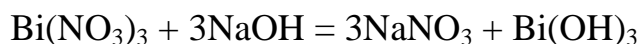
Это напоминает превращения производных орто-, пиро- и метафосфорных кислот. Для сурьмы подобная аналогия проявляется, но не так явно. Соли сурьмы производятся от не совсем обычной формы гексагидросурьмяной кислоты $H[Sb(OH)_6]$ или $HsbO_3 \cdot 3H_2O$. Для сурьмы известны соли типа $KsbO_3$ и K_3SbO_4 , которые ближе по строению к смешанным оксидам, чем к солям. Из сопоставления свойств соединений следует, что производные As и Sb проявлю амфотерность, но у As с преобладанием неметаллических качеств а у сурьмы – металлических.

Ионизационный потенциал, электроотрицательность и окислительно-восстановительный потенциал резко снижаются при переходе к висмуту. Восстановительная способность усиливается, однако устойчивость высшей степени окисления $+5$ невелика, так же как и связь с водородом в состоянии -3 . Установлен лишь сам факт существования висмутина BiH_3 , но надежные характеристики из-за его неустойчивости отсутствуют. В соединениях висмута встречаются степени окисления, характерные как для главной подгруппы (-3 , $+3$, $+5$), так и свойственные побочным ($+1$, $+2$, $+4$). Наиболее устойчивая $+3$, когда на связь в значительной степени ковалентную затрачивается с внешнего энергетического уровня три р-электрона.

Для висмута широко известна его металлическая модификация— серебристо-белая, с розовым отливом ($t_{\text{пл}} = 271,3^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1560^{\circ}\text{C}$). При давлениях в 10^{10} Па (10^6 атм) обнаружено пять аллотропных модификаций, но свойства их не ясны. Висмут хрупок и легко измельчается в порошок, изделия, изготовленные из него прессованием, хрупкие и легко ломаются. Единственным оксидом висмута, изученным более или менее полно, является Bi_2O_3 . Он устойчив, встречается в природе и известен как висмутовая охра. Оксид Bi_2O_3 проявляет основные свойства, так как легко растворяется в кислотах



и незначительно – в растворах крепких щелочей. В воде Bi_2O_3 нерастворим, а гидроксид получают осаждением щелочами из растворов солей



Нитрат висмута, по-видимому, единственное основательно изученное его соединение. Известно, что при 30°C из бесцветных кристаллов соли начинает выделяться азотная кислота, а при $75,5^{\circ}\text{C}$ нитрат разделяется на жидкость и основную соль, которую следует рассматривать как смесь оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результате гидролиза основная соль выпадает из водного раствора. Состав соли, выпадающей в осадок, зависит от условий приготовления. Например, соли состава $\text{BiO}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ можно считать солями катиона висмута BiO^+ . Основной нитрат висмута $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ – известный в медицине антисептический препарат, применяемый при желудочно-кишечных заболеваниях.

Другие оксиды висмута никогда не были получены в чистом виде. Все же, аналогично сурьме, отмечают существование у висмута оксидов Bi_2O_4 и Bi_2O_5 . Коричневый порошок Bi_2O_4 имеет в своем составе Bi^{+3} и Bi^{+5} , а темный с красноватым оттенком Bi_2O_5 – неустойчив и легко отщепляет кислород, переходя в Bi_2O_3 . Состав соответствующих им солей близок к KBiO_2 и KBiO_3 , но никогда не совпадает с ними в точности, так как это скорее смешанные оксиды, чем соли. Для висмута в степени окисления +5 характерны сильнейшие окислительные свойства, более значительные, чем у перманганата KMnO_4 (марганцовки). В достаточной степени изучены галогениды висмута BiF_3 (белые, разлагающиеся при нагревании кристаллы); BiCl_3 (темнеет на свету и обесцвечивается в темноте); BiBr_3 (желтые кристаллы, устойчивые до 218°C); BiI_3 (чёрное кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} = 439^{\circ}\text{C}$). Имеются публикации, сообщающие о существовании BiCl , BiBr и BiI ; указывается что эти соединения малоустойчивы.

Кислородные кислоты мышьяка. Оксидам мышьяка (III) и мышьяка (V) соответствуют мышьяковистая (H_3AsO_3) и мышьяковая (H_3AsO_4)

кислоты. Для первой из них характерны восстановительные, для второй - окислительные свойства.

Содержание в живом организме и биологическое действие

В человеке 3,1 % азота, 0,95% фосфора, 10^{-6} % мышьяка. Азот входит в белки, ДНК, витамины, гормоны. Фосфор содержится в нуклеиновых кислотах, АТФ, костях и зубах. В крови работает фосфатная буферная система. Мышьяк содержится в мозговой ткани и в мышцах, накапливается в волосах.

Воздух с концентрацией NO $1,13 \text{ мг/м}^3$ считается нездоровым, 3 мг/м^3 - опасным, а свыше $3,75 \text{ мг/м}^3$ - очень опасным. Довольно часты бытовые отравления нитритом натрия (смертельно свыше 3 г для взрослого), напоминающим по вкусу поваренную соль. Нитриты окисляют аминокислоты нуклеиновых оснований и железо гемоглобина. Человек в сутки получает с пищей около 400 мг нитрат-иона, что сопоставимо с количеством нитрата, производимого организмом при окислении NO (см. дополнение 1). Поэтому нельзя однозначно считать нитраты ядом. Нитраты опасны только при чрезмерных одноразовых дозах.

Боевые ОВ - производные фосфоновой кислоты

В 1952 г. были синтезированы наиболее ядовитые из нервно-паралитических ОВ - фосфорилтиохолины, названные V-газами. Самый ядовитый из них - O-этиловый-S-(N,N-диизопропиламино)этиловый эфир метилфосфоновой кислоты или VX. В общей формуле для VX: $R_1 = \text{CH}_3-$; $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$; $X = (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$. Попадание на кожу даже одной мельчайшей капельки (около 3 мг) VX смертельно. В быту используются аналоги зарина и VX - дезактиваторы холинэстеразы насекомых. Наиболее известны дихлофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}-$; $X = \text{CCl}_2=\text{CHO}-$), хлорофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}-$; $X = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}-$) и карбофос. ПДК паров дихлофоса $0,2 \text{ мг/м}^3$, смертельная доза (для крыс) 50 мг/кг . Для хлорофоса и карбофоса ПДК $0,5 \text{ мг/м}^3$. Смертельная доза оксидов мышьяка, арсенидов и арсенатов для человека $0,06-0,2 \text{ г}$. Для алкоголиков требуются меньшие дозы. При хроническом действии все соединения мышьяка - сильные канцерогены. В судебной медицине используется реакция Марша, она обеспечивает предел обнаружения $7 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ мышьяка: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{HCl} = 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $2 \text{AsH}_3 = 2 \text{As}$ (зеркало) + 3H_2

Лекция 26: Общая характеристика p-элементов IV группы периодической системы

1. Характер химических связей с металлами и неметаллами.
2. Оксиды углерода.
3. Кремниевые кислоты и их соли.

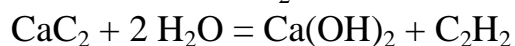
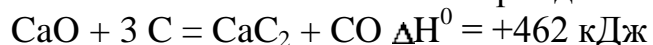
Атом углерода имеет 6 электронов: $1s^2 2s^2 2p^2$. Последние два электрона располагаются на отдельных p-орбиталях и являются неспаренными. В

принципе, эта пара могла бы занимать одну орбиталь, но в таком случае сильно возрастает межэлектронное отталкивание. По этой причине один из них занимает $2p_x$, а другой либо $2p_y$, либо $2p_z$ -орбиталь. Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Различие энергии s- и p-подуровней внешнего слоя невелико, поэтому атом довольно легко переходит в возбужденное состояние, при котором один из двух электронов с 2s-орбитали переходит на свободную $2p$. Возникает валентное состояние, имеющее конфигурацию $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Именно такое состояние атома углерода характерно для решетки алмаза. Тетраэдрическое пространственное расположение, одинаковая длина и энергия связей объясняются возникновением четырех равнозначных функций q в результате взаимного наложения s- и p^3 -функций. Это явление, как известно, называют sp^3 -гибридизацией, а возникающие функции – sp^3 -гибридными. Если принять прочность связи, возникающей в результате объединения s-электронных пар, за единицу, то прочность p-связи оказывается равной $\sqrt{3}$, а sp^3 -гибридной связи ~ 2 . Таким образом, образование четырех sp^3 -связей обеспечивает атому углерода более устойчивое состояние, чем три $p-p$ - и одна $s-s$ -связи. Помимо sp^3 -гибридизации у атома углерода наблюдается также sp^2 - и sp -гибридизация. В первом случае возникает взаимное наложение s^1 - и p^2 -функций. Образуются три равнозначные sp^2 -гибридных функции, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Третья функция p неизменна и направлена перпендикулярно плоскости sp^2 . При sp -гибридизации происходит наложение функций s и p . Между двумя образующимися равноценными гибридными функциями возникает угол 180° , при этом две p -функции у каждого из атомов остаются неизменными. В кристалле графита атомы углерода расположены в параллельных плоскостях, занимая в них вершины правильных шестиугольников. Каждый из атомов углерода связан с тремя соседними sp^2 -гибридными связями. Между параллельными плоскостями связь осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил. Свободные p -функции каждого из атомов направлены перпендикулярно плоскостям ковалентных связей. Их перекрыванием объясняется дополнительная π -связь между атомами углерода. Таким образом, от валентного состояния, в котором находятся атомы углерода в веществе, зависят свойства этого вещества.

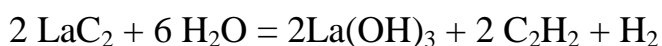
Энергия ионизации у атома углерода выше, чем у бора, поскольку заряд ядра у С выше, по сравнению с В, а у обоих атомов удаляется 2 р-электрон. Ни ион C^{4+} , ни C^{4-} - ни при каких обычных химических процессах не образуются: в соединениях углерода имеются ковалентные связи различной полярности.

Карбиды

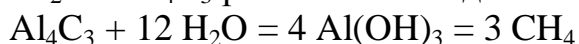
Карбид кальция:



Ацетилен выделяют при реакции с водой и карбиды цинка, кадмия, лантана и церия:



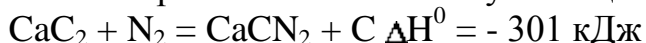
Be_2C и Al_4C_3 разлагаются водой с образованием метана:



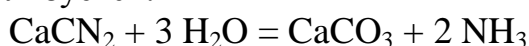
В технике применяют карбиды титана TiC , вольфрама W_2C (твердые сплавы), кремния SiC (карборунд – в качестве абразива и материала для нагревателей).

Неорганические соединения углерода с азотом и кислородом

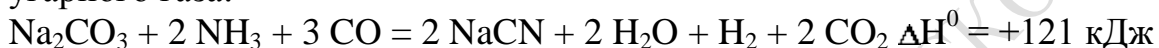
В промышленности получают **цианамид** кальция:



Цианамид применяют в качестве азотного удобрения, поскольку он гидролизуется:



Цианиды получают при нагревании соды в атмосфере аммиака и угарного газа:



Синильная кислота HCN – важный продукт химической промышленности, широко применяется в органическом синтезе. Ее мировое производство достигает 200 тыс. т в год. Электронное строение цианид-аниона аналогично оксиду углерода (II), такие частицы называют изоэлектронными: $:\text{C}\equiv\text{O}:$ $[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$

Цианиды (0,1-0,2%-ный водный раствор) применяют при добыче золота :



При кипячении растворов цианидов с серой или сплавлении твердых веществ образуются **роданиды**: $\text{KCN} + \text{S} = \text{KSCN}$

При нагревании цианидов малоактивных металлов получается дициан: $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{Hg} + (\text{CN})_2$ Растворы цианидов окисляются до **цианатов**: $2 \text{KCN} + \text{O}_2 = 2 \text{KOCN}$

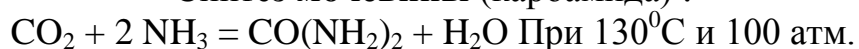
Циановая кислота существует в двух формах: $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ " $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$:
В 1828 г. Фридрих Вёлер (1800-1882) получил из цианата аммония мочевины:



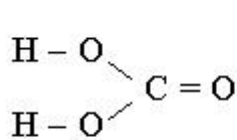
Это событие обычно рассматривается как победа синтетической химии над "виталистической теорией".

Существует изомер циановой кислоты – **гремучая кислота** $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$
Ее соли (гремучая ртуть $\text{Hg}(\text{ONC})_2$) используются в ударных воспламенителях.

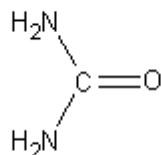
Синтез **мочевины** (карбамида) :



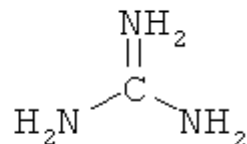
Мочевина является амидом угольной кислоты, существует и ее "азотный аналог" – гуанидин:



Угольная кислота



Мочевина



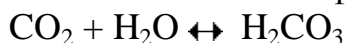
Гуанидин

Карбонаты

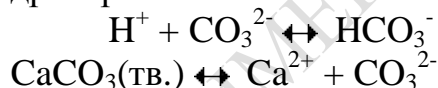
Важнейшие неорганические соединения углерода – соли угольной кислоты (карбонаты). H_2CO_3 – слабая кислота ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$). Карбонатный буфер (см. лекцию 5) поддерживает **углекислотное равновесие** в атмосфере. Мировой океан обладает огромной буферной емкостью, потому что он является открытой системой. Основная буферная реакция – равновесие при диссоциации угольной кислоты:



При понижении кислотности происходит дополнительное поглощение углекислого газа из атмосферы с образованием кислоты:



При повышении кислотности происходит растворение карбонатных пород (раковины, меловые и известняковые отложения в океане); этим компенсируется убыль гидрокарбонатных ионов:



Твердые карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты. Именно этот процесс химического растворения избыточного углекислого газа противодействует "парниковому эффекту" – глобальному потеплению из-за поглощения углекислым газом теплового излучения Земли. Примерно треть мирового производства соды (карбонат натрия Na_2CO_3) используется в производстве стекла.

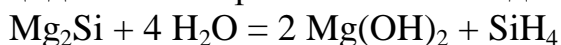
Характеристика кремния. Свойства простых веществ и соединений.

Атом кремния по числу валентных электронов является аналогом углерода. Однако у Si больше радиус атома и самое главное—как элемент 3-го периода он имеет свободные d-орбитали. Эти отличия в строении атома делают существенной разницу в химических свойствах. Достаточно сказать, что химия кремния—это область неживой природы, тогда как химия углерода — в основном химия органическая. Благодаря наличию свободной 3d-орбитали он может образовывать л-связи за счет неподеленных пар атомов, которые с ним соединяются. Он может путем заполнения 3d-орбитали создавать sp^3d^2 -гибризованное состояние и тогда его координационное число равно шести. Поэтому связи кремния с O, N, F, Cl и другими элементами прочнее, чем связи углерода с этими же элементами, а связи Si—Si и Si—H менее прочные. В отличие от углерода кремний неспособен иметь устойчивые sp- или sp^2 -гибризованные состояния. Самое характерное для него sp^3 -состояние. Атомы в решетке кремния расположены так же, как в алмазе. Атом в кристалле соединен с четырьмя вершинами

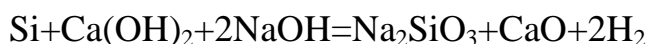
тетраэдра за счет одинаковых sp^3 -гибридных связей. Радиус атома кремния меньше, чем у его предшественника по периоду Al и в то же время больше, чем у углерода, поэтому восстановительные свойства Si выше, так же как и ионная составляющая связи в соединениях с сильно электроотрицательными элементами.

Кремний – один из основных элементов земной коры (27,7 вес %).

Силициды обычно разлагаются с выделением силана:



Кремний легко растворяется в щелочах. Известна пиросмесь на основе кремния, *горящая с выделением водорода* – гидrogenит:



Выделяется до 370 л водорода на 1 кг смеси. В отличие от углерода, наиболее прочные структуры кремний образует с кислородными мостиками. Кристаллический кварц в воде практически не растворим (0,0005% при 25⁰C), очень слабую (слабее угольной) кремниевую кислоту невозможно выделить в виде H_2SiO_3 , она выпадает при подкислении растворов силикатов щелочных металлов в виде студня $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Широко используется как осушитель – силикагель.

Наиболее распространенное **стекло** варят при 1400⁰C:



Общая характеристика элементов подгруппы германия. Свойства простых веществ и их соединений.

Радиусы атомов и ионов со степенью окисления +4 в подгруппе растут от C к Pb. Аналогично этому усиливаются восстановительные свойства элементов (т. е. сверху вниз); их металличность нарастает; основные свойства гидроксидов увеличиваются; прочность водородных соединений и склонность к их образованию падает. Максимальная степень окисления становится менее характерной для Pb и Sn, чем у C и Si; устойчивость sp^3 -состояния атомов падает. На примере подгруппы германия можно видеть проявление в свойствах элементов главных подгрупп вторичной периодичности – немонотонного изменения свойств (энергии ионизации, радиуса атомов и т.п.). Объясняется это проникновением s-электронов под экран из $3d^{10}$ -электронов у германия и под двойной $4f^{14}$ - и $5d^{10}$ -экранны у свинца. Проникающая способность резко снижается в ряду $s > p > d$, поэтому она наиболее отчетливо проявляется в тех свойствах элементов, которые определяются s-электронами, и типична для высших степеней окисления, т. е. при участии всех внешних s- и p-электронов. Элементы подгруппы углерода восстановители более слабые, чем их предшественники в III группе, а склонность к образованию ковалентных связей с электроотрицательными элементами выше. Связи в гидридах носят ковалентный или ковалентно-полярный характер; оксиды—тугоплавки и труднорастворимы. Радиусы ионов в степени окисления +4 меньше, чем у соответствующих элементов III

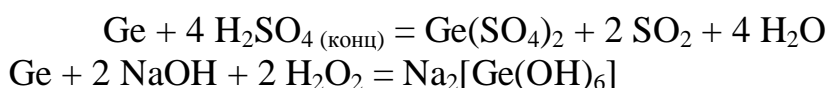
группы. Соответственно этому элементы подгруппы IVA образуют комплексы чаще, чем члены III группы. Основные свойства гидроксидов выражены слабее; элементы образуют большое количество труднорастворимых соединений. Германий, олово и свинец образуют соединения с ионными, ковалентными и координационными связями. Тенденция к отдаче электронов у этих элементов менее выражена, чем у атомов металлов главных подгрупп I, II, III групп; следовательно, у членов IVA-подгруппы электроположительный характер проявляется слабее. Электроотрицательность элементов уменьшается с ростом атомного номера в такой последовательности: C, Si, Ge, Sn, Pb. В отличие от элементов главных подгрупп I, II, III групп контраст между первым элементом (неметаллом углеродом) и последним (металлом свинцом) значительнее. Это различие проявляется в уменьшении сродства к водороду, снижении устойчивости гидридов: она чрезвычайно мала для свинца и исключительно высока для углерода, а так же сказывается на поведении тетрагалогенидов элементов этой подгруппы в воде. В ряду напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий – после водорода, между медью и серебром.

Применение простых веществ

Мировое производство синтетических алмазов – до 120 т/год. На заводе ГАЗ за год расходуется в инструментах до 400 тыс. каратов (80 кг) синтетических алмазов. Перспективный метод синтеза алмазов – взрывной. Из смеси тротила с гексогеном (50/50) получается до 10% микроалмазов (2-20 нм) от массы ВВ. Параметры взрыва: скорость детонационной волны 7-8 км/с, давление 20-30 ГПа (1 ГПа = 10^4 атм), $T = 3000-4000$ К. При взрывном укрупнении получают кристаллы до 0,6 мм. Кристаллы чистого графита позволяют получить на свежих сколах "атомно-чистые" поверхности и потому широко используются в качестве электропроводящих подложек для образцов, исследуемых туннельной микроскопией. Блоки из графита служат замедлителями нейтронов в реакторах атомных электростанций. Из графита и стеклографита делают рулевые пластины реактивных двигателей. Графитовые аноды используют в промышленных электролизерах для получения алюминия. Получаемая при пиролизе метана сажа – основной наполнитель резины для автомобильных покрышек. Особо чистые кремний и германий в настоящее время – основные полупроводниковые материалы (особенно кремний). Примерно половина производимого в мире олова расходуется на покрытие стальной жести – для консервных банок. 2 млн. т. свинца (50% мирового производства) ежегодно расходуются для изготовления аккумуляторов.

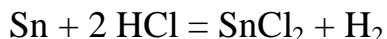
Германий

Его соединения похожи на соединения кремния. Менее активен, чем кремний и олово – растворяется только в кислотах-окислителях и в щелочах в присутствии пероксида.



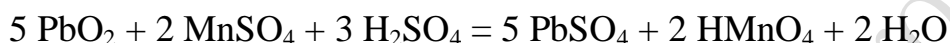
Олово и свинец

Явно выражены металлические свойства. В отличие от более легких элементов IV группы, олово и свинец образуют преимущественно соли со степенью окисления +2:



Оба металла проявляют амфотерные свойства: $\text{Pb} + 2 \text{NaOH} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

Концентрированная азотная кислота окисляет олово (и германий) до соответствующих кислот $\text{H}_2\text{ЭО}_3$, а свинец – до соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Соединения свинца (IV) получаются только при действии сильных окислителей и сами являются сильными окислителями:



Оксид олова (IV) – полупроводник, причем прозрачный для видимого света. Поэтому его используют (вместе с оксидом индия) для изготовления токопроводящих дорожек жидкокристаллических индикаторов и дисплеев, а также для нагревателей стеклянной посуды и химических датчиков (сенсоров). К последним относятся популярные сейчас датчики CO/CH (угарный газ и углеводороды) на постах экологического контроля автомобилей. В организме человека содержится 21,15% углерода, $10^{-3}\%$ кремния (печень, надпочечники, волосы, хрусталик глаза), $10^{-5}\%$ германия, $10^{-4}\%$ олова, $10^{-6}\%$ свинца.

Тетраэтилсвинец

"Этиловая жидкость" – антидетонационная добавка к бензину, состоит из тетраэтилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (61%), дибромэтана (25-35%), дихлорэтана (до 9%), хлорнафталина (до 8%). При добавлении 0,82 г ТЭС к 1 кг изооктана октановое число увеличивается от 100 до 110. Но...

Воздействие ТЭС на нервную систему (при вдыхании паров): "Отравленный буйствует, ломает все, что попадает под руку, нередко делает попытки к самоубийству. Последствия: токсическая энцефаллопатия с симптомокомплексом слабоумия, эпилептиформным и психопатоподобным".

В настоящее время содержание свинца в организме американцев в 400 раз выше "естественного" (доиндустриального) уровня.

В Германии запрещено добавлять более 0,15 г ТЭС на 1 л бензина.

В США с 1986 г. норма содержания ТЭС в бензине – не более 0,0265 г/л.

В России допускается не более 0,17 г/л ТЭС в бензине А-76 (А-80) и не более 0,37 г/л ТЭС в бензинах АИ-93 и АИ-98.

Лекция 27: Общий обзор металлов

1. Положение в периодической системе.
2. Закономерности изменения свойств гидроксидов металлов в периодах и группах периодической системы.
3. Общие методы получения металлов и их очистки.

Общая характеристика металлов.

Л.Полинг писал: "Металл можно определить как вещество, хорошо проводящее электричество и теплоту, отличающееся характерным блеском, который называется металлическим; из металлов можно ковать листы (благодаря особому свойству – ковкости) и вытягивать проволоку (благодаря пластичности); дополнительно можно отметить, что электропроводность таких веществ возрастает с понижением температуры.... Можно утверждать, что одной из характерных особенностей металла является то, что каждый атом имеет много соседних атомов; число кратчайших расстояний между атомами превышает число валентных электронов".

Металлы – это элементы, проявляющие в своих соединениях только положительные степени окисления, и в простых веществах которые имеют металлические связи. Металлическая кристаллическая решетка - решетка, образованная нейтральными атомами и ионами металлов, связанными между собой свободными электронами. У металлов в узлах кристаллической решетки находятся атомы и положительные ионы. Электроны, отданные атомами, находятся в общем владении атомов и положительных ионов. Такая связь называется металлической. Для металлов наиболее характерны следующие физические свойства: металлический блеск, твердость, пластичность, ковкость и хорошая проводимость тепла и электричества. Теплопроводность и электропроводность уменьшается в ряду металлов:

Ag Cu Au Al Mg Zn Fe Pb Hg

Многие металлы широко распространены в природе. Так, содержание некоторых металлов в земной коре следующее: алюминия — 8,2%; железа — 4,1%; кальция — 4,1%; натрия — 2,3%; магния — 2,3%; калия - 2,1%; титана — 0,56%. Большое количество натрия и магния содержится в морской воде: – 1,05%, –0,12%. В природе металлы встречаются в различном виде: – в самородном состоянии: серебро, золото, платина, медь, иногда ртуть – в виде оксидов: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 и др. — в виде смешанных оксидов: каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, алунит $(Na,K)_2O \cdot AlO_3 \cdot 2SiO_2$ и др. – различных солей: сульфидов: галенит PbS , киноварь HgS , хлоридов: сильвин KCl , галит $NaCl$, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сульфатов: барит $BaSO_4$, ангидрид CaO фосфатов: апатит $Ca_3(PO_4)_2$, карбонатов: мел, мрамор $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$. Многие металлы часто сопутствуют основным природным минералам: скандий входит в состав оловянных, вольфрамовых руд, кадмий — в качестве примеси в цинковые руды, ниобий и тантал — в оловянные.

Железным рудам всегда сопутствуют марганец, никель, кобальт, молибден, титан, германий, ванадий.

В природе металлы встречаются как в свободном виде, так и в виде соединений. Металлы, массовая доля которых в земной коре составляет менее 0,01%, называют редкими. К числу редких металлов относятся, например, лантаниды.

Если металл не образует в земной коре месторождений собственных руд, а встречается в качестве примеси с другими элементами, то его относят к рассеянным элементам. Такими являются следующие металлы: Sc, Ga, In, Tl, Hf. В свободном виде существуют химически менее активные, трудно окисляющиеся кислородом металлы: платина, золото, серебро, ртуть, медь и др. Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях твердые вещества с характерным блеском, хорошо проводят электрический ток и тепло. Большинство металлов может коваться, тянуться и прокатываться. По цвету, все металлы условно подразделяются на две группы: черные и цветные. По плотности различают металлы легкие ($\rho < 5$) и тяжелые ($\rho > 5$). Примером легких металлов служат калий, натрий, кальций, алюминий и др. К тяжелым металлам относятся осмий, олово, свинец, никель, ртуть, золото, платина и т.д. Температура плавления металлов также различна: от $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ртуть) до $3380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вольфрам). Металлы могут отличаться и по твердости: самыми мягкими металлами являются натрий и калий (режутся ножом), а самыми твердыми – никель, вольфрам, хром (последний режет стекло). Тепло и электричество различные металлы проводят неодинаково: лучшим проводником электричества является серебро, худшим – ртуть.

В расплавленном состоянии металлы могут распределяться друг в друге, образуя сплавы. Большинство расплавленных металлов могут смешиваться друг с другом в неограниченных количествах. При смешивании расплавленных металлов происходит либо простое растворение расплавов одного металла в другом, либо металлы вступают в химическое соединение. Чаще всего сплавы представляют собой смеси свободных металлов с их химическими соединениями. В состав сплавов могут входить также и неметаллы (чугун – сплав железа с углеродом). Наиболее ковкий и пластичный металл – золото. Из него получают полупрозрачную (голубоватую на просвет) фольгу толщиной 0,0002 мм, а из 1 г золота можно вытянуть проволоку диаметром 0,002 мм и длиной 3420 м.

Свойства металлов существенно отличаются от свойств составляющих их элементов. Известно, что у металлов на внешнем энергетическом уровне (ВЭУ) имеется 1-3 валентных электрона. Поэтому они сравнительно легко отдают свои электроны неметаллам, у которых на ВЭУ 5-7 электронов. Так, металлы непосредственно реагируют с галогенами. Большинство Me хорошо реагируют с кислородом (исключая золото, платину, серебро), образуя оксиды и пероксиды; взаимодействуют с серой с образованием сульфидов. Щелочные и щелочноземельные металлы легко реагируют с водой с образованием растворимых в ней щелочей. Металлы средней активности реагируют с водой только при нагревании. Малоактивные

металлы с водой вообще не реагируют. Большинство металлов растворяется в кислотах. Однако химическая активность различных металлов различна. Она определяется легкостью атомов металла отдавать валентные электроны.

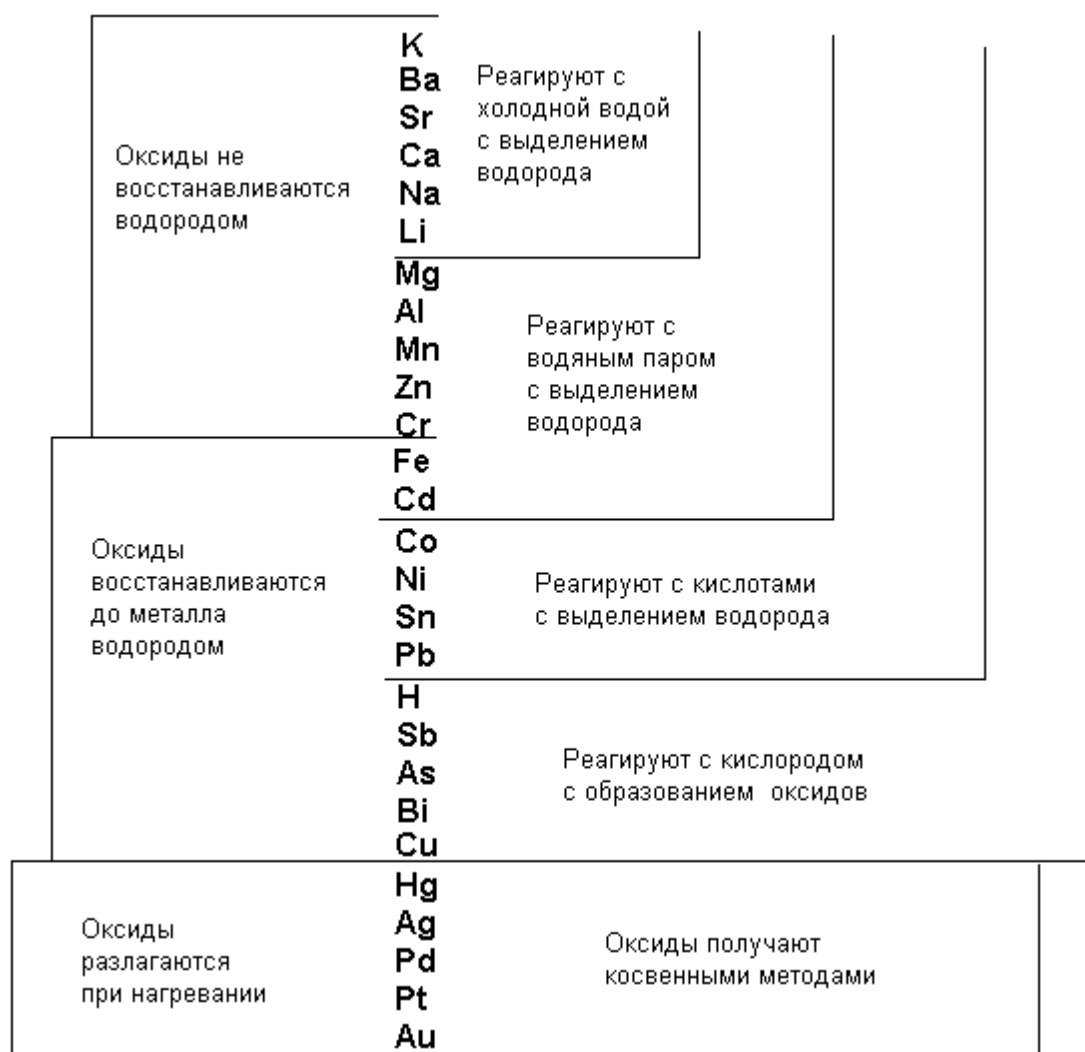


Рисунок 24 – Относительная активность распространенных металлов

По своей активности все металлы расположены в определенной последовательности, образуя ряд активности или *ряд стандартных электродных потенциалов*:

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

В этом ряду каждый предыдущий металл вытесняет из соединений все последующие металлы.

Металлическая связь. Связь между положительными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решетке металлов называется металлической связью.

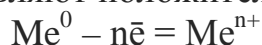
Физические свойства. Для всех металлов характерны электро- и теплопроводность, пластичность, металлический блеск, обычно серый цвет и

непрозрачность. Металлы различаются по плотности: самый легкий металл литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$).

Металлы имеют определенное сходство в строении внешнего электронного слоя своих атомов. Как правило, на нем находится от 1 до 3 электронов и много свободных орбиталей. Исключение составляют Sn и Pb (4 электрона); Sb и Bi (5 электронов); Po (6 электронов).

Эти электроны слабо связаны с ядром, поэтому атомы металлов имеют меньшее значения энергии ионизации и энергии сродства к электрону, чем атомы неметаллов.

В связи с этим в химических реакциях с неметаллами металлы всегда выступают в роли восстановителя, отдают с внешнего слоя свои электроны и проявляют положительную степень окисления.



Чем легче атом металла отдает свои валентные электроны, тем более сильным восстановителем он является. Если расположить в ряд металлы в порядке уменьшения их восстановительной способности в водных растворах, то мы получим так называемый ряд металлов или электрохимический ряд напряжений металлов.

Среди металлов часто выделяют определенные группы элементов, объединенные одним или несколькими общими свойствами. Так, например, различают щелочные и щелочноземельные металлы, гидроксиды которых растворимы в H_2O .

Существует достаточно большая группа переходных металлов. К ним относятся все d- и f-элементы. Общим свойством всех этих металлов является то, что у них достраивается электронами не внешний слой, а предвнешний (у d-элементов) или третий снаружи (у f-элементов). Переходные металлы занимают промежуточное положение между s- и p-элементами, обладая в той или иной мере свойствами и одних, и других.

В технике распространено деление металлов на черные и цветные. К черным относят железо и сплавы на его основе: чугун, различные сорта стали и др.). К цветным относят все остальные металлы и сплавы.

Среди цветных металлов выделяют группу благородных металлов: Au, Pt, Ag, Ru, Pd, Os, Ir – подчеркивая этим их химическую инертность, устойчивость к действию кислорода воздуха, кислот и щелочей.

Лекция 28: Металлы А-групп (СУРС)

1. Щелочные металлы.
2. Бериллий, магний - щелочноземельные металлы.
3. Алюминий.

К щелочным металлам относятся литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций. В периодической системе они расположены в главной подгруппе

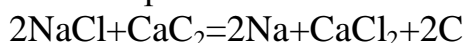
I группы. Все щелочные металлы имеют один s-электрон на внешнем электронном слое, который при химических реакциях легко теряют, проявляя степень окисления +1. Поэтому щелочные металлы являются сильными восстановителями. Радиусы их атомов возрастают от лития к францию. Электрон внешнего слоя с возрастанием радиуса атома находится все дальше от ядра, силы притяжения ослабевают и, следовательно, увеличивается способность к отдаче этого электрона, т.е. химическая активность.

В электрохимическом ряду напряжений металлов все щелочные металлы стоят левее водорода. Это типичные металлы, в твердом состоянии хорошо проводят электрический ток. Они легкоплавки, быстро окисляются на воздухе, поэтому их хранят без доступа воздуха и влаги, чаще всего под керосином. Щелочные металлы образуют соединения с преимущественно ионной связью. Оксиды щелочных металлов - твердые гигроскопичные вещества, легко взаимодействующие с водой. При этом образуются гидроксиды - твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Соли щелочных металлов, как правило, тоже хорошо растворяются в воде.

Металлические литий, натрий и калий **получают** электролизом расплава солей (хлоридов), а рубидий и цезий – восстановлением в вакууме при нагревании их хлоридов кальцием:

$$2\text{CsCl} + \text{Ca} = 2\text{Cs} + \text{CaCl}_2$$

В небольших масштабах используется также вакуум-термическое получение натрия и калия:



Активные щелочные металлы выделяются в вакуум-термических процессах благодаря своей высокой летучести (их пары удаляются из зоны реакции).

Электронная конфигурация атома лития $1s^2 2s^1$. Появление нового энергетического уровня, на котором у атома лития всего один электрон, определяет весь характер и поведение элемента. У него самый большой во 2-м периоде атомный радиус, что облегчает отрыв валентного электрона ($I=5,4$ эВ) и возникновение иона Li^+ со стабильной конфигурацией инертного газа (гелия). Следовательно, его соединения образуются с передачей электрона от лития к другому атому и возникновением ионной связи с небольшой долей ковалентности. Литий типичный металлический элемент. В виде вещества это щелочной металл. От других членов I группы он отличается малыми размерами и наименьшей, но сравнению с ними, активностью. В этом отношении он напоминает расположенный по диагонали от Li элемент II группы—магний. В растворах ион Li^+ сильно сольватирован; его окружают несколько десятков молекул воды. Литий по величине энергии сольватации — присоединения молекул растворителя, стоит ближе к протону, чем к катионам щелочных металлов.

Малый размер иона Li^+ , высокий заряд ядра и всего два электрона, создают условия для возникновения вокруг этой частицы довольно значительного поля положительного заряда, поэтому в растворах к нему

притягивается значительное число молекул полярных растворителей и его координационное число велико. Способен образовывать значительное число литийорганических соединений.

Натрием начинается 3-й период, поэтому у него на внешнем уровне всего $1e^-$, занимающий $3s$ -орбиталь. Радиус атома Na — наибольший в 3-м периоде. Эти две особенности определяют характер элемента. Его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Энергетические характеристики s -орбитали внешнего слоя и электронов предвнешнего сильно различаются. Потенциал ионизации I_1 невелик и поэтому из атома Na легко образуется ион Na^+ , но второй потенциал $I_2 = 47,3$ эВ весьма значителен и является самым большим среди I_2 атомов 3-го периода. Следовательно, образование двухзарядного иона при химических взаимодействиях невозможно и единственная степень окисления натрия +1. Электроотрицательность его очень мала, поэтому в соединениях натрия присутствует только в виде положительно заряженного иона и придает химической связи ионный характер. По размеру ион Na^+ значительно больше, чем Li^+ , и сольватация Na^+ не так велика. Однако в растворе в свободном виде он не существует.

Физиологическое значение ионов K^+ и Na^+ связано с их различной адсорбируемостью на поверхности компонентов, входящих в состав земной коры. Соединения натрия лишь незначительно подвержены адсорбции, в то время как калия прочно удерживаются глиной и другими веществами. Мембраны клеток, являясь поверхностью раздела клетка—среда, проницаемы для ионов K^+ , вследствие чего внутриклеточная концентрация K^+ значительно выше, чем ионов Na^+ . В то же время в плазме крови концентрация Na^+ превышает содержание в ней калия. С этим обстоятельством связывают возникновение мембранного потенциала клеток. Ионы K^+ и Na^+ одни из основных компонентов жидкой фазы организма. Их соотношение с ионами Ca^{2+} строго определено, а его нарушение приводит к патологии. Введение ионов Na^+ в организм не оказывает заметного вредного влияния. Повышение же содержания ионов K^+ вредно, но в обычных условиях рост его концентрации никогда не достигает опасных величин. Влияние ионов Rb^+ , Cs^+ , Li^+ еще недостаточно изучено.

Из различных поражений, связанных с применением соединений щелочных металлов, чаще всего встречаются ожоги растворами гидроксидов, пероксидами и соединениями, образующими при гидролизе растворов щелочей. Действие щелочей связано с растворением в них белков кожи и образованием щелочных альбуминатов. Щелочь вновь выделяется в результате их гидролиза и действует на более глубокие слои организма, вызывая появление язв. Ногти под влиянием щелочей становятся тусклыми и ломкими. Поражение глаз, даже очень разбавленными растворами щелочей, сопровождается не только поверхностными разрушениями, но нарушениями более глубоких участков глаза (радужной оболочки) и приводит к слепоте. При гидролизе амидов щелочных металлов одновременно образуется щелочь и аммиак, вызывающие трахеобронхит фибринозного типа и воспаление легких.

Калий был получен Г. Дэви практически одновременно с натрием в 1807 г. при электролизе влажного гидроксида калия. От названия этого соединения — «едкое кали» и получил свое наименование элемент. Свойства калия заметно отличаются от свойств натрия, что обусловлено различием величин радиусов их атомов и ионов. В соединениях калия связь более ионная, а в виде иона K^+ он обладает меньшим поляризующим действием, чем натрий, из-за больших размеров. Природная смесь состоит из трех изотопов ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K . Один из них ^{40}K — радиоактивен и определенная доля радиоактивности минералов и почвы связана с присутствием этого изотопа. Его период полураспада велик — 1,32 млрд. лет. Определить присутствие калия в образце довольно легко: пары металла и его соединения окрашивают пламя в фиолетово-красный цвет. Спектр элемента довольно прост и доказывает наличие $1e^-$ на 4s-орбитали. Изучение его послужило одним из оснований для нахождения общих закономерностей в строении спектров.

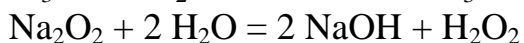
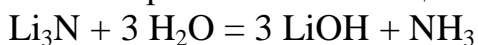
В 1861 г. при исследовании соли минеральных источников спектральным анализом Роберт Бунзен обнаружил новый элемент. Его наличие доказывалось темно-красными линиями в спектре, которых не давали другие элементы. По цвету этих линий элемент и был назван рубидием (rubidus — темно-красный). В 1863 г. Р. Бунзен получил этот металл и в чистом виде восстановлением тартрата рубидия (виннокислой соли) сажей. Особенностью элемента является легкая возбудимость его атомов. Электронная эмиссия у него появляется под действием красных лучей видимого спектра. Это связано с небольшой разницей в энергиях атомных 4d и 5s-орбиталей. Из всех щелочных элементов, имеющих стабильные изотопы, рубидию (как и цезию) принадлежит один из самых больших атомных радиусов и маленький потенциал ионизации. Такие параметры определяют характер элемента: высокую электроположительность, чрезвычайную химическую активность, низкую температуру плавления ($39^{\circ}C$) и малую устойчивость к внешним воздействиям.

Открытие цезия, как и рубидия, связано со спектральным анализом. В 1860 г. Р. Бунзен обнаружил две яркие голубые линии в спектре, не принадлежащие ни одному известному к тому времени элементу. Отсюда произошло и название «цезиус» (caesius), что значит небесно — голубой. Это последний элемент подгруппы щелочных металлов, который ещё встречается в измеримых количествах. Наибольший атомный радиус и наименьшие первые потенциалы ионизации определяют характер и поведение этого элемента. Он обладает ярко выраженной электроположительностью и ярко выраженными металлическими качествами. Стремление отдать внешний 6s-электрон приводит к тому, что все его реакции протекают исключительно бурно. Небольшая разница в энергиях атомных 5d- и 6s-орбиталей обуславливает легкую возбудимость атомов. Электронная эмиссия у цезия наблюдается под действием невидимых инфракрасных лучей (тепловых). Указанная особенность структуры атома определяет хорошую электрическую проводимость тока. Все это делает цезий незаменимым в электронных приборах. В последнее время все больше внимания уделяется

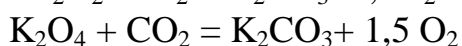
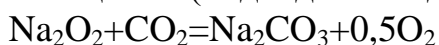
цезиевой плазме как топливу будущего и в связи с решением проблемы термоядерного синтеза.

На воздухе литий активно реагирует не только с кислородом, но и с азотом и покрывается пленкой, состоящей из Li_3N (до 75%) и Li_2O . Остальные щелочные металлы образуют пероксиды (Na_2O_2) и надпероксиды (K_2O_4 или KO_2).

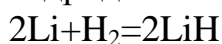
Перечисленные вещества реагируют с водой:



Для регенерации воздуха на подводных лодках и космических кораблях, в изолирующих противогазах и дыхательных аппаратах боевых пловцов (подводных диверсантов) использовалась смесь "оксон":



В настоящее время это стандартная начинка регенерирующих патронов изолирующих противогазов для пожарных. Щелочные металлы реагируют при нагревании с водородом, образуя гидриды:



Гидрид лития используется как сильный восстановитель.

Гидроксиды щелочных металлов разъедают стеклянную и фарфоровую посуду, их нельзя нагревать и в кварцевой посуде: $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Гидроксиды натрия и калия не отщепляют воду при нагревании вплоть до температур их кипения (более 1300°C). Некоторые соединения натрия называют **содами**: а) кальцинированная сода, безводная сода, бельевая сода или просто сода – карбонат натрия Na_2CO_3 ; б) кристаллическая сода – кристаллогидрат карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; в) двууглекислая или питьевая – гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ; г) гидроксид натрия NaOH называют каустической содой или каустиком (от греческого «каустикос» – жгучий, едкий).

Бериллий, так же как и литий, относится к числу s-элементов. Четвертый электрон, появляющийся в атоме Be, помещается на 2s-орбитали. Энергия ионизации бериллия выше, чем у лития, из-за большего заряда ядра. Эффективный заряд ядра, влияющий на четвертый s-электрон, равен $z_{\text{эфф}} = 1,66$. В результате взаимодействия ядра с электронным окружением атом становится меньше ($R_{\text{Be}} = 1,11\text{A}$). Удалить электроны с 2s-орбитали не просто: первый потенциал ионизации почти в два раза больше, чем у лития, а второй потенциал так высок (18,2 эВ), что существование иона Be^{2+} (с полной потерей двух электронов) практически невозможно.

В таблице 17 представлены некоторые характеристики простых веществ элементов II группы – щелочноземельных металлов.

Таблица 17 – Свойства простых веществ s – элементов II группы – щелочноземельных металлов

Металл	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Радиус атома, пм (10^{-12} м)	Радиус иона Э^{2+} , пм
Be	1284	2970	113	34
Mg	650	1120	160	74
Ca	850	1487	197	104
Sr	770	1368	215	120
Ba	710	1635	221	138

В сильных основаниях бериллий образует ион-бериллат BeO^{2-}_2 . Следовательно, бериллий—металл, но его соединения обладают амфотерностью. Бериллий, хотя и металл, но значительно менее электроположительный, по сравнению с литием. Он способен отдавать электроны, но ни в одной кристаллической решетке не существует в виде двухзарядного иона даже в твердых BeO и BeF_2 . Для него обычны ковалентные связи и комплексы как катионного, так и анионного типа Na_2BeS_2 , $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ или BeSiS_3 , $\text{Be}[\text{SiF}_6]$. И в том и в другом случае координационное число бериллия равно 4, что служит экспериментальным подтверждением возможности sp-гибридизации.

Высокой энергией ионизации атома бериллий заметно отличается от остальных элементов IIА-подгруппы (магния и щелочноземельных металлов). Его химия во многом сходна с химией алюминия (диагональное сходство). Таким образом, это элемент с наличием у его соединений амфотерных качеств, среди которых преобладают все же основные.

Электронная конфигурация Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ по сравнению с натрием имеет одну существенную особенность: двенадцатый электрон помещается на 2s-орбитали, где уже имеется $1e^-$. Взаимное экранирование двух электронов, находящихся на одной и той же орбитали, невелико. Следовательно, должно резко возрасти влияние ядра, что, в свою очередь, приведёт к сжатию атома – уменьшению его радиуса. Ионы магния и кальция совместно с K^+ и Na^+ - незаменимые элементы жизнедеятельности любой клетки. Их соотношение в организме должно быть строго определённым. Ионы магния участвуют в деятельности ферментов (например, карбоксилазы), кальция – в построении скелета и обмена веществ. Повышение содержания кальция улучшает усвоение пищи. Кальций возбуждает и регулирует работу сердца. Его избыток резко усиливает деятельность сердца. Магний играет отчасти роль антагониста кальция. Введение ионов Mg^{2+} под кожу вызывает наркоз без периода возбуждения, паралич мышц, нервов и сердца. Попадая в рану в форме металла, он

вызывает долго незаживающие гнойные процессы. Оксид магния в лёгких вызывает так называемую литейную лихорадку. Частый контакт поверхности кожи с его соединениями приводит к дерматитам. Самые широко используемые в медицине соли кальция: сульфат CaSO_4 и хлорид CaCl_2 . Первый используется для гипсовых повязок, а второй применяется для внутривенных вливаний и как внутреннее средство. Он помогает бороться с отёками, воспалениями, аллергией, снимает спазмы сердечно – сосудистой системы, улучшает свертываемость крови. Все соединения бария, кроме BaSO_4 , ядовиты. Вызывают мененгеэнцефалит с поражением мозжечка, поражение гладких сердечных мышц, паралич, а в больших дозах – дегенеративные изменения печени. В малых же дозах соединения бария стимулируют деятельность костного мозга. При введении в желудок соединений стронция наступает его расстройство, паралич, рвота; поражения по признакам сходны с поражениями от солей бария, но соли стронция менее токсичны. Особую тревогу вызывает появление в организме радиоактивного изотопа стронция ^{90}Sr . Он исключительно медленно выводится из организма, а его большой период полураспада и, следовательно, длительность действия могут служить причиной лучевой болезни.

Радий опасен для организма своим излучением и огромным периодом полураспада ($T_{1/2} = 1617$ лет). Первоначально после открытия и получения солей радия в более или менее чистом виде его стали использовать довольно широко для рентгеноскопии, лечения опухолей и некоторых тяжёлых заболеваний. Теперь с появлением других более доступных и дешёвых материалов применение радия в медицине практически прекратилось. В некоторых случаях его используют для получения радона и как добавку в минеральные удобрения.

В атоме кальция завершается заполнение 4s-орбитали. Вместе с калием он образует пару s-элементов четвертого периода. Различие между энергией внешнего подуровня и нижележащими настолько велико, что кальций, кроме состояния +2, никаких устойчивых степеней окисления не имеет. В последнее время стали известны соединения CaCl и CaF , в которых степень окисления кальция +1, но эти вещества еще очень слабо изучены. Увеличение заряда приводит более прочному стягиванию внешнего электронного слоя, так что размер атома уменьшается по сравнению с калием почти на 0,5 Å. По величинам радиусов атома и иона кальций ближе к натрию, чем к калию (диагональное сходство). Гидроксид кальция довольно сильное основание. Таким образом, даже у кальция — наименее активного из всех щелочноземельных металлов — характер связи в соединениях ионный.

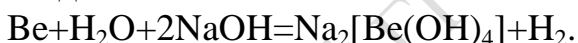
Стронций. Название этого элемента ассоциируется с радиоактивной опасностью, так как близость свойств кальция и стронция позволяют Sr активно участвовать в обмене веществ и вместе с кальцием откладываться в костной ткани. Опасность однако, представляет не природный стронций, состоящий из смеси четырех изотопов 84, 86, 87 и 88, а искусственно получаемые радиоактивные изотопы этого элемента. Особенно ^{90}Sr , образующейся в результате цепной ядерной реакции. Период его

полураспада 27,7 года, он β -излучатель и потоки его электронов активно воздействуют на живую ткань организма. Соединения же нерадиоактивного стронция совершенно безвредны (как и кальция) для человека и животных. Для растений они ядовиты.

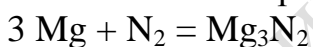
По своим характеристикам стронций занимает промежуточное - положение между кальцием и барием. Его первый и второй потенциалы ионизации невелики и составляют соответственно 5,7 и 11,03 эВ. Для него известно существование только нона Sr^{2+} . Хотя для образования такого иона требуется в два раза больше энергии, чем для Sr^+ , она компенсируется за счет энергии образования ионных соединений. Ион Sr^{2+} исключительно стабилен, так как имеет электронную оболочку инертного газа.

Свойства бария наиболее близки к свойствам щелочных металлов. Структура атома бария такова, что первый потенциал ионизации (5,21эВ) расположен между значениями для лития и натрия. Однако ион Ba^+ пока не обнаружен, так как при реакциях удаляются от атома сразу же два электрона с $6s^2$ -орбитали. Суммарный потенциал ионизации ($I_1 + I_2$) невелик и равен 9,95эВ. Образующийся Ba^{2+} -ион ($R_{\text{ион}} = 1,29\text{А}$) поляризует анионы слабо, поэтому в соединениях бария связи ионного типа, а его комплексные ионы неустойчивы.

Бериллий и магний широко используют в сплавах. Бериллиевые бронзы – упругие сплавы меди с 0,5-3% бериллия; в авиационных сплавах (плотность 1,8) содержится 85-90% магния ("электрон"). Бериллий отличается от остальных металлов IIА группы – не реагирует с водородом и водой, зато растворяется в щелочах, поскольку образует амфотерный гидроксид:



Магний активно реагирует с азотом:



Жесткость воды принято связывать с катионами кальция Ca^{2+} и в меньшей степени магния Mg^{2+} . В действительности, все двухвалентные катионы в той или иной степени влияют на жесткость. Они взаимодействуют с анионами, образуя соединения (соли жесткости) способные выпадать в осадок. Одновалентные катионы (например, натрий Na^+) таким свойством не обладают. Ионы кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} , а также других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, присутствуют во всех минерализованных водах. Их источником являются природные залежи известняков, гипса и доломитов. Ионы кальция и магния поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов могут служить также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Во внеклеточной жидкости содержится в 5 раз больше ионов натрия, чем внутри клеток. Изотонический раствор ("физиологическая жидкость")

содержит 0,9% хлорида натрия, его применяют для инъекций, промывания ран и глаз и т.п. Гипертонические растворы (3-10% хлорида натрия) используют как примочки при лечении гнойных ран ("вытягивание" гноя). 98% ионов калия в организме находится внутри клеток и только 2% во внеклеточной жидкости.

В день человеку нужно 2,5-5 г калия. В 100 г кураги до 2 г калия. В 100 г жареной картошки – до 0,5 г калия. Во внутриклеточных ферментативных реакциях АТФ и АДФ участвуют в виде магниевых комплексов. Бериллий образует гораздо более прочные комплексы с производными фосфорной кислоты, чем магний, поэтому соли бериллия ядовиты. Ежедневно человеку требуется 300-400 мг магния. Он попадает в организм с хлебом (90 мг магния на 100 г хлеба), крупой (в 100 г овсяной крупы до 115 мг магния), орехами (до 230 мг магния на 100 г орехов). Кроме построения костей и зубов на основе гидроксилпатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, катионы кальция активно участвуют в свертывании крови, передаче нервных импульсов, сокращении мышц. В сутки взрослому человеку нужно потреблять около 1 г кальция. В 100 г твердых сыров содержится 750 мг кальция; в 100 г молока – 120 мг кальция; в 100 г капусты – до 50 мг.

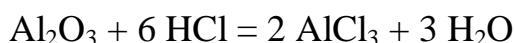
Атом алюминия значительно больше, чем бора, и меньше атома магния. На внешнем уровне у него три электрона в соответствии с конфигурацией: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Для заполнения 3p-орбитали ему не хватает пяти электронов, а для того, чтобы обнажилась устойчивая структура типа инертного газа, алюминию следует отдать 3 электрона. Из-за сравнительно малого радиуса полностью отдать все три электрона с внешнего уровня он не может: слишком велика сумма энергий ионизации $I_1 + I_2 + I_3 = 53,254$ эВ. Легче и энергетически выгоднее образовать три ковалентные связи с участием одного электрона в 3p и двух в 3s-состояниях. Однако при трех связях на внешнем уровне у алюминия будет только $6e^-(3s^2 3p^4)$, а для создания завершенной оболочки необходимо $8e^-$. Чтобы заполнить уровень, нужно перетянуть на него еще $2e^-$. Следовательно, алюминий должен проявлять акцепторные свойства. Из опытных данных следует, что он может акцептировать электроны не только извне, но и со своих же орбиталей из внутрилежащего 2p-подуровня. Для этого требуется некоторая затрата энергии и ее тонкое дифференцирование.

Такая особенность поведения атома алюминия позволяет проявлять каталитические свойства его соединениям в разнообразных реакциях. Например, безводный AlCl_3 способен растворяться с образованием комплексов во многих органических растворителях, молекулы которых содержат неподеленные электронные пары $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = 2[\text{AlCl}_3 : \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

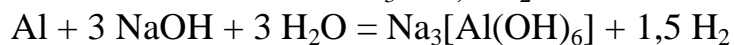
Этой особенностью хлорида и бромида алюминия объясняется их каталитическая активность в реакции Фриделя—Крафтса.

Промышленный способ получения алюминия электролизом расплава разработан в 1886 г. независимо американцем Ч.М.Холлом (1863-1914) и французом П.Эру (1863-1914). Металлический алюминий используют для

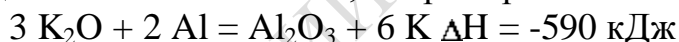
тонких отражающих покрытий (оптические зеркала, теплоизолирующие полимерные пленки), в пленочных и электролитических конденсаторах, в качестве важнейшего компонента твердых ракетных топлив (до 20%), для электрических проводов, как конструкционный материал, прежде всего в авиации. Работающий на околоземной орбите телескоп-рефлектор "Хаббл" массой более 12 т использует главное стеклянное зеркало диаметром 2,4 м, покрытое слоем алюминия толщиной $7 \cdot 10^{-6}$ см (70 нм), с защитным слоем фторида магния толщиной 25 нм. На воздухе алюминий быстро покрывается пленкой оксида толщиной 10^{-5} мм, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Однако в кислых и щелочных водных растворах, не содержащих кислорода, алюминий реагирует с водой как весьма активный металл. Кислота или щелочь нужна в начале процесса для растворения оксидной пленки:



Далее алюминий реагирует с кислотой и щелочью как амфотерный металл и с водой – как активный металл (стандартный потенциал -1,66 В):



Эту особенность нужно учитывать при использовании алюминия для получения водорода – обычно реакция начинается не сразу, но не прекращается и при израсходовании кислоты или щелочи в растворе, реакционный сосуд разогревается, жидкость вспенивается из-за образования объемистого осадка гидроксида. Благодаря высокой энтальпии образования оксида Al_2O_3 (-1676 кДж/моль) металлический алюминий реагирует с оксидами многих металлов, например:



Лекция 29: Переходные элементы (металлы В групп) (СУРС)

1. Характерные типы связей в соединениях.
2. Закономерности в изменении свойств простых веществ и соединений переходных элементов в периодах и группах.
3. Общая характеристика групп меди и цинка.

К элементам группы I В относятся медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au). Эти элементы в своем периоде являются предпоследними d-элементами и вроде бы должны на предпоследнем d-подуровне иметь по 9 электронов. Однако вследствие устойчивости d^{10} -конфигурации энергетически более выгодным

оказывается переход (проскок) одного S-электрона на d-подуровень. Поэтому электронная валентная конфигурация этих атомов такова: $(n-1)d^{10}ns^1$.

Таблица 18– Основные параметры атомов элементов I группы

металл	Валент-ная структура	Радиус атома r_a , нм	$E_{\text{Э}}^{\circ} \rightarrow \text{Э}^+$, эВ.	Радиус иона $r_{\text{Э}^+}$, нм	$E_{\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}}$ эВ.	E_0 , В $\text{Э}^+ + 1e \rightarrow \text{Э}^{\circ}$
Cu	$3d^{10}4s^1$	0,128	7,73	0,098	20,29	0,52
Ag	$4d^{10}5s^1$	0,144	7,57	0,113	21,5	0,799
Au	$5d^{10}6s^1$	0,144	9,23	0,137	20,5	1,692

Как видно из таблицы, закономерности изменения основных параметров атомов обычные для подгруппы d-элементов, а именно:

- радиус атома сверху вниз в подгруппе увеличивается, но незначительно и у Ag и Au одинаков;
- энергия ионизации ($E_{\text{Э}}^{\circ} \rightarrow \text{Э}^+$) атома сверху вниз в подгруппе в целом увеличивается, поэтому химическая активность и восстановительные свойства уменьшаются. Самый сильный восстановитель (и самый активный металл) – это Cu, хотя тоже - слабый восстановитель. Стандартный электродный потенциал атомов (E_0) больше нуля, поэтому H_2 из кислот они не вытесняют и в ряду стандартных электродных потенциалов металлов все находятся после водорода.

В то же время d-подуровень предвнешнего уровня хотя и завершен, но не может считаться вполне стабилизированным и способен к отдаче одного или двух электронов. И действительно, вторая энергия ионизации ($E_{\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}}$) намного меньше, чем у щелочных металлов (у лития ее значение равно 75,5 эВ), поэтому Cu, Ag, Au могут проявлять С.О. не только +1, но и +2, +3. При этом наиболее характерная С.О. для Cu равна +2, для Ag равна +1 и для Au равна +3.

Особая устойчивость С.О. = +1 у серебра объясняется большой устойчивостью конфигурации $4d^{10}$, так как эта конфигурация образуется уже у палладия Pd, предшествующего серебру в таблице Менделеева Д.И.

Содержание Cu, Ag, Au в земной коре невелико: содержание меди равно 0,01% (масс), серебра $10^{-5}\%$ (масс) и золота $5 \cdot 10^{-7}\%$ (масс). Все они встречаются в свободном состоянии в виде самородков, так как малоактивны.

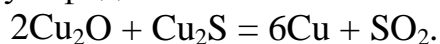
Медь в земной коре встречается в основном в виде сульфидных руд: главные минералы халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , медный блеск Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Самой важной серебряной рудой является аргентит (серебряный блеск) Ag_2S . В качестве примеси Ag входит в медные и свинцовые руды, из них добывают примерно 80% Ag.

Золото почти исключительно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц. В малых количествах Au есть в сульфидных рудах железа, свинца и меди. Следы его открыты в морской воде.

Для получения меди чаще применяют пирометаллургические процессы.

Пирометаллургические методы: из сернистых руд окислением получают оксиды меди, которые затем восстанавливаются, реагируя с избытком сульфида:

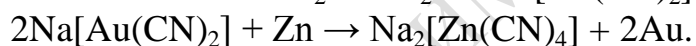
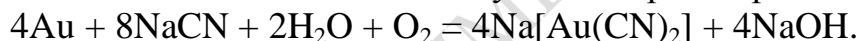


Получается медь чистоты 99,3 – 99,6% Cu. Для получения меди более высокой чистоты проводят электролитическое рафинирование электролизом CuSO_4 с медным анодом.

Гидрометаллургические методы получения меди основаны на растворении медных минералов в разбавленных растворах H_2SO_4 или NH_3 , а затем из полученных растворов медь вытесняют железом или выделяют электролизом.

Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой водой. Этот метод отделения от пустой породы основан на большой разности плотностей Au и песка (SiO_2). Часто промывку совмещают с растворением золота в жидкой ртути с последующей разгонкой амальгамы.

Лучшим методом отделения золота от пустой породы является цианидный метод. Он основан на растворении золота в растворе NaCN за счет окисления O_2 воздуха и перехода в анионный комплекс $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с последующим вытеснением золота из полученного раствора цинком:

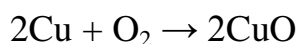


Cu, Ag, Au известны с доисторических времен.

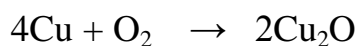
Cu, Ag, Au – мягкие блестящие металлы: медь имеет красную окраску, Ag – белую, Au – желтую. Все они, особенно Au, характеризуются исключительной пластичностью (могут получаться в виде тончайшей проволоки или фольги). Все они обладают высокой электро- и теплопроводностью, причем Ag – самый электропроводный из всех металлов. Имеют высокие температуры плавления и кипения. Образуют сплавы, особенно со ртутью.

Химическая активность меди, серебра и золота невелика и уменьшается в этом ряду. С кислородом реагирует лишь Cu, при этом при 400°C образуется CuO, при более высокой температуре – Cu_2O :

400°C

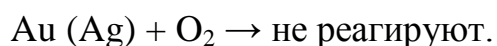


более 400°C



Au и Ag не реагируют с O_2 даже при нагревании:

t°



При нагревании Cu и Ag реагируют с серой:

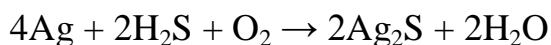


Вследствие окисления медь на воздухе покрывается плотной зелено-серой пленкой основного карбоната меди:

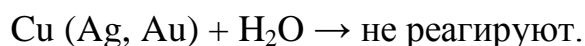
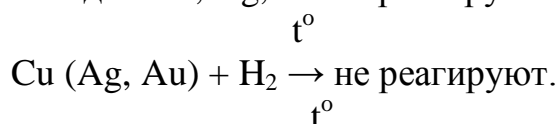


При наличии в воздухе H_2S серебро покрывается черным налетом

Ag_2S :



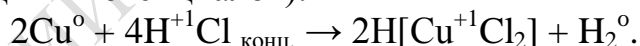
С водородом и водой Cu , Ag , Au не реагируют:



Легче всего эти металлы реагируют с галогенами. Ag , Au реагируют с галогенами при нагревании. При нагревании компактная медь сгорает в атмосфере Cl_2 , реакция с Ag и Au идет очень медленно.

$\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CuCl}_2$ (AgCl , AuCl_3 , то есть в самой характерной С.О.).

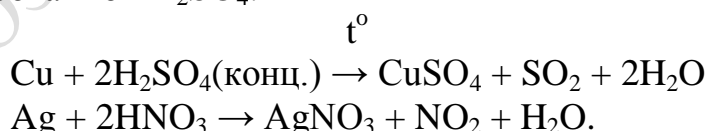
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов Cu , Ag , Au находятся после водорода, поэтому водород не вытесняют из растворов кислот и кислоты могут окислять их только за счет аниона. Поэтому HCl и разбавленная H_2SO_4 на них не действуют. Исключение представляет взаимодействие Cu с очень концентрированной HCl , так как в результате комплексообразования потенциал Cu сильно сдвигается в сторону отрицательных значений (то есть Cu как бы уже до H стоит в ряду стандартных электродных потенциалов):



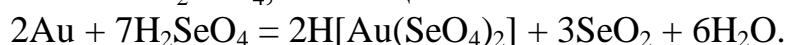
Аналогичный окислительно-восстановительный процесс, обусловленный комплексообразованием, протекает в растворах цианидов:



Cu и Ag растворяются в азотной кислоте и при нагревании реагируют с концентрированной H_2SO_4 :



Золото с этими кислотами не реагирует. Золото растворяется в горячей концентрированной H_2SeO_4 , являющейся сильным окислителем:



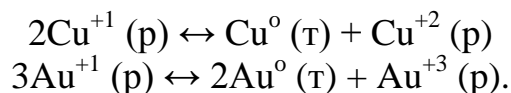
Золото растворяется в царской водке и в насыщенном хлором растворе HCl . В обоих случаях окисление идет за счет атомов хлора и образования анионного комплекса:



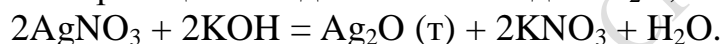
В отсутствие окислителей Cu , Ag , Au устойчивы к щелочам.

3. Важнейшие соединения элементов подгруппы меди

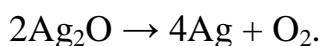
Атомам меди, серебра, золота в С.О. = +1 соответствует электронная конфигурация $(n - 1)d^{10}nS^0$. Эта степень окисления (С.О.) характерна для серебра. У меди и особенно у золота эта С.О. проявляется реже. В водных растворах Au^+ и Cu^+ в виде простых растворимых солей нестойки и как правило диспропорционируют, то есть в растворе устанавливаются равновесия:



Оксиды: Cu_2O , Ag_2O , Au_2O образуются косвенно. Так как гидроксиды ЭОН – нестойкие соединения, поэтому при попытке их получения по обменным реакциям выделяются оксиды Cu_2O , Au_2O и Ag_2O :



При $300^\circ C$ Ag_2O разлагается:



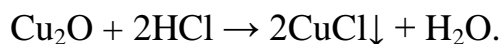
Cu_2O непрочен и при увеличении температуры от 200 до $375^\circ C$ диспропорционирует



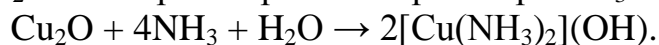
Все оксиды $Э_2O$ амфотерны. Кислотная природа оксидов $Э_2O$ проявляется при растворении в горячих концентрированных растворах щелочей, при этом получают купраты (1) или куприты, аргентаты (1) или аргентиты и аураты (1) или ауриты.



Основной характер $Э_2O$ проявляется с кислотами с образованием солей:

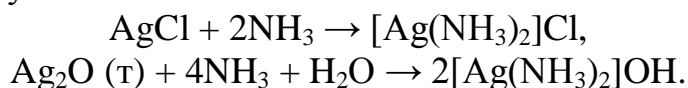


Оксиды $Э_2O$ легко растворяются в растворе NH_3 :

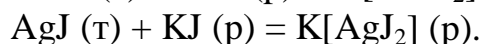
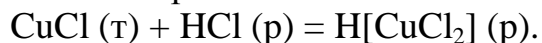


Бинарные соединения $Cu(I)$, $Ag(I)$ и $Au(I)$ – твердые кристаллические солеподобные вещества, в большинстве не растворяются в воде. Плохо растворяются галогениды (кроме AgF), оксиды, цианиды, сульфиды и др.

$Э(1)$ образуют много комплексных соединений, причем наиболее устойчивы цианидные комплексы. Для $Э(1)$ аквакомплексы малостойки и кристаллогидраты не характерны, но для $Cu(1)$ и $Ag(1)$ устойчивы аммиакаты типа $[Э(NH_3)_2]^+$. Поэтому большинство соединений $Cu(1)$, $Ag(1)$ легко растворяются в присутствии аммиака:

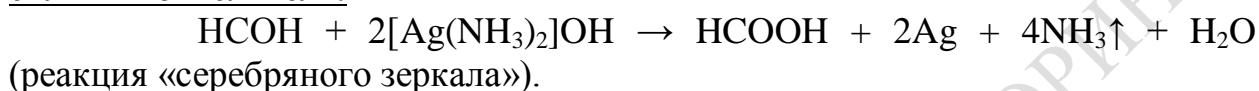


Нерастворимые в воде и кислотах галогениды ЭHal довольно значительно растворяются в концентрированных растворах галогеноводородных кислот или основных галогенидов (то есть в избытке Hal⁻), что связано с образованием комплексов.

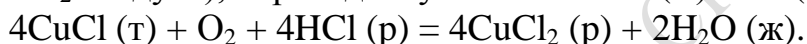


$\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{K}_2\text{S} \rightarrow 2\text{K}_3[\text{CuS}_2]$, то есть нерастворимые в воде цианиды ЭCN, сульфиды Э₂S и др. ведут себя аналогично.

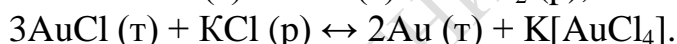
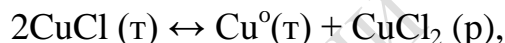
Соединения Ag⁺ легко восстанавливаются до Ag⁰, то есть Ag⁺ - сильный окислитель:



Наоборот, большинство соединений Cu(I) и Au(I) легко окисляются (даже O₂ воздуха), переходя в устойчивые Cu(II) и Au(III):



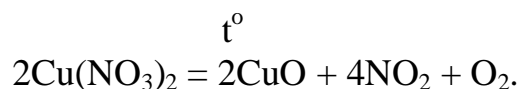
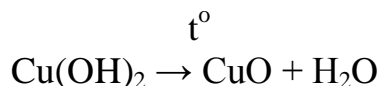
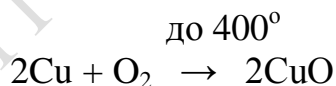
Для соединений Cu(I), Au(I) характерны реакции диспропорционирования:



Соединения Au(II) и Ag(II) практически неизвестны.

Поэтому рассмотрим лишь соединения Cu(II).

Оксид CuO – черное кристаллическое вещество, получается по реакциям:



Удобно CuO получать термическим разложением основного карбоната меди (есть в природе):



Гидроксид меди (II) Cu(OH)₂ – твердое вещество голубого цвета, получается по обменной реакции: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$.

И оксид CuO, и гидроксид Cu(OH)₂ не растворяются в воде. Оба амфотерны с преобладанием основных свойств, но и основные свойства выражены слабо. Оба легко растворяются в кислотах, образуя в воде голубые аквакомплексы $[\text{Cu(OH}_2\text{)}_6]^{2+}$. При растворении солей меди (II) в воде тоже образуются голубые аквакомплексы $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$.

Комплекс $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ имеет голубую окраску, поэтому растворы солей меди (II) и большинство кристаллогидратов тоже имеют голубую окраску:

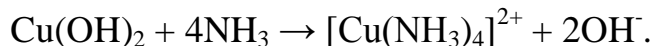
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (безводный CuSO_4 – бесцветен).

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется при нагревании в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов:



Гидролиз солей: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_3^+\text{O}$ и по аниону: $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{HOH} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{OH}^-$.

Кроме аква- и гидроксокомплексов медь (II) образует и другие комплексные соединения. Так, CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяются в растворе аммиака с образованием темно-синего раствора, обусловленного комплексом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



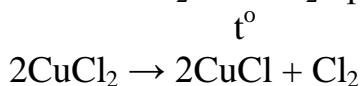
Из других катионных комплексов меди (II) очень характерны комплексы с азотсодержащими лигандами. Кроме NH_3 , лигандами могут быть органические молекулы с группой NH_2 (этилендиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ и аминокислоты

R—CH—COOH), с которыми образуются хелатные комплексы.

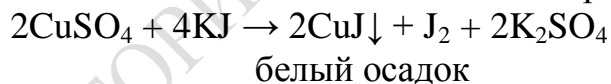


Хелатный комплекс образуется легко: $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, где en – этилендиамин.

Соединения $\text{Cu}(\text{II})$ устойчивее, чем одновалентные соединения $\text{Cu}(\text{I})$. Так, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается на CuO и H_2O лишь при нагревании. Разложение CuF_2 и CuCl_2 протекает соответственно при 950 и 500°C:



Однако CuJ_2 неустойчив, поэтому при получении CuJ_2 по обменной реакции идет окислительно-восстановительная реакция:



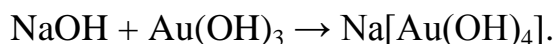
Соединения Э(III) характерны для золота. Из бинарных соединений золота известны Au_2O_3 (черно-бурый), AuF_3 , AuCl_3 , AuBr_3 , Au_2S_3 .

Основным исходным веществом для получения других соединений золота является AuCl_3 , который получается по реакции

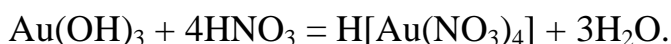


Гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ – красно-коричневое твердое вещество, в воде не растворяется. Галогениды, оксид и гидроксид $\text{Au}(\text{III})$ – амфотерные соединения с преобладанием кислотных свойств:

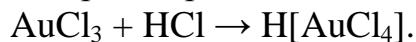
легко



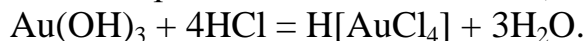
Даже растворение в кислотах гидроксида золота (III) происходит за счет образования анионных комплексов:



Кислотный характер галогенидов Au (III) проявляется в их исключительной способности давать галогеноаураты (III) $M^{+1}[AuHal_4]$, большинство из которых хорошо растворяются в воде:



$H[AuCl_4]$ – золотохлористоводородная кислота, обычно получается по реакциям: $Au + \text{царская водка} \rightarrow \text{см. выше}$, или

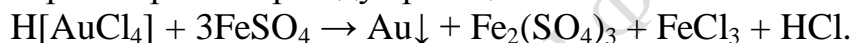


($H[Au(OH)_4]$ или $Au(OH)_3$ –золотая кислота, а $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ – золотая соль).

Особая склонность золота (III) к образованию анионных комплексов проявляется и при гидролизе его тригалидов:



Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с образованием металлического золота. Соединения Au(III) являются сильными окислителями, восстанавливаются легче, чем соединения серебра (I). Так, в водном растворе быстро идут реакции:



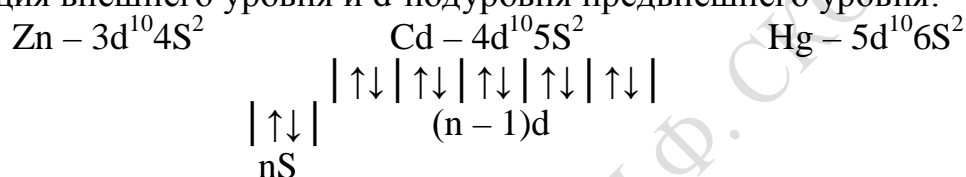
Золото обнаружено в тканях организма и крови, но биологическая роль не до конца выяснена. Соединения золота предложены в качестве средств против туберкулеза и проказы. Большое количество золота идет на изготовление зубных протезов.

Содержание в живом организме и биологическое действие

Общее содержание меди в организме человека составляет 100-150 мг. В печени взрослых людей содержится в среднем 35 мг меди на 1 кг сухого веса. Поэтому печень можно рассматривать как "депо" меди в организме. В печени плода содержится в десятки раз больше меди, чем в печени взрослых. В хрусталике глаза медь составляет 0,4 мг на 100 г свежего вещества. В крови - примерно 1 мг/ 1 литр. В эритроцитах медь находится в соединении с белком стромы, а не в гемоглобине. Содержание меди в крови ритмически меняется в течение суток: максимум меди отмечается в полдень, минимум - в полночь. Увеличение содержания меди в сыворотке крови наблюдается при инфекционных болезнях, при некоторых формах цирроза печени. У некоторых моллюсков кровь не красная, а бледно-голубая, поскольку ее пигментом является гемоцианин (0,15-0,26% меди). Медь необходима для процессов гемоглобинообразования и не может быть заменена никаким другим элементом. Медь способствует переносу железа в костный мозг и превращению его в органически связанную форму. Медь стимулирует созревание ретикулоцитов и превращение их в эритроциты. Медь входит в состав окислительных ферментов, участвуя в тканевом дыхании. Медь также участвует в процессах роста и размножения, участвует в процессах пигментации, так как входит в состав меланина. Потребность в меди у взрослого человека составляет 2 мг в день (около 0,035 мг/ 1 кг веса). Потребность грудного младенца достигает 0,1 мг/ 1 кг массы тела.

Небольшое содержание меди в молоке (0,12-0,5 мг/литр) недостаточно для грудного ребенка, поэтому важно раннее введение в рацион растительных соков, богатых медью. Всасывание меди происходит в верхних отделах кишечника, отсюда соединения меди поступаю в печень. Основным путем выведения меди является кишечник. С калом выводится в среднем 85% меди. С мочой здоровый человек за сутки выделяет 0,009-0,008мг меди. При недостатке меди в организме наблюдаются задержка роста, анемия, дерматозы, депигментация волос, частичное облысение, потеря аппетита, сильное исхудание, понижение уровня гемоглобина, атрофия сердечной мышцы.

К элементам группы II В относятся цинк (Zn), кадмий (Cd), ртуть (Hg). Все эти элементы – металлы и являются d-элементами, так как у них застраивается электронами d-подуровень предвнешнего уровня. Электронная конфигурация внешнего уровня и d-подуровня предвнешнего уровня:



Каждый из этих элементов в своем периоде является последним элементом d-семейства, поэтому d-подуровень предвнешнего уровня полностью заполнен и устойчив. Поэтому в образовании химических связей могут участвовать только два s-электрона внешнего уровня. В соединениях цинк и кадмий имеют степень окисления +2 (ZnO, CdS), а ртуть имеет степени окисления, равные +1 и +2 (Hg⁺²Cl₂, Hg₂⁺¹Cl₂).

Радиусы атомов (r_a) и ионов (r_{Э²⁺}) в подгруппе цинка сверху вниз увеличиваются, но незначительно и у кадмия и ртути радиусы атомов почти одинаковые;

Так как от цинка к ртути размер атома почти не изменяется, а масса атома и число электронов существенно возрастают (у ртути атомная масса Ar в 3 раза больше, чем у цинка), поэтому происходит уплотнение электронной структуры атома и оторвать электрон от атома ртути труднее, чем от атома цинка, поэтому значение энергии ионизации (E_{Э⁰} → Э⁺) сверху вниз в подгруппе увеличивается. Если значение энергии ионизации возрастает сверху вниз, то химическая активность металлов от цинка к ртути уменьшается. Стандартный электродный потенциал (E₀) возрастает от цинка к ртути, то есть цинк будет проявлять наиболее сильные восстановительные свойства, а ртуть будет самым слабым восстановителем. Кроме того, электродные потенциалы цинка и кадмия отрицательны, а у ртути электродный потенциал положительный (+0,85 в), поэтому цинк и кадмий способны вытеснять водород из растворов кислот, а ртуть водород из кислот не вытесняет.

Большинство простых растворимых соединений цинка и кадмия являются ионными соединениями. Однако некоторые соли кадмия и особенно ртути в водных растворах значительно менее диссоциированы, чем это обычно для солей типа ЭХ₂. Например, HgCl₂, Hg(CN)₂ практически не

проводят электрический ток в растворе, так как диссоциируют на ионы в очень малой степени, что объясняется сильной поляризующей способностью иона Hg^{2+} и как следствие этого исключительной склонностью ртути к образованию ковалентных связей.

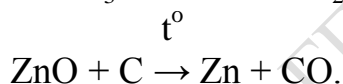
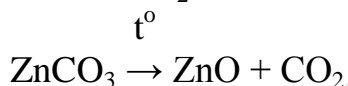
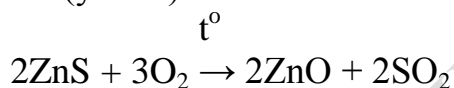
Ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} образуют многочисленные комплексные соединения. При этом для цинка характерно координационное число (к.ч.) равное 4,6, для кадмия наиболее характерно к.ч. = 6, а для ртути к.ч. = 2, 4, 6.

Цинк и ртуть известны давно и применялись еще в древности. Кадмий был открыт в 19 веке.

По распространенности в природе эти элементы располагаются в ряд: Zn, Cd, Hg. Общее содержание цинка в земной коре составляет 0,01% (масс), кадмия – $10^{-5}\%$ (масс) и ртути – $10^{-6}\%$ (масс). Ртуть встречается в самородном состоянии (в виде простого вещества).

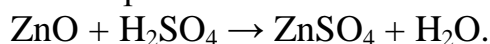
Важнейшие минералы в земной коре: HgS – киноварь, CdS – гринокит, ZnS – цинковая обманка, ZnCO_3 – галмей. Отметим, что минералы кадмия не образуют самостоятельных месторождений, а сопутствуют цинковым и свинцовым рудам.

Получают цинк обжигом природного сульфида цинка или разложением галмея до оксида цинка с последующим восстановлением оксида коксом (углем):



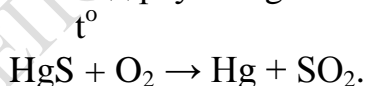
Аналогично из CdS получают кадмий.

Для получения чистого цинка оксид цинка, полученный обжигом сульфида цинка, обрабатывают серной кислотой:

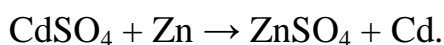


Полученный сульфат цинка подвергают электролизу, при этом цинк получается на катоде.

При обжиге киновари HgS сразу получается металлическая ртуть, так как оксид ртути HgO – термически нестойкое соединение:



Кадмий получают также вытеснением его из растворов солей цинком:



В виде простых веществ цинк, кадмий и ртуть – белые металлы с синеватым или серебристым блеском. Во влажном воздухе они постепенно покрываются оксидными пленками и теряют блеск. Все три металла легкоплавки, а ртуть в обычных условиях жидкая. Электропроводность цинка составляет 30%, а теплопроводность составляет 64% от

соответствующих характеристик серебра. У кадмия и ртути эти свойства выражены значительно слабее.

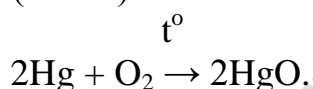
Ртуть обладает способностью растворять многие металлы с образованием амальгам. Хорошо растворяются в ртути металлы, расположенные в таблице Менделеева Д.И. вблизи ртути: чем дальше вправо смещен металл, тем хуже он растворяется в ртути. Например, щелочные и щелочноземельные металлы, серебро, золото, кадмий, свинец, олово хорошо растворяются в ртути. Напротив, железо, кобальт, марганец амальгам не образуют. Амальгамы в обычных условиях – это жидкие, тестообразные или твердые системы. Представляют они собой, главным образом, растворы металлов. Однако в этих растворах нередко образуются химические соединения ртути с металлами. Амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов. Амальгама натрия применяется в качестве восстановителя.

В сухом воздухе при обычных условиях Zn, Cd, Hg практически не изменяются. Во влажном воздухе они покрываются оксидными пленками, которые предохраняют их от дальнейшего окисления.

При нагревании цинк и кадмий энергично окисляются (сгорают), образуя соответствующие оксиды:



Ртуть окисляется кислородом воздуха при продолжительном нагревании (350°C):



При нагревании цинк и кадмий энергично окисляются серой и галогенами:

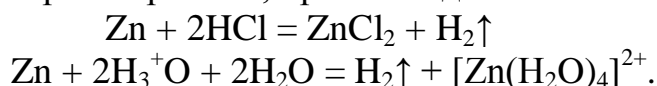


Ртуть с мелкоизмельченной серой и йодом реагирует даже без нагревания:



Считают, что повышенная химическая активность ртути обусловлена ее жидким агрегатным состоянием, облегчающим протекание реакций.

Цинк и кадмий в ряду стандартных электродных потенциалов расположены до водорода, а ртуть – после водорода. Поэтому Zn, Cd способны вытеснять водород из растворов. Однако с водой при обычных условиях они не реагируют, поскольку их поверхность покрыта нерастворимой оксидной пленкой. В разбавленных же кислотах цинк и кадмий растворяются, причем кадмий менее энергично, чем цинк:

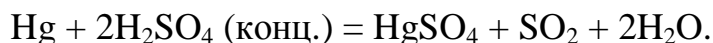


Ртуть растворяется только в кислотах, являющихся сильными окислителями за счет своего аниона – HNO_3 , H_2SO_4 (конц.) и др. При этом

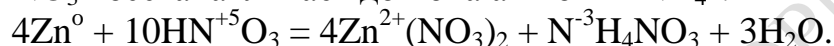
получаются как производные ртути (II), так и ртути (I). Например, при действии на ртуть концентрированной HNO_3 получается $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, а при действии на избыток ртути разбавленной холодной азотной кислоты (в более мягких условиях) получается $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



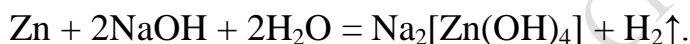
Концентрированная H_2SO_4 растворяет ртуть при нагревании:



Цинк и кадмий также растворяются в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 и восстанавливают их более глубоко. Цинк, например, очень разбавленную HNO_3 восстанавливает до иона аммония NH_4^+ :

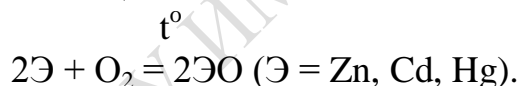


Цинк при нагревании растворяется в концентрированных растворах щелочей:

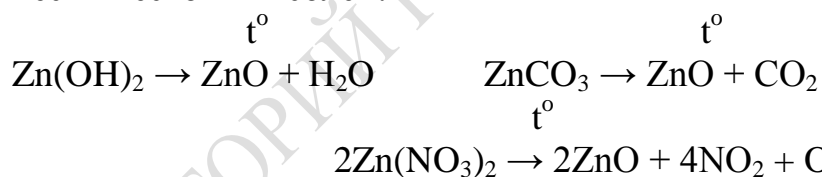


Кадмий и ртуть со щелочами не взаимодействуют.

Оксиды цинка, кадмия и ртути – твердые вещества. ZnO – белый, CdO – бурый. Окраска HgO зависит от степени измельченности и может изменяться от желтой до красной. Все эти оксиды можно получить непосредственно из простых веществ.



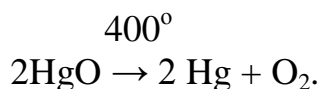
Кроме того, ZnO и CdO можно получить разложением гидроксидов и термически нестойких солей:



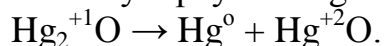
Оксид $\text{Hg}(\text{II})$ можно получить подщелачиванием растворов солей ртути:



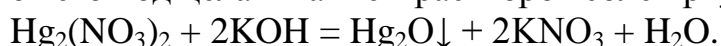
Термическая стабильность оксидов от ZnO к HgO резко уменьшается. Если ZnO распадается на простые вещества при 1950°C , то HgO – при 400°C :



Есть также оксид ртути (I) Hg_2O – это черное твердое вещество, термически очень нестойкое и уже при обычной температуре диспропорционирует на металлическую ртуть и HgO :

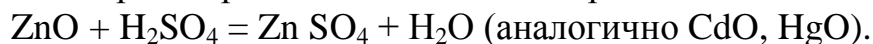


Получают его подщелачиванием растворов солей ртути (I):



В воде ZnO , CdO , HgO практически не растворяются.

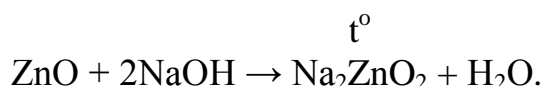
В ряду $\text{ZnO} \rightarrow \text{CdO} \rightarrow \text{HgO}$ усиливаются основные свойства оксидов. Если ZnO амфотерен, то HgO проявляет только основной характер. Все три оксида легко растворяются в кислотах с образованием солей:



В концентрированных растворах щелочей растворяется только ZnO :

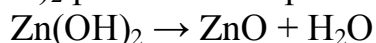


При сплавлении с твердой щелочью образуется цинкат щелочного металла:



Оксид ртути (I) Hg_2O тоже в воде не растворяется. Проявляет свойства основных оксидов: $\text{Hg}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Гидроксиды цинка, кадмия и ртути – термически нестабильные соединения. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ разлагается при 125°C :

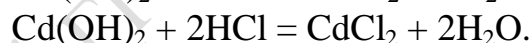
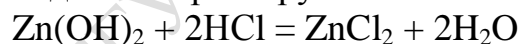


Гидроксиды ртути (I) и (II) не существуют.

Получают гидроксиды цинка и кадмия подщелачиванием растворов их солей. $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$. Из растворов солей ртути в этих условиях выделяется оксид:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (белого цвета) и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в воде практически не растворяются. Оба гидроксида легко реагируют с кислотами:



В растворах щелочей легко растворяется $\text{Zn}(\text{OH})_2$, проявляя амфотерный характер:



$\text{Cd}(\text{OH})_2$ кислотные свойства проявляет в жестких условиях – растворяется при длительном кипячении в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксокадматов:



Цинк образует два ряда солей: катионные соли (ZnSO_4 , ZnCl_2) и анионные соли $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и т.д. Так как $\text{Zn}(\text{OH})_2$ проявляет слабые основные и кислотные свойства, то его соли подвергаются гидролизу; при этом сильнее подвергаются гидролизу анионные соли, так как кислотные свойства $\text{Zn}(\text{OH})_2$ выражены слабее основных свойств.

Гидролиз ZnCl_2 :

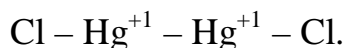


Гидролиз $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$:



Большинство солей Zn , Cd , Hg бесцветны. Растворимость хлоридов, бромидов и иодидов в ряду $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ уменьшается. Соли

слабых кислот (карбонаты, сульфиды и др.), как правило, плохо растворимы в воде. Большинство солей ртути (I) малорастворимы в воде. Хорошо растворяется в воде $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Все соли ртути (I) содержат частицу Hg_2^{2+} , поэтому в этих соединениях ртуть двухвалентна, а степень окисления ртути равна +1. Например, хлорид ртути (I) или каломель имеет следующую структуру:



Соединения ртути (II) – сильные окислители, из их растворов легко восстанавливается металлическая ртуть: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}^0$.

Соединения ртути (I) проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

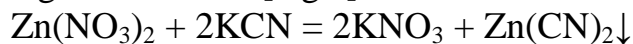
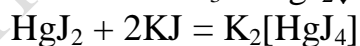
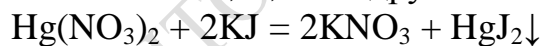
$\text{Hg}^{+1}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^0_2 = 2\text{Hg}^{+2}\text{Cl}^1_2$; в этой реакции Hg_2Cl_2 – восстановитель.

$\text{Hg}^{+1}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2 = 2\text{Hg}^0 + \text{Sn}^{+4}\text{Cl}_4$; в этой реакции Hg_2Cl_2 – окислитель.

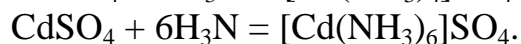
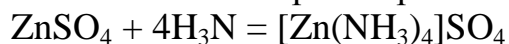
Способность цинка и его аналогов к комплексообразованию определяется, во-первых, наличием у атомов и ионов этих металлов свободных валентных орбиталей и, во-вторых, способностью d-электронов предпоследнего уровня этих элементов участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с лигандами. При этом по мере увеличения размеров орбиталей от цинка к ртути электроно-донорная способность их возрастает, поэтому прочность однотипных комплексов от цинка к ртути увеличивается.

При растворении солей Э(II) в воде или при взаимодействии оксидов ЭО и гидроксидов Э(OH)₂ с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При растворении Zn, ZnO, Zn(OH)₂ в растворах щелочей образуются гидроксокомплексы $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

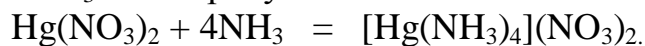
Могут образовываться комплексы, в которых лигандами являются ионы CN^- , J^- , Cl^- и другие:



Из катионных комплексов наиболее устойчивы аминоккомплексы, легко образующиеся действием аммиака на растворы солей:



Комплексные аммиакаты ртути образуются только при большом избытке H_3N и в присутствии солей аммония: NH_4Cl



Для соединений ртути при их взаимодействии с аммиаком типичнее не продукты присоединения NH_3 , а продукты замещения водорода в аммиаке на ртуть:

$\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_3\text{N} = \text{NH}_2\text{HgCl}\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ (NH_2HgCl – амидохлорид ртути).

В организме человека содержится 1,8 г ($2,4 \cdot 10^{-3}\%$) цинка, $7 \cdot 10^{-5}\%$ кадмия, $2 \cdot 10^{-5}\%$ ртути, $10^{-4}\%$ меди, $10^{-6}\%$ серебра, $10^{-5}\%$ золота. По своей роли уникальны цинк и медь: здоровье зависит от строгого соблюдения их баланса - опасны недостаток и избыток этих элементов. Цинк играет в организме человека не менее важную роль, чем железо. Карбоангидраза - фермент, являющийся цинкопротеидом. Цинк находится в нем в 0,33-0,34%.

Карбоангидраза содержится в эритроцитах крови всех животных и человека. В 1л крови млекопитающих - примерно 1г карбоангидразы. Наличие этого фермента дает организму возможность освобождаться от избытка CO_2 . Цинк оказывает влияние на активность половых и гонадотропных гормонов гипофиза. Цинковые соли усиливают лютеинизирующую и ослабляют фолликулостимулирующую активность гипофизарных препаратов. Цинк усиливает также и тиреотропное действие гипофизарных экстрактов. Цинк входит в состав кристаллического инсулина, который в настоящее время применяется больше, чем аморфный инсулин, так как оказывает менее резкий гипогликемический эффект. Цинк увеличивает активность ферментов: фосфатаз кишечной и костной, катализирующих гидролиз. Тесная связь цинка с гормонами и ферментами объясняет его влияние на углеводный, жировой и белковый обмен веществ, на окислительно-восстановительные процессы, на синтетическую способность печени. По новым исследованиям цинк обладает липотропным эффектом, т.е. способствует повышению интенсивности распада жиров, что проявляется уменьшением содержания жира в печени. Кроме того, отмечено, что ткань злокачественных новообразований захватывает больше цинка, чем нормальная ткань.

Всасывание цинка происходит в верхнем отделе тонкого кишечника. Процессу мешают карбонаты, с которыми цинк образует труднорастворимые соли. Даже при питании продуктами, богатыми цинком, не удается повысить содержание цинка в крови. Поступающий в кровь цинк задерживается в основной массе печени. Отложение цинка в печени доходит до 500-600мг/1 кг веса. Затем цинк отлагается преимущественно в мышцах и костной системе. Выделение из организма происходит в основном через кишечник. Суточная потребность человека в цинке составляет 12-16мг для взрослых и 4-6мг для детей. Наибольшая потребность в цинке имеет место в периоды бурного роста и полового созревания. Цинк находится во всех растениях. Наиболее богаты цинком дрожжи, пшеничные, рисовые и ржаные отруби, зерна злаков и бобовых, какао. Наибольшее количество цинка содержат грибы - в них содержится 130-202,3мг на 1 кг сухого вещества. В луке - 100,0 мг, в картофеле - 11,3 мг. Молоко бедно цинком: женское содержит 1,3-1,4мг в 1л, козье и коровье - от 2,3 до 3,9 мг в 1л. При дефиците цинка наблюдается задержка роста, перевозбуждение нервной системы и быстрое утомление. Поражение кожи напоминает пеллагрозный дерматит. Гистологическое исследование показывает гиперкератинизацию, утолщение эпидермиса, отек кожи, слизистых оболочек рта и пищевода. Недостаточность цинка приводит

к бесплодию. В основе цинковой недостаточности лежат изменения углеводного и азотистого обмена, нарушение химизма тканей. Недостаток цинка отражается на продолжительности жизни. Экспериментально доказано, что крысы, получавшие достаточное количество витаминов, но находившиеся на безцинковой диете, погибали.

Лекция 30: Общая характеристика элементов групп хрома, марганца, элементов семейства железа (СУРС)

1. Свойства простых веществ.
2. Окислительные свойства соединений хрома (VI).
3. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

VI В группа представлена следующими элементами: Cr, Mo и W. Все они являются d-элементами, так как у них застраивается электронами d-подуровень предвнешнего уровня. Валентными электронами этих элементов являются электроны внешнего S-подуровня и предвнешнего d-подуровня - всего 6 электронов.

Электронная конфигурация внешнего уровня и предвнешнего d-подуровня: Cr – $3d^5 4s^1$; Mo – $4d^5 5s^1$; W – $5d^4 6s^2$.

d-элементы 6 группы занимают 4 место в своей декаде d-элементов, поэтому d-подуровень должен содержать 4 электрона, а на внешнем уровне должны находиться два s-электрона, как это и наблюдается для вольфрама. Для хрома и молибдена имеет место «проскок» одного s-электрона с внешнего уровня на предвнешний d-подуровень, в результате чего каждая d – орбиталь будет занята одним электроном, что соответствует наиболее устойчивому состоянию атома.

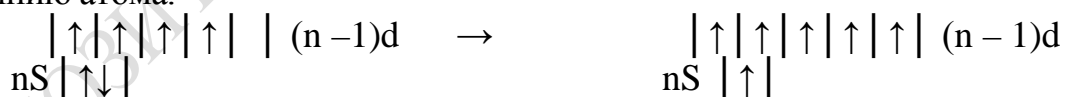
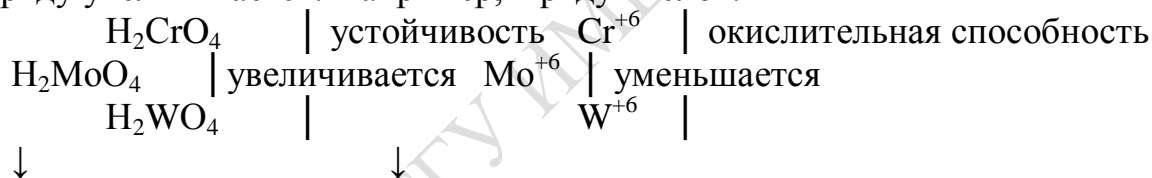


Таблица 19 –Основные параметры атомов элементов VI группы

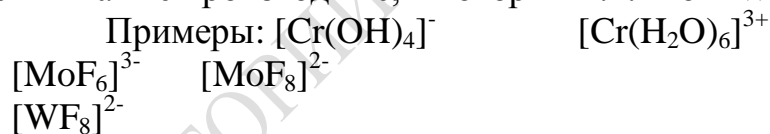
	Радиус атома r_a , нм	Радиус иона r_{ϑ^+} , нм	$E_{\vartheta^0 \rightarrow \vartheta^+}$, эВ	r	химическая активность
Cr	0,127	0,035	6,76	2	уменьшается ↓
Mo	0,137	0,065	7,10	6	
W	0,140	0,065	7,98	84	

Анализируя эти данные, можно сказать, что наблюдается общая для всех d-элементов закономерность: радиусы атомов сверху вниз в подгруппе увеличиваются, но незначительно. Поскольку масса атомов в том же ряду сильно возрастает, то это приводит к уплотнению электронных оболочек у молибдена и особенно у вольфрама. Вырвать электрон из такой уплотненной структуры труднее, поэтому энергия ионизации при переходе от хрома к вольфраму возрастает, вследствие чего химическая активность элементов сверху вниз в подгруппе уменьшается. Ввиду того, что молибден и вольфрам имеют примерно одинаковый атомный и ионный радиусы, по свойствам они ближе друг к другу, чем к хрому.

В соединениях хром и его аналоги проявляют степени окисления (С.О.) 0, +1, +2, +3, +4, +5 и +6. Максимальная С.О. соответствует числу валентных электронов. Характерные С.О. хрома +3 и в меньшей мере +6 и +2. У молибдена и вольфрама, как и у других 4d- и 5d- элементов, наиболее характерна высшая С.О., то есть +6. Таким образом, для элементов подгруппы Cr наблюдается общая для d – элементов закономерность: повышение в группе сверху вниз устойчивой С.О. Поэтому окислительная способность соединений, где элементы проявляют высшую С.О., равную +6, сверху вниз в подгруппе уменьшается, так как устойчивость соединений в этом ряду увеличивается. Например, в ряду кислот:



Для Cr, Mo, W наиболее типичны координационные числа 6 и 4. Известны также производные, в которых к.ч. Mo и W достигает 8.

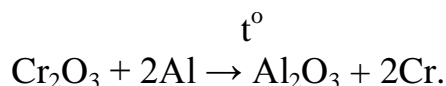


При этом в образовании связей могут участвовать d-орбитали предвнешнего уровня, а также s- и p-орбитали внешнего уровня.

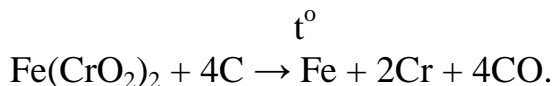
Характер связи элементов подгруппы Cr в соединениях определяется во многом С.О. элемента. Для Cr, Mo, W при низких С.О. (+1, +2) характерны ионные связи, а при высоких С.О. – ковалентные связи. В соответствии с этим $Cr^{+2}O$ – основной оксид, $Cr_2^{+3}O_3$ – амфотерный, а $Cr^{+6}O_3$ – кислотный. Аналогично $Cr(OH)_2$ – основание, $Cr(OH)_3$ – амфотерный гидроксид, H_2CrO_4 – кислота.

Содержание хрома в земной коре составляет 0,02% (масс), молибдена – $10^{-3}\%$ (масс), вольфрам – $7 \cdot 10^{-3}\%$ (масс). Основной рудой хрома является хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$ (хромит). Молибден встречается в виде минерала молибденита MoS_2 (молибденовый блеск), а также молибдатов: $PbMoO_4$ (вульфенит) и $MgMoO_4$. Важнейшие вольфрамовые руды – вольфрамит (смесь $FeWO_4$ и $MnWO_4$), шеелит $CaWO_4$ и stolzцит $PbWO_4$.

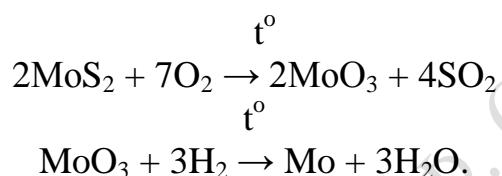
Для получения чистого хрома сначала получают оксид Cr_2O_3 , который затем восстанавливают алюмотермическим способом:



Для целей металлургии хром получают в виде сплава с железом (феррохром). Для этого хромистый железняк восстанавливают углем в электрической печи.



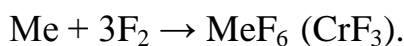
Молибден и вольфрам получают, переводя перечисленные выше минералы в оксиды, из которых металл восстанавливают водородом при высоких температурах:



В виде простых веществ хром, молибден и вольфрам – серовато-белые блестящие металлы. Все они тугоплавки, а вольфрам является самым тугоплавким из металлов ($T_{\text{пл.}} = 3380^\circ\text{C}$).

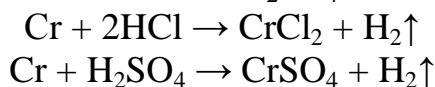
Электропроводность металлов при переходе от хрома к вольфраму в целом увеличивается и составляет для молибдена и вольфрама приблизительно 30% электропроводности серебра. На свойства металлов в большой степени влияют примеси. Так, технический хром – один из самых твердых металлов, в то время как чистый хром пластичен.

Химическая активность в ряду $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$ заметно понижается. При обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь со фтором:

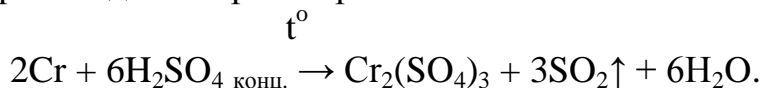


В обычных условиях эти металлы устойчивы к кислороду воздуха и воде.

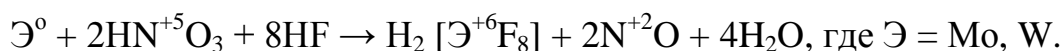
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов хром стоит до водорода между цинком и железом, молибден также до водорода, но недалеко от него, а вольфрам находится после водорода. Поэтому хром вытесняет водород из разбавленных HCl и H_2SO_4 .



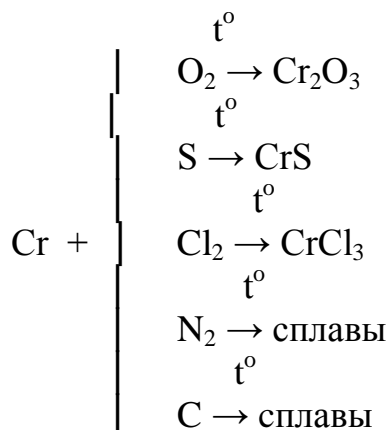
В концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 на холоду хром пассивируется. При нагревании хром медленно растворяется в этих кислотах



Соляная кислота и разбавленная H_2SO_4 на Mo и W не действуют. Молибден растворяется лишь в горячей конц. H_2SO_4 . Вольфрам растворяется только в горячей смеси плавиковой и азотной кислот



При высокой температуре, особенно в мелкораздробленном состоянии, Cr, Mo, W довольно легко окисляются многими неметаллами:



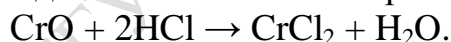
При этом в случае хрома образуются чаще всего соединения с наиболее устойчивой С.О. хрома (+3). При взаимодействии Mo и W с неметаллами, как правило, образуются соединения, в которых С.О. элемента равна +6.

Общим для элементов подгруппы хрома является отсутствие взаимодействия с водородом.

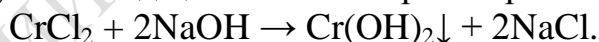
1. Черный оксид хрома (II) CrO получить очень трудно. Он образуется при окислении амальгамы хрома (то есть оксидной пленки нет) воздухом при обычных условиях: $\text{Cr} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}$.

При нагревании окисление продолжается до Cr_2O_3 .

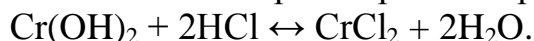
CrO – неустойчивое соединение основного характера:



2. Гидроксид хрома (II) Cr(OH)₂ – нерастворимое в воде желтое вещество, которое получают подщелачиванием растворов солей хрома (II):



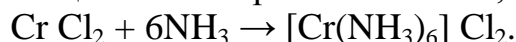
Гидроксид хрома (II) имеет основной характер, то есть взаимодействует только с кислотами и не растворяется в растворах щелочей:



Cr(OH)₂ является слабым основанием.

Cr (II) образует ряд комплексов. Для хрома в С.О. +2 характерно координационное число 6. Например, в водных растворах ион Cr^{2+} гидратируется, образуя аквакомплексы синего цвета $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

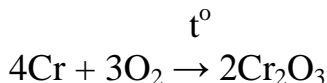
Галогениды хрома (II) поглощают газообразный аммиак, образуя аммиакаты:



У хрома С.О. +3 в соединениях является наиболее устойчивой.

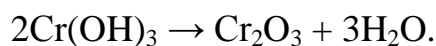
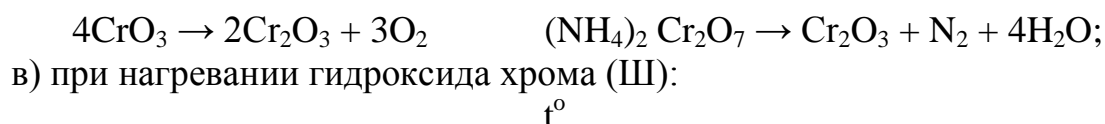
1. Оксид хрома (III) Cr₂O₃ получают:

а) при накаливании порошка металлического хрома на воздухе:

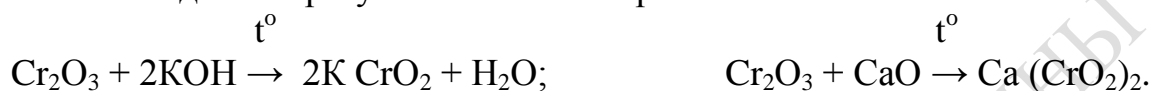


б) прокаливанием оксида хрома (VI) или бихромата аммония:

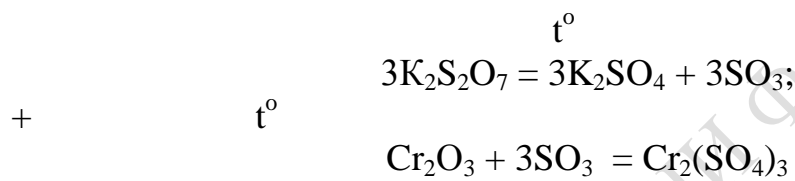




Аморфный оксид Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок. Кристаллическая модификация Cr_2O_3 – черный порошок. Он отличается высокой тугоплавкостью, химически инертен. *В воде, кислотах и растворах щелочей не растворяется.* Однако, при сплавлении оксида Cr (III) со щелочами и основными оксидами образуются соли метахромистой кислоты:

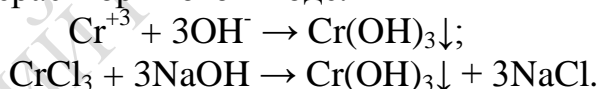


При сплавлении Cr_2O_3 с дисульфатом калия образуется сульфат хрома (III).

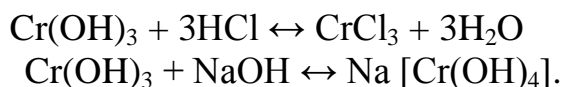


Эти реакции показывают амфотерный характер Cr_2O_3 .

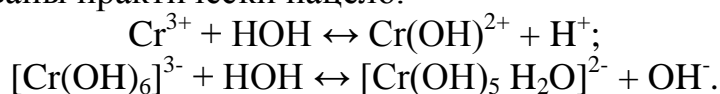
2. Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ осаждают из растворов солей хрома (III) щелочами в виде объемистого студенистого серовато-зеленоватого осадка, нерастворимого в воде.



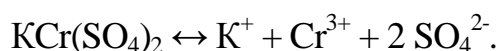
Гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ имеет амфотерный характер и свежеполученный гидроксид хрома (III) легко растворяется в кислотах и в растворах щелочей.



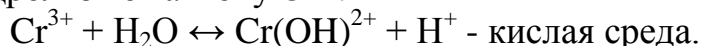
Основные и особенно кислотные свойства гидроксида хрома (III) выражены слабо. Поэтому соли Cr^{+3} подвергаются в растворах значительному гидролизу, а растворимые хромиты при отсутствии избытка щелочи гидролизваны практически нацело.



Квасцы. Cr (III), как и Al (III), образует с активными металлами и NH_4^+ двойные соли – квасцы. Пример: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Они образуются при взаимодействии растворов $\text{M}_2^{+1}\text{SO}_4$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. В растворе эти соли диссоциируют:



Далее идет гидролиз по катиону Cr^{3+} .



Cr (III) как и Cr (II) - активный комплексообразователь.

Координационное число Cr (III) равно 6 и 4.

Примеры: аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - сине-фиолетовый цвет;

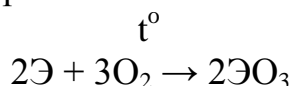
гидроксокомплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ - изумрудно-зеленый цвет;

аминокомплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - фиолетовый цвет.

Соединения, в которых С.О. элемента равна +6, наиболее характерна для Mo, W и в меньшей степени для Cr.

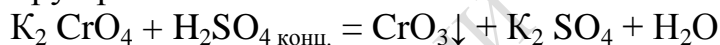
1) оксиды ЭО₃ (CrO_3 , MoO_3 и WO_3).

MoO_3 и WO_3 образуются при накаливании металлов на воздухе:



CrO_3 может быть получен лишь косвенным путем, так как при нагревании Cr в воздухе образуется Cr_2O_3 .

CrO_3 осаждается при добавлении избытка концентрированной H_2SO_4 к насыщенному раствору хромата:

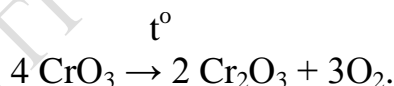


MoO_3 – бесцветные кристаллы;

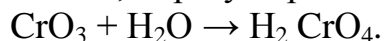
WO_3 – светло-желтые кристаллы;

CrO_3 – темно-красные кристаллы.

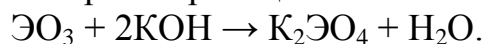
MoO_3 и WO_3 устойчивы и при нагревании в газовую фазу переходят без разложения. При нагревании CrO_3 легко разлагается, выделяя O_2 .



CrO_3 легко растворяется в воде, образуя хромовую кислоту

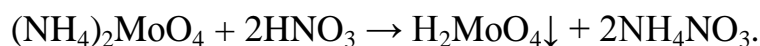


MoO_3 и WO_3 в воде не растворяются. Кислотная природа этих оксидов проявляется при растворении в растворах щелочей:



При этом образуются соли соответственно хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот.

Хромовую кислоту получают, растворяя CrO_3 в H_2O . Молибденовую и вольфрамовую кислоты получают косвенным путем - подкислением растворов их солей:



Сила кислот в ряду H_2CrO_4 – H_2MoO_4 – H_2WO_4 – убывает.

Хромовая кислота H_2CrO_4 – кислота средней силы ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$), в свободном состоянии не выделена.

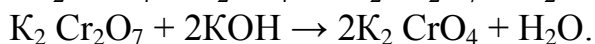
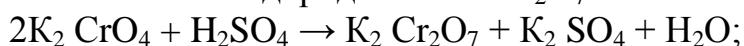
H_2MoO_4 выделена в свободном виде. Это - белый порошок, почти не растворим в воде. Константы первой ступени кислотной и основной диссоциации H_2MoO_4 имеют порядок соответственно 10^{-2} и 10^{-13} .

Большинство солей кислот $\text{H}_2\text{ЭО}_4$ малорастворимы в H_2O . Хорошо растворяются лишь соли Na^+ и K^+ . Хроматы окрашены в желтый цвет иона CrO_4^{2-} , молибдаты и вольфраматы - бесцветны. Все соли хромовых кислот ядовиты.

При подкислении раствора хромата образуется гидрохромат, который очень неустойчив и, выделяя воду, превращается в бихромат:

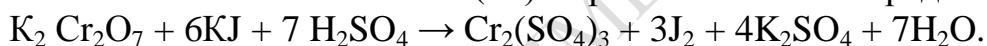


При этом желтая окраска раствора сменяется на оранжевую, характерную для иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это равновесие очень подвижно. Его можно сместить изменением pH среды: прибавление к раствору кислот (ионов H^+) смещает равновесие в сторону образования дихромата, а прибавление щелочи - влево (за счет связывания ионов H^+). Таким образом, в присутствии избытка ионов OH^- в растворе практически существуют только ионы CrO_4^{2-} , а при избытке ионов водорода - ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Двухромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ значительно сильнее хромовой, $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$. В свободном виде также не выделена.

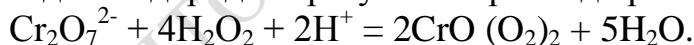
Соединения Cr (VI) - сильные окислители, переходят в окислительно-восстановительных реакциях в производные Cr(III). Наиболее сильно окислительные свойства Cr(VI) выражены в кислой среде.



При этом оранжевый цвет раствора бихромата калия сменяется на зеленый или зеленовато-фиолетовый цвет растворов Cr^{3+} .

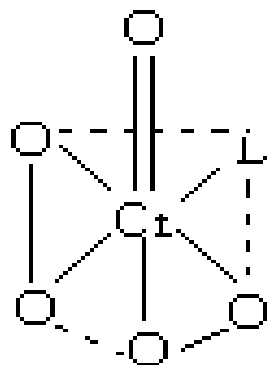
В противоположность хрому, окислительные свойства производных Mo(VI) и W (VI) даже в кислой среде проявляются лишь при взаимодействии с наиболее сильными восстановителями, например с водородом в момент выделения.

При обработке кислого раствора хромата или дихромата пероксидом водорода образуется пероксид хрома $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ или CrO_5 .



$\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ – голубого цвета, в водном растворе неустоек и распадается на кислород и аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Пероксид хрома устойчив в эфире и образует пероксо-комплекс $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{L}$, где L – эфир, пиридин и др. Эти комплексы имеют форму



пентагональной пирамиды с атомом кислорода в вершине:

Пероксид хрома в своем составе содержит две пероксидные группы (-O-O-), за счет которых проявляет окислительные свойства.

Содержание в живом организме и биологическое действие

Хром является постоянной составной частью всех органов и тканей человека. В организме взрослого человека содержится 6 мг хрома ($10^{-5}\%$). Наибольшее количество обнаружено в костях, волосах и ногтях. Из внутрисекреторных органов наиболее богат хромом гипофиз. Молибден в организме человека входит в состав ферментов: альдегидогидроксидазы, ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы (всего 7 ферментов). В растениях молибден – важнейший микроэлемент, обеспечивающий мягкую фиксацию атмосферного азота. Молибден – единственный из тяжелых металлов и из элементов 5-го периода, который можно отнести к "металлам жизни". Хром является постоянной составной частью растений, содержание его в них достигает 0,0005%. Хром постоянно встречается в организме животных, как беспозвоночных, так и позвоночных. Всегда содержится в яйцах. Хром оказывает действие на процессы кроветворения. Обладает способностью активировать трипсин, так как входит в состав кристаллического трипсина в виде лабильного соединения, способного отщеплять ионы хрома. Соли хрома подавляют спиртовое брожение, ускоряют работу инсулина; влияют на углеводный обмен и энергетические процессы. Хром занимает центральное место в метаболизме сахара. Недостаточность хрома имеет самоподдерживающийся характер. Когда в организме мало этого микроэлемента, возрастает тяга к сладкому. Хром незаменим для лечения инсулин-независимого диабета (типа II) – значительно более распространенной и сложной разновидности этого заболевания. Он также может помогать людям, страдающим инсулин-зависимой (типа I) формой диабета. Диабет типа II, который также называют диабетом взрослых, связан с нечувствительностью (резистентностью) к инсулину. Болезнь развивается почти исключительно в результате многолетнего потребления рафинированных углеводов, хотя наличие случаев диабета в семье создает и предрасположенность. Исследования доказали, что ежедневная доза в 1000 мкг (1 мг) органически связанного хрома способна стабилизировать уровень сахара в крови всего за два месяца, чего невозможно добиться с помощью фармакологических препаратов. Будучи ростовым фактором для бактерий, молибден активно влияет на количественный и качественный состав микрофлоры кишечника. Молибден очищает организм от ядовитых веществ, которые, накапливаясь в клетках, могут способствовать возникновению боли, утомления, депрессии, расстройства печени и других нездоровых состояний. Помогая организму избавляться от альдегидов – вредных продуктов

деятельности, этот элемент прогоняет "туман" в голове, который зачастую вносит беспорядок в мышление людей, страдающих зависимостями от токсичных продуктов (алкоголь, никотин и др.) или работающих на лакокрасочных или спиртовых производствах. Кроме того, молибден противостоит токсичному накоплению меди, что делает его полезным для лечения болезни Вильсона – наследственного заболевания, связанного с нарушением метаболизма меди, повреждением печени и психическими аномалиями. Он является одним из важнейших диетологических средств для борьбы с сульфитными аллергиями и химической гиперчувствительностью. Ежедневная доза от 200 до 500 мкг молибдена составляет минимум, необходимый большинству людей. Все соединения хрома ядовиты. ПДК в воздухе для хромового ангидрида 0,01 мг/м³, для феррохрома 2 мг/м³. Токсические явления наступают после приема внутрь 0,05-0,08 г двуххромового калия. Минимальная смертельная доза бихромата 0,25 г. При хроническом отравлении хромом наблюдаются головные боли, исхудание, воспалительные изменения слизистой желудка и кишечника. Хром обладает канцерогенным действием. Хромовые соединения вызывают различные кожные заболевания, дерматиты и экземы, протекающие остро и хронически и носят пузырьковый, папулезный, гнойничковый или узелковый характер. Даже относительно высокие дозы молибдена безопасны для большинства людей, поскольку минерал легко выводится из организма с мочой. Единственное предостережение касается тех, кто страдает подагрой. Способность молибдена помогать образованию мочевой кислоты, накопление которой вызывает подагру, может оказаться проблемой. ПДК в виде пыли 4 мг/м³. Дисульфид молибдена (добавка к смазочным маслам) не смертелен в дозах свыше 5 г/кг веса. ПДК для большинства соединений вольфрама в виде пыли 4-6 мг/м³.

К элементам группы VII В относятся марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re). Как и все d – элементы марганец, технеций и рений являются металлами.

В таблице 20 приведены некоторые параметры атомов марганца и его аналогов:

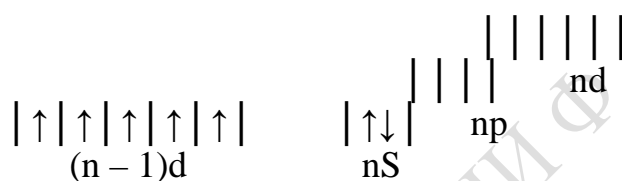
Таблица 20 – некоторые параметры атомов марганца и его аналогов:

	Радиус атома r, нм	Радиус иона $r_{\text{Mn}^{+2}}$, нм	Радиус иона $r_{\text{Mn}^{+7}}$, нм	$E_{\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^+}$, эВ	Химическая активность
n	0,130	0,052	0,046	7,43	уменьшается
c	0,136	-	0,056	7,28	↓
e	0,137	0,072	0,056	7,87	

Как видно из таблицы, закономерности изменения радиусов атомов и ионов, а также энергии ионизации ($E_{\ominus^0 \rightarrow \ominus^+}$) – обычные для подгруппы

d-элементов: радиусы частиц сверху вниз в подгруппе незначительно увеличиваются. При этом радиусы атомов и ионов технеция и рения практически одинаковы; энергия ионизации атомов в группе сверху вниз, в общем, возрастает. Химическая активность в подгруппе марганца сверху вниз с возрастанием атомной массы уменьшается: наиболее активен марганец, а технеций и рений малоактивны и близки между собой по свойствам. В ряду стандартных электродных потенциалов металлов марганец стоит до водорода, а технеций и рений располагаются после водорода.

Электронная валентная конфигурация марганца, технеция и рения такова: $(n - 1) d^5 n s^2$,



то есть эти элементы имеют наполовину заполненный предвнешний d – подуровень и два электрона на s – орбитали наружного электронного слоя – всего семь валентных электронов.

В соединениях элементы подгруппы марганца проявляют переменную степень окисления: 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7. Максимальная степень окисления совпадает с числом валентных электронов или с номером группы. Нулевую степень окисления марганец имеет в карбониле марганца $Mn^0_2(CO)_{10}$. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4, +6 и +7, при этом в солях самая устойчивая степень окисления марганца +2 ($MnSO_4$), а в оксидах самая устойчивая степень окисления +4 (MnO_2). Наиболее устойчивые соединения технеция и рения содержат эти элементы в степени окисления +7.

Характер связи марганца, технеция и рения в соединениях с другими атомами изменяется в зависимости от их степени окисления: от ионного характера связи для низких степеней окисления (+2) до ковалентного характера связи – в высоких степенях окисления (+6, +7). Причина такого изменения характера связи заключается в следующем: с увеличением степени окисления марганца от +2 до +7 уменьшается радиус иона, а заряд частицы растет, поэтому увеличивается поляризующая способность марганца и связь приобретает все более ковалентный характер. Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}\%$, рения $\sim 10^{-7}\%$. Марганец широко распространен в природе. Важнейшими его минералами являются оксиды: MnO_2 – пиролюзит; Mn_2O_3 – браунит; Mn_3O_4 – гаусманит.

В природе также встречаются другие соединения марганца: MnS – марганцевый блеск, MnS_2 – гауэрит, $MnCO_3$ – марганцевый шпат (родохрозит), $MnSiO_3$ – родонит (орлец).

Помимо собственных руд, марганец входит в состав руд других металлов, главным образом, железа. Он содержится в небольших количествах в почве, минеральных водах, в растительных и живых организмах.

Рений – один из наиболее редких и рассеянных элементов. Он не образует самостоятельных месторождений, а содержится как примесь в минералах других металлов, например, в молибдените MoS_2 . Впервые рений был выделен в 1928 году из молибденовой руды.

Технеций – радиоактивный элемент, его получают искусственно с помощью ядерных превращений (“технеций” означает “искусственный”). Он был выделен в 1961 году из урановой руды как один из продуктов деления (распада) урана (6,2% от общей массы осколков деления урана).

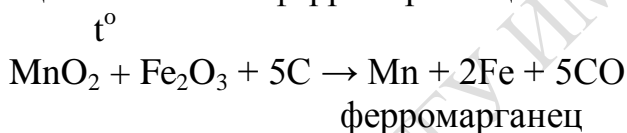
Существует несколько способов получения марганца.

1) В металлургии получают марганец восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (кремнийтермия).



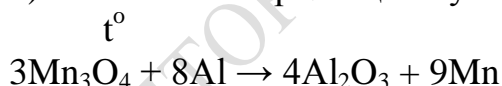
(Полученный марганец содержит некоторое количество углерода или кремния).

2) Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то при восстановлении углеродом образуется сплав марганца с железом – ферромарганец.



Так как Mn, в основном, используют как добавку в различных сортах стали (марганцовистые стали стойки к ударам и истиранию), то обычно выплавляют в металлургии не чистый марганец, а ферромарганец.

3) Чистый марганец получают алюмотермией:

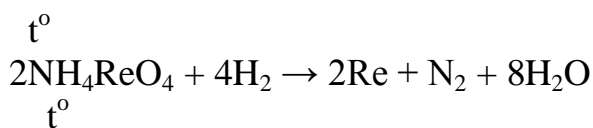


(MnO_2 не применяют в этой реакции, так как реакция протекает очень бурно).

4) Марганец получают также электролизом водного раствора MnSO_4 . При этом марганец выделяется на катоде.

Ежегодно получают миллионы тонн марганца.

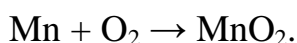
Рений получают восстановлением водородом из перренатов калия или аммония.



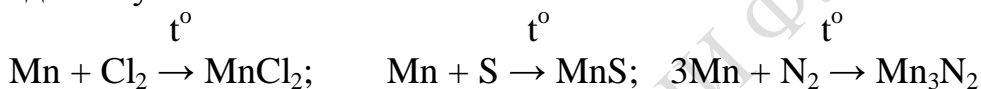
$2\text{KReO}_4 + 7\text{H}_2 \rightarrow 2\text{KOH} + 2\text{Re} + 6\text{H}_2\text{O}$ (рений отделяют от KOH промыванием водой). Ежегодное производство рения измеряется тоннами (рений - очень дорогой металл).

Марганец, технеций и рений – серебристо-белые, твердые и стойкие на воздухе металлы. Марганец по внешнему виду напоминает железо, рений – платину. Эти металлы имеют высокие температуры плавления и кипения. Особенно тугоплавок рений, имеющий температуру плавления 3180°C, уступающий в этом лишь вольфраму. Содержащий примеси марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать.

Химическая активность металлов в ряду Mn – Tc – Re уменьшается. Марганец (в виде куска) в обычных условиях довольно инертен благодаря покрывающей его оксидной пленке и устойчив к кислороду воздуха даже при нагревании. В раздробленном состоянии марганец окисляется кислородом воздуха при обычных условиях до оксида марганца (IV):



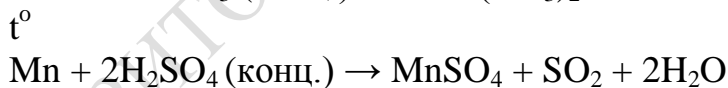
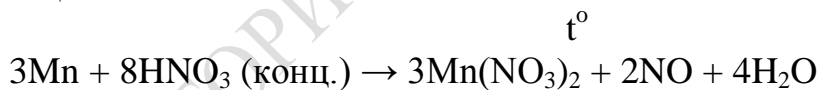
При нагревании марганец реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором. С водородом марганец не взаимодействует:



Марганец реагирует с соляной кислотой и разбавленной H₂SO₄ с выделением водорода:



Холодные концентрированные HNO₃ и H₂SO₄ пассивируют марганец (не реагируют с ним), но при нагревании эти кислоты растворяют марганец:



Марганец восстанавливает из растворов ионы менее активных металлов:



Технеций и рений вступают в химическое взаимодействие с неметаллами только при высоких температурах, причем с азотом и йодом не реагируют.

При этом в отличие от марганца они окисляются неметаллами до более высоких степеней окисления:



В ряду стандартных электродных потенциалов металлов технеций и рений стоят после водорода, поэтому из кислот водород не вытесняют, но реагируют с азотной кислотой с образованием кислот HReO_4 и HTcO_4 .

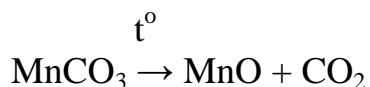


При этом образуется не соль, как в реакции HNO_3 с марганцем, а рениевая кислота, содержащая рений в высшей степени окисления.

1.1 Соединения марганца (II).

1) Оксид марганца (II) MnO – твердое зеленое вещество, практически не растворяется в воде.

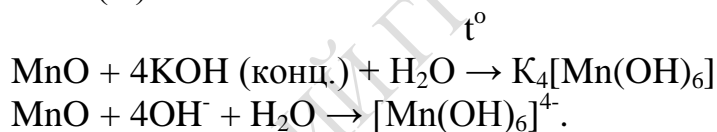
Получают MnO восстановлением оксида марганца (IV) или прокаливанием гидроксида и карбоната марганца (II) в инертной атмосфере (иначе образующийся MnO окисляется):



Оксид марганца (II) обладает ярко выраженными основными свойствами, легко растворяясь в кислотах: $\text{MnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

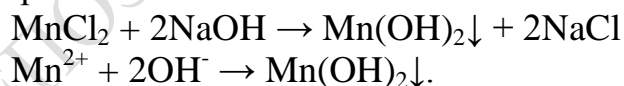


При длительном и сильном нагревании оксид марганца (II) растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя соли – манганаты (II):

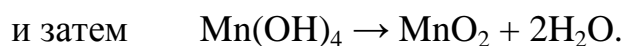
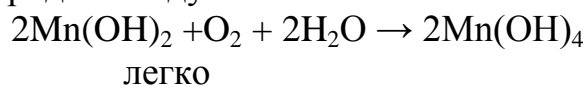


В этом проявляется чрезвычайно слабая амфотерность оксида марганца (II).

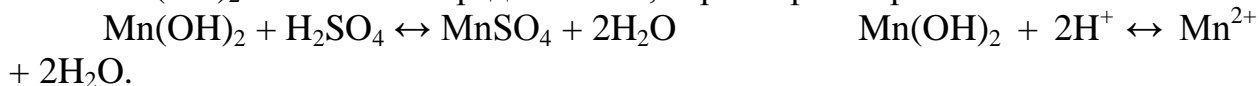
2) Гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – твердое вещество белого цвета. Гидроксид марганца (II) выпадает в осадок при действии щелочей на растворы солей Mn^{2+} .



На воздухе осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро бурет вследствие окисления кислородом воздуха:



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, хорошо растворяется в кислотах:



Слабая амфотерность $\text{Mn}(\text{OH})_2$ проявляется в том, что в жестких условиях он реагирует со щелочами:



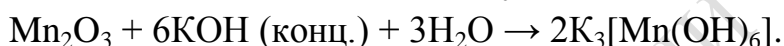
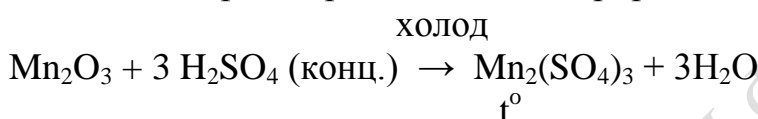
Первую константу ионизации $\text{Mn}(\text{OH})_2$ по кислотному типу оценивают величиной порядка 10^{-19} .

2.2 Соединения марганца (III).

1) Оксид марганца (III) – твердое вещество бурого цвета, в воде практически не растворяется. Получают его прокаливанием оксида марганца (IV) или медленном окислением MnO :



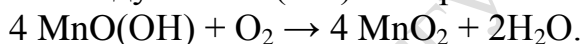
Оксид марганца (III) – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств, растворяется в концентрированных кислотах и щелочах:



2) Гидроксид марганца (III) $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – соединение нестойкое, легко теряет воду, превращаясь в $\text{MnO}(\text{OH})$ – твердое вещество бурого цвета:



На воздухе $\text{MnO}(\text{OH})$ быстро окисляется до оксида марганца (IV).



Гидроксид марганца (III) – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств:



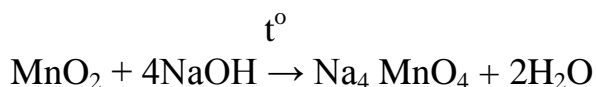
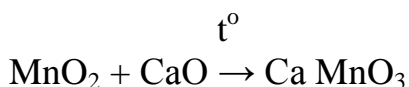
2.3 Соединения марганца (IV).

1) Оксид марганца (IV) MnO_2 – темно-бурое твердое практически не растворимое в воде вещество. Получают его окислением марганца или разложением нитрата марганца (II):



Как наиболее стабильное кислородное соединение марганца, оксид марганца (IV) получается как конечный продукт в многочисленных реакциях.

Оксид марганца (IV) – амфотерное соединение. Однако, как кислотные, так и основные свойства выражены слабо. Со щелочами и основными оксидами MnO_2 реагирует при сплавлении:



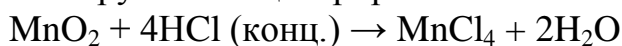
метаманганит

ортоманганит

кальция

натрия

Реагирует с концентрированными кислотами:



2) Гидроксид марганца (IV) Mn(OH)_4 легко дегидратируется:
легко

$\text{Mn(OH)}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и поэтому в тех реакциях, где мы ожидаем его получения, выделяется MnO_2 .

Гидроксид марганца (IV) амфотерен и его часто рассматривают как очень слабую марганцеватистую кислоту: H_4MnO_4 и H_2MnO_3 – ортоформа и метаформа соответственно.

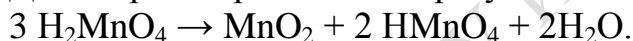
2.4 Соединения марганца (VI).

Оксид марганца (VI) MnO_3 при обычных условиях не существует.

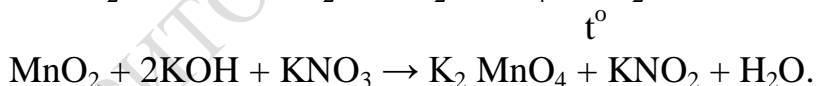
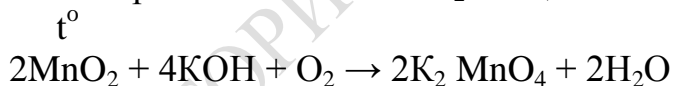
Марганцовистая кислота H_2MnO_4 нестойкая и при ее получении действием концентрированной H_2SO_4 на соли этой кислоты происходит быстрое разложение марганцовистой кислоты:



Даже в растворе H_2MnO_4 сразу же диспропорционирует:



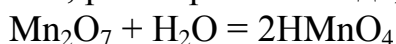
Соли этой кислоты, называемые манганатами, в сухом виде довольно устойчивы. Известны манганаты щелочных и щелочноземельных металлов. Это - соли зеленого цвета, образуют такие же зеленые растворы. Манганаты получают при сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей:



Манганаты довольно устойчивы только в сильно щелочных растворах. В нейтральном и кислом растворах манганаты быстро диспропорционируют: $3\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_2\text{Mn}^{+7}\text{O}_4 + \text{Mn}^{+4}\text{O}_2 + 4\text{KOH}$.

2.5 Соединения марганца (VII).

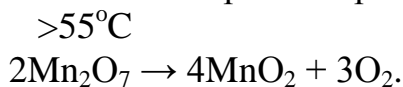
1) Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 – зеленовато-бурая маслянистая жидкость, растворимая в воде, при этом образуется марганцевая кислота.



Mn_2O_7 получают при действии концентрированной серной кислоты на твердый перманганат калия:

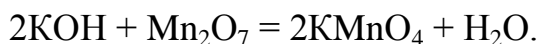


Оксид марганца (VII) неустойчив: даже при слабом ударе взрывается, при нагревании выше 55°C легко и необратимо разлагается с выделением MnO₂ и кислорода:

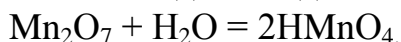


Mn₂O₇ – сильный окислитель. Вата, смоченная метиловым или этиловым спиртом, загорается при соприкосновении с оксидом марганца(VII).

Mn₂O₇ – кислотный оксид и реагирует с основными оксидами и щелочами.



2) Марганцевая кислота HMnO₄ получается при растворении в большом количестве холодной воды оксида марганца (VII):



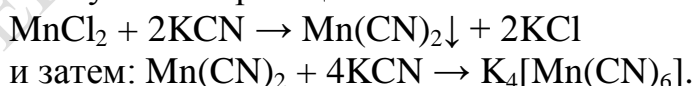
По силе марганцевая кислота близка к серной кислоте, но неустойчива и при ее получении (действием концентрированной серной кислоты на перманганаты) быстро разлагается: 2HMnO₄ → Mn₂O₇ + H₂O.

Марганцевая кислота известна только в водных растворах до 20%. При более высокой концентрации HMnO₄ разлагается по механизму внутримолекулярного разложения: 4HMn⁺⁷O₄⁻² → 4Mn⁺⁴O₂ + 3O₂⁰ + 2H₂O.

Марганец в степенях окисления +2, +3 и +4 образует много комплексных соединений. Координационное число марганца равно 4, 5, 6. Склонность к комплексообразованию и устойчивость комплексов увеличивается от марганца (II) к марганцу (IV). Например, устойчивость комплексов повышается в ряду K₂[MnCl₄], K₂[MnCl₅], K₂[MnCl₆].

При взаимодействии марганца, MnO и Mn(OH)₂ с кислотами в водном растворе образуются аквакомплексы [Mn(H₂O)₆]²⁺, придающие растворам розовую окраску. Из гидроксоманганатов (II) в свободном состоянии выделены K₄[Mn(OH)₆], Ba₂[Mn(OH)₆] и другие. Все они в водных растворах практически полностью разрушаются в результате гидролиза.

Известны также аммиакаты марганца (II), которые получают, например, по реакции: MnCl₂ + 6NH₃ → [Mn(NH₃)₆]Cl₂. Аммиакаты легко разрушаются водой и поэтому в растворах существуют при большом избытке аммиака и солей аммония. Самыми устойчивыми комплексными соединениями марганца являются комплексные цианиды, которые, например, можно получить по реакции:



Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца

Для соединений марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. Марганец (VII), имея высшую степень окисления, может быть только окислителем. В степенях окисления +2, +4 и +6 марганец может проявлять окислительно-восстановительную двойственность.

Соединения марганца (VII) – соли, оксид Mn_2O_7 – сильные окислители во всех средах, но наиболее сильные окислительные свойства они проявляют в кислой среде.

$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$
(кислая среда).

$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$ (щелочная среда).

$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$ (нейтральная среда).

MnO_2 и K_2MnO_4 тоже проявляют сильные окислительные свойства (особенно в кислой среде).

$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$;

$K_2MnO_4 + 2H_2O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2O_2 + 4H_2O + K_2SO_4$

Однако при взаимодействии с более сильными окислителями они проявляют восстановительные свойства:

$2MnO_2 + 3PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$;

$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$.

Содержание в живом организме и биологическое действие

У человека марганец находится во всех органах и тканях – всего до 12 мг ($1,6 \cdot 10^{-5}\%$). Наиболее богаты марганцем трубчатые кости и печень (на 100 г свежего вещества в трубчатых костях марганца содержится 0,3 мг, в печени – 0,205-0,170 мг). Марганец активизирует многие ферменты: дипептидазы, аргиназу (связывание токсичного аммиака), карбоксилазу, каталазу, оксидазы, фосфатазы (совместно с магнием). Установлена связь марганца с витамином В1. Марганец благотворно влияет на развитие и процессы репродукции, усиливает рост. Для детского организма необходимо в сутки 0,2-0,3 мг марганца на 1 кг веса тела, для взрослого 0,1 мг. Всосавшийся с пищей марганец поступает с кровью в печень, где он отлагается. Особенно интенсивно марганец накапливается в печени в последние три месяца эмбриональной жизни. Благодаря этому запасу грудной ребенок безболезненно переносит относительный недостаток марганца во время кормления его материнским молоком, бедным марганцем. Выведение марганца происходит главным образом через кишечник. Наряду с печенью марганец накапливается в поджелудочной железе. Марганец защищает стенки артерий, делая их устойчивыми к образованию атеросклеротических бляшек. Марганец жизненно важен для функции мозга, для образования кожного пигмента. Входит в состав белков и ферментов. Обладает выраженной антиоксидантной активностью. В организм человека марганец поступает с пищей. Очень богаты марганцем растительные соки и чай. При недостатке марганца нарушаются процессы окостенения во всем скелете, трубчатые кости утолщаются и укорачиваются, суставы деформируются. Нарушается репродуктивная функция яичников и яичек. Без оптимальных количеств марганца резко возрастает риск ревматоидного артрита, остеопороза, катаракты, рассеянного склероза и судорог. У больных диабетом содержание марганца снижено вдвое, и этот дефицит влияет на

неспособность организма перерабатывать сахар. В настоящее время многочисленными опытами доказано, что марганец необходим для нормального развития растений. При недостатке в почве марганца листья растений приобретают бледно-желтый цвет с серым оттенком, на кончиках появляются черные пятна, листья скручиваются и отмирают.

Побочная подгруппа VIII группы периодической системы охватывает три тройки (*триады*) d-элементов. Первую триаду образуют элементы железа, кобальт и никель, вторую триаду – рутений, родий и палладий, третью – осмий, иридий и платина. d-Элементы VIII группы делятся также еще на 3 подгруппы: подгруппа железа, подгруппа кобальта и подгруппа никеля.

Опыт показывает, что по свойствам Fe, Co, Ni, относящиеся к первой триаде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в семейство железа. Остальные шесть d-элементов VIII группы также имеют много общих свойств и в природе всегда встречаются вместе, поэтому их объединяют в семейство платиновых металлов.

Наблюдается общая для всех d-элементов закономерность, а именно: в пределах каждой подгруппы (подгруппы железа, кобальта и подгруппы никеля) радиусы атомов сверху вниз увеличиваются, но незначительно. При этом в каждой подгруппе радиусы атомов элементов семейства платиновых металлов (рутения и осмия; родия и иридия; палладия и платины) практически одинаковы. Энергия ионизации ($E_{\text{э} \rightarrow \text{э}^+}$) в каждой подгруппе сверху вниз, в общем, возрастает, вследствие чего химическая активность элементов в этом же ряду уменьшается. Восстановительная способность элементов в каждой подгруппе сверху вниз уменьшается: элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) в ряду стандартных электродных потенциалов (E° , в) стоят до водорода, а все элементы семейства платиновых металлов – после водорода.

В соединениях d-элементы VIII группы проявляют переменную степень окисления (от 0 до +8). Для элементов семейства железа характерны С.О. равные +2 и +3 (для железа еще +6). Для платиновых металлов наиболее типичные соединения, в которых их степень окисления равна +4, для палладия и платины характерна еще С.О. равная +2, а для осмия и рутения +8.

Характер связи d-элементов VIII группы в соединениях с другими элементами определяется во многом степенью окисления элемента: от преимущественно ионного характера для низких степеней окисления до ковалентного в случае высоких С.О. Так, для железа (II) характерны в основном ионные соединения (FeSO_4 , FeCl_2), железо (VI) встречается лишь в виде оксоанионов – FeO_4^{2-} .

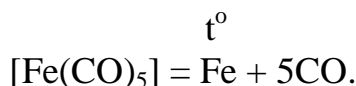
Железо – самый распространенный после алюминия металл: на его долю приходится около 1,5% атомных (или 4% массовых) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов,

силикатов. Химически чистое железо находят лишь в метеоритах. К важнейшим рудам железа относятся магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 , пирит или железный колчедан FeS_2 и др.

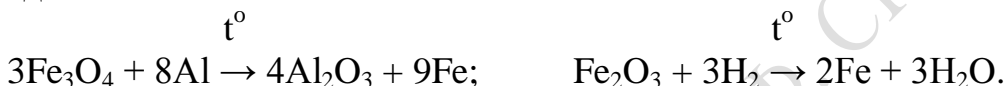
Содержание кобальта в земной коре – 0,001% (атомный), а содержание никеля в земной коре – 0,003%. Кобальт и никель встречаются в природе в виде соединений с мышьяком и серой.

Ядро земли, по мнению ученых, состоит из железа и никеля.

Химически чистое железо можно получить электролизом водных растворов его солей (сульфатов и хлоридов). Очень чистое железо получается при термическом разложении без доступа воздуха пентакарбонила железа:



Железо можно получить также восстановлением оксидов железа водородом или алюминием:



Получение чистых Co и Ni довольно затруднительно. В результате ряда операций получают оксиды, которые затем восстанавливают углем, водородом, иногда методом алюмотермии:



Особо чистый кобальт и никель получают электролизом раствора сульфата кобальта или никеля, а также термическим разложением карбониллов кобальта или никеля:



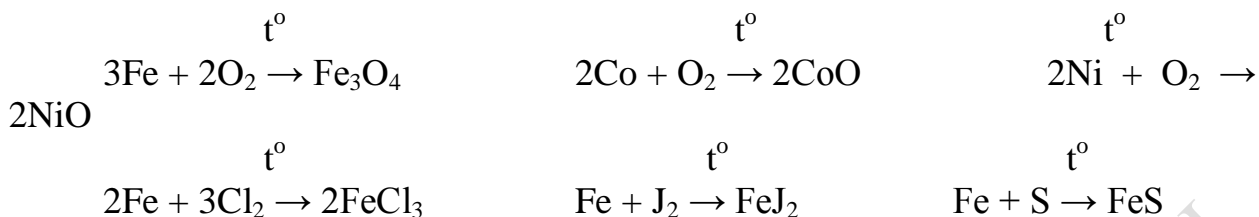
Это - металлы с характерными металлическими свойствами: металлический блеск, тугоплавки, прочны. Железо и никель относительно мягки. По сравнению с железом кобальт более тверд и хрупок. Железо относительно легко проводит электрический ток (около 19% электропроводности серебра). Электропроводность и теплопроводность кобальта и никеля примерно в 7 раз ниже, чем у серебра.

Для элементов семейства железа особенно характерны ферромагнитные свойства. Кроме притягивания магнитом, важная особенность ферромагнитных веществ заключается в том, что под действием электрического тока они сами становятся магнитами.

По химическим свойствам железо, кобальт и никель являются металлами средней активности, причем активность уменьшается в ряду

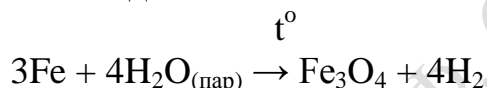
$\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. В отсутствие влаги они довольно устойчивы и при обычных условиях заметно не реагируют даже с такими типичными

неметаллами, как O_2 , S , Cl_2 , Br_2 . Но при нагревании, особенно в мелкораздробленном состоянии, взаимодействие идет довольно энергично почти со всеми неметаллами:

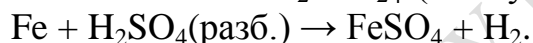
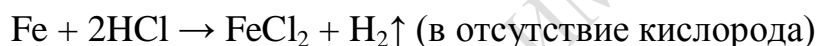


При взаимодействии с углеродом, кремнием, фосфором и азотом при нагревании образуются соответственно Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , Fe_4N .

С водой при обычных условиях элементы семейства железа не взаимодействуют. При сильном нагревании железо постепенно вытесняет из воды водород, превращаясь в оксид:



С водородом элементы семейства Fe не реагируют. В ряду стандартных электродных потенциалов металлов Fe , Co , Ni стоят до водорода, поэтому взаимодействуют с разбавленными кислотами с выделением водорода, причем активность уменьшается при переходе от Fe к Ni .

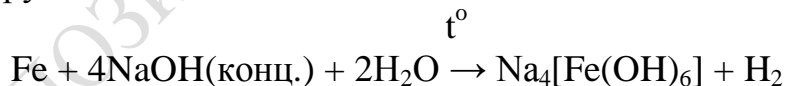


В умеренно концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 железо окисляется до Fe (III):

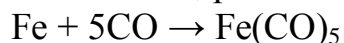


В концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 на холоду железо, кобальт и никель пассивируются.

В обычных условиях в растворах щелочей все три металла не растворяются, но с горячим концентрированным раствором $NaOH$ железо реагирует.



Кроме того: t°, p



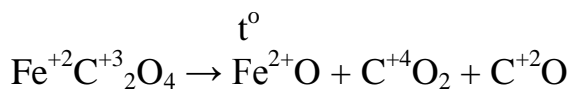
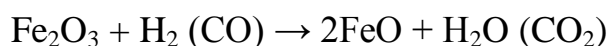
$FeSO_4$.

Соединения типа Э(II), то есть С.О. = +2.

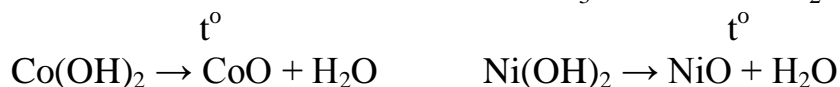
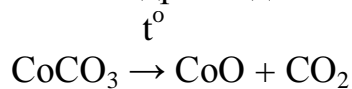
Такая С.О. характерна для всех элементов семейства железа.

Эти оксиды (FeO – черного цвета, CoO – серо-зеленого цвета и NiO – зеленого цвета) практически не растворимы в воде. Оксид железа (II) может быть получен нагреванием Fe_2O_3 в токе H_2 (или CO) или путем термического разложения оксалата железа (II) в отсутствие воздуха.

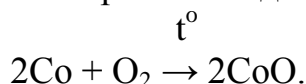
t°



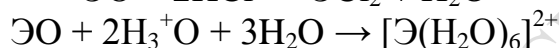
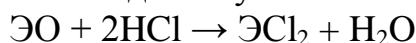
CoO и NiO получают разложением гидроксидов и карбонатов:



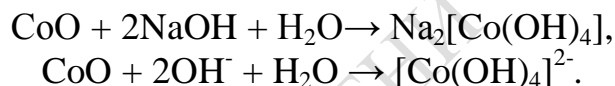
Оксид Co(II) образуется также при взаимодействии простых веществ:



Оксиды FeO, CoO, NiO взаимодействуют легко с кислотами

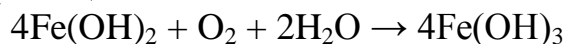


FeO и CoO при кипячении растворяются еще в концентрированных растворах щелочей, проявляя слабо амфотерный характер



Так как оксиды ЭO в H₂O не растворяются, гидроксиды получают косвенным путем. Общим методом получения Э(OH)₂, является взаимодействие растворов солей Э(II) и щелочей: Э²⁺ + 2OH⁻ → Э(OH)₂↓.

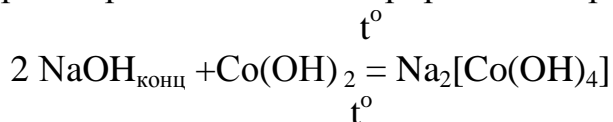
Образующиеся при этом объемистые осадки – белый Fe(OH)₂, розовокрасный Co(OH)₂ и зеленый Ni(OH)₂ – сильно отличаются друг от друга по отношению к кислороду воздуха. В то время как Ni(OH)₂ с ним не реагирует, а Co(OH)₂ окисляется лишь медленно, гидроксид Fe(OH)₂ быстро переходит в Fe(OH)₃ бурого цвета.



В воде все эти гидроксиды Э(OH)₂ не растворяются, но легко растворяются в кислотах Э(OH)₂ + 2HCl ↔ ЭCl₂ + 2H₂O.

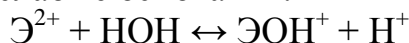
Ион Э²⁺ в растворе находится в виде аквакомплексов [Э(OH₂)₆]²⁺.

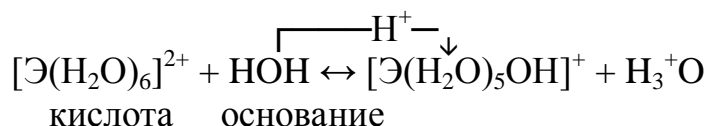
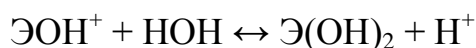
Fe(OH)₂ и Co(OH)₂ проявляют амфотерные свойства, так как при кипячении растворяются в концентрированных растворах щелочей:



Ni(OH)₂ в растворах щелочей не растворяется, проявляя лишь основные свойства.

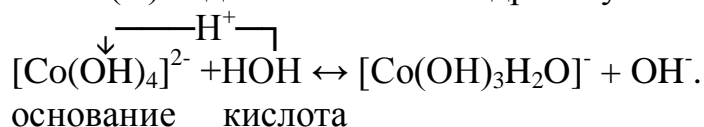
Образуемые ионами Э²⁺ соли сильных кислот (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ и др.) почти все хорошо растворяются в воде. В водных растворах подвергаются гидролизу, так как Э(OH)₂ – слабые основания.





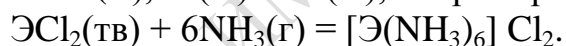
Реакция среды кислая.

Производные анионных комплексов железа и кобальта ферраты (II) и кобальтаты (II) водой полностью гидролизуются

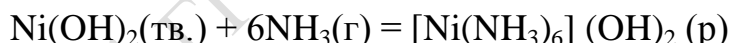


К труднорастворимым солям относятся многие соли сравнительно слабых кислот, в частности производные анионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-} .

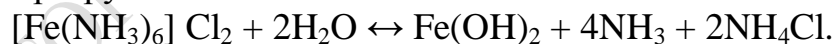
Железо, кобальт и никель в степени окисления +2 образуют **множество комплексов**. Для железа (II) наиболее типично координационное число 6, для кобальта (II) устойчивы координационные числа 6 и 4 и для никеля (II) также 6. Выше уже говорилось о катионных аквакомплексах этих элементов $[\text{Э}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Из катионных комплексов Э^{2+} известны также аминокомплексы $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Аммиакаты образуются при взаимодействии аммиака с безводными соединениями Fe(II), Co(II) и Ni(II), например:



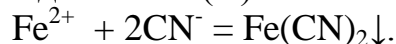
За счет образования аммиакатов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ легко растворяется в присутствии аммиака и солей аммония:



Аммиакаты железа (II), кобальта (II) и никеля (II) устойчивы лишь в твердом состоянии и при большом избытке NH_3 . При растворении в воде аммиакаты легко разрушаются:



Из анионных комплексных соединений железа важное значение имеет $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ («желтая кровяная соль»). Получается она при действии на растворы солей железа (II) растворимых цианидов (например, KCN). Вначале образуется белый осадок цианида железа (II):



В избытке KCN осадок растворяется с образованием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



При растворении в воде комплексная соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивые ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{\text{нест}} = 4 \cdot 10^{-36}$)

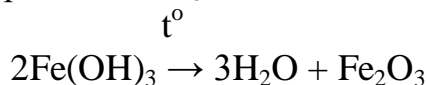
Соединения типа Э(III), то есть С.О.=+3.

Такая степень окисления наиболее характерна для Fe.

При этом в ряду Fe – Co – Ni степень окисления равная +3 для элементов становится все менее характерной. Производные Fe^{+2} и Fe^{+3}

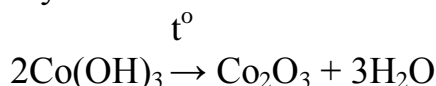
приблизительно одинаково многочисленны как среди простых, так и среди комплексных соединений. Для Co^{+3} известно много прочных комплексов, но лишь очень немного малоустойчивых простых солей. Наконец для Ni^{+3} известны лишь единичные комплексные производные.

Из этих оксидов в обычных условиях устойчив лишь Fe_2O_3 . Буро-красный порошок Fe_2O_3 может быть получен обезвоживанием его гидрата:

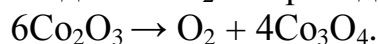


Кроме того, Fe_2O_3 встречается в природе в виде гематита Fe_2O_3 .

Co_2O_3 и Ni_2O_3 можно получить дегидратацией $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ в специальных условиях:



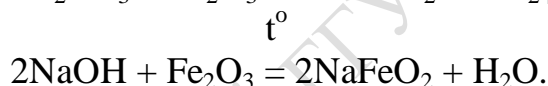
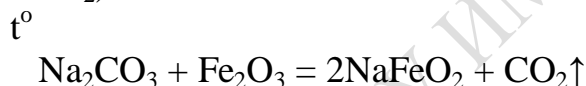
Co_2O_3 и Ni_2O_3 – неустойчивые соединения, легко разлагаются. Так, Co_2O_3 легко выделяет O_2 с переходом в Co_3O_4 :



Fe_2O_3 растворяется в кислотах с образованием светло - фиолетовых аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



При сплавлении Fe_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются оксоферраты (III) или ферриты (соли железистой кислоты HFeO_2):



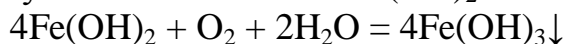
Ni_2O_3 и Co_2O_3 , растворяясь в кислотах, проявляют окислительные свойства, окисляя соляную кислоту до хлора, а из кислородсодержащих кислот выделяют O_2 .



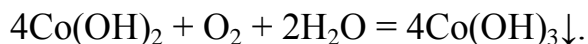
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ получается при действии щелочей на растворы солей железа (III).

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ - бурый осадок, в воде практически нерастворим.

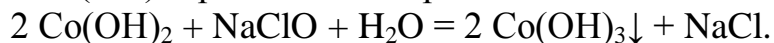
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно получить и окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$



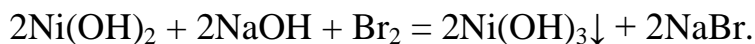
$\text{Co}(\text{OH})_3$ можно получить окислением кислородом воздуха гидроксида $\text{Co}(\text{II})$:



Окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха происходит гораздо медленнее, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Однако в присутствии сильных окислителей (NaClO) окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ протекает быстрее:



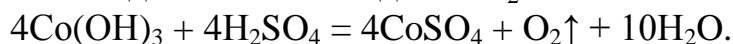
Гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха не окисляется, поэтому черный $\text{Ni}(\text{OH})_3$ образуется при действии щелочей на соли никеля в присутствии сильных окислителей:



Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах с образованием аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



При взаимодействии $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и кислородсодержащих кислот соли Э^{3+} не образуются, а происходит восстановление Co^{+3} и Ni^{+3} до степени окисления +2 с выделением свободного O_2 :



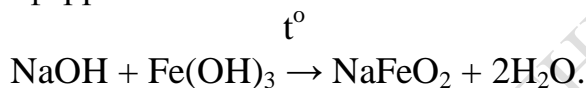
Из HCl выделяется Cl_2 :



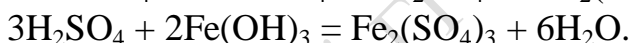
Свежеполученный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заметно растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя гексагидроксиферраты (III).



При сплавлении со щелочами образуются оксоферраты (III), называемые ферритами:

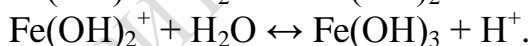
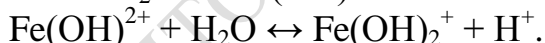
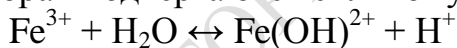


Соли $\text{Fe}(\text{III})$ получают окислением соответствующих солей $\text{Fe}(\text{II})$ азотной кислотой или H_2O_2 , KMnO_4 , Cl_2 и др., а также растворением в кислотах гидроксида железа (III).



Большинство солей хорошо растворимо в воде.

Так как основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выражены очень слабо, соли Fe^{3+} в растворах подвергаются сильному гидролизу:



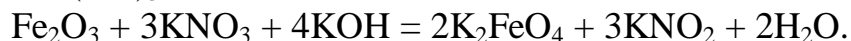
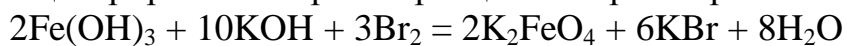
Соль $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ еще сильнее подвергается гидролизу.

Сульфат железа (III) с сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные соли – квасцы, например, железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хорошо растворимые в воде кристаллы.

Соединения типа Э(VI).

Степень окисления +6 характерна лишь для Fe и проявляется в анионах FeO_4^{2-} .

FeO_3 и H_2FeO_4 (железная кислота) не получены, а соли (ферраты) выделены. Их можно получить при окислении Fe или соответствующих соединений в концентрированном растворе щелочи при нагревании:



Все ферраты являются очень сильными окислителями, особенно в кислой среде:



Содержание в живом организме и биологическое действие

Общее содержание железа в организме человека составляет около 4,5-5 г (0,007%). Из этого количества 57% находится в гемоглобине крови, 23% – в тканях и тканевых ферментах, а остальные 20% – депонированы в печени, селезенке, костном мозге и представляют собой "физиологический резерв" железа. Железо является жизненно необходимым элементом для организма. Оно входит не только в состав кровяного пигмента гемоглобина, но также и в состав протоплазмы всех клеток. Гемоглобин играет чрезвычайно важную роль в дыхательной функции крови. В состав гемоглобина входит атом двухвалентного железа, который, присоединяя кислород, превращает гемоглобин в оксигемоглобин. Это очень непрочное соединение, легко диссоциирующее на гемоглобин и кислород. Железо, необходимое для синтеза гемоглобина, доставляется белком ферритином, находящимся в селезенке, печени, костном мозге. Железо также входит в состав цитохромов (сложные белки, относящиеся к классу хромопротеидов), участвующих в процессах тканевого дыхания. При недостатке железа в организме развивается железodefицитная анемия (малокровие). Даже незначительный дефицит железа ведет к утомлению, *ухудшению способностей к обучению*, ослаблению иммунной системы, снижению температуры тела, поседению волос, повышению ломкости ногтей, потере физической силы и выносливости, а также уменьшению выработки тиреоидного гормона. Рак желудка также связан с истощением запасов железа в организме. У женщин на истощение запасов железа может указывать постоянная неспособность сбрасывать лишний вес, связанная с пониженной активностью щитовидной железы. Кобальт принимает участие в процессе кроветворения, входит в состав витамина В₁₂ (цианокобаламина), многих важных ферментов. Кобальт необходим для усвоения железа. Органические соединения кобальта оказывают благоприятное влияние на иммунную активность. В организме взрослого человека около 1,2 мг (2*10⁻⁶%) кобальта. Дефицит кобальта – это всегда дефицит витамина В₁₂, который вызывает злокачественную бессонницу, астму, невралгию и другие "злокачественные" заболевания. Назойливый звон и хронический шум в ушах, вызывающий потерю слуха, очень часто совпадает с дефицитом кобальта. У людей с диагнозом "депрессия" в крови отмечены крайне низкие показатели кобальта. Дефицит кобальта вызывает высокую частоту заболеваний эндокринной системы, особенно в районах с дефицитом кобальта в питании (наибольший дефицит кобальта выявлен в Латвии и Ярославской области). Подобная закономерность выявлена и в отношении системы кровообращения, рост заболевания которой, как правило, сопровождается дефицитом кобальта. Запущенные случаи дефицита кобальта вызывают разрушение слизистой желудка, малокровие, дистрофию костей и нарушения в печени.

Недостаточности кобальта особенно подвержены курильщики, вегетарианцы и пожилые люди, а также все, кто страдает хроническим расстройством стула. Ведущую роль в обмене никеля в организме человека играют два белка: никельсодержащий гликопротеид (богатый аминокислотой гистидином) и никелеплазмин (относится к альфа 2-глобулинам). У человека этот белок содержит до 43% всего никеля плазмы крови. Никель участвует в гормональной регуляции организма и входит в состав ключевых ферментов. Уникальна способность никеля влиять на продукцию специальных транспортных белков, ответственных за транспорт большинства микроэлементов. Никель входит в состав факторов роста, управляющих процессами регенерации тканей, а также созреванием и дифференцировкой тканей плода. Соединения никеля управляют процессами кроветворения путем контроля обмена железа в организме (в том числе никель контролирует процессы всасывания железа в пищеварительном тракте). Никель является структурным компонентом внутренних перегородок в клетках нашего организма и отвечает за их стабильность. Никель отвечает за регуляцию противоопухолевого иммунитета, так как дефицит никеля вызывает снижение активности специальных клеток. Эти иммунные клетки (никель-зависимые Т лимфоциты) выступают активаторами иммунных белков (цитокинов), запускающих ряд важнейших этапов иммунного ответа. Из органов человека наиболее богаты никелем печень, поджелудочная железа и гипофиз. Никель избирательно концентрируется в substantia nigra головного мозга. Средний пищевой рацион человека должен содержать не менее 20 мг железа. Всасывание железа происходит преимущественно в 12-перстной кишке, но в условиях дефицита железа в организме может всасываться уже в желудке, из тонких кишок и даже из толстой кишки. Железо выделяется с мочой (около 0,5 мг в сутки), а также потовыми железами. Суточная потребность в кобальте 14-78 мкг. Из пищи мы получаем в лучшем случае 3-4 мкг в сутки. К продуктам, наиболее богатым кобальтом, относятся печень, бобовые, молоко, мясо, рыба, свекла, салат, перушка, малина и черная смородина, но, к сожалению, низкое содержание кобальта в почвах, подвергающихся интенсивной агротехнике, не позволяет рассматривать эти продукты питания как надежные источники кобальта.

Избыток Fe, Co, Ni

Избыток железа и его проявления:

Железо, подобно большинству тяжелых металлов, оказывает резорбтивно-токсическое действие на организм только при введении его в кровь или под кожу. Отравление возможно при лечении препаратами железа. Явления отравления железом выражаются рвотой, диареей (иногда с кровью), падением АД, параличом ЦНС и воспалением почек. При лечении железом могут развиваться запоры, так как железо связывает сероводород, что ослабляет моторику кишечника.

Избыток кобальта и его проявления:

Избыток кобальта возникает при постоянном злоупотреблении инъекциями витамина B12 и пивом (ежедневное употребление в больших количествах).

Избыток кобальта вызывает аллергодерматозы и астматические бронхиты, "кобальтовую миокардиодистрофию" и гиперплазию щитовидной железы ("болезнь любителей пива").

Избыток никеля и его проявления:

Токсическое действие никеля проявляется при вдыхании никелевой пыли. Отмечаются носовые кровотечения, "никелевая экзема" и "никелевая чесотка". Особенно токсичен карбонил никеля Ni(CO)_4 . При невысоких его концентрациях наблюдаются головные боли, при высоких – тошнота, рвота, одышка, повышение температуры по типу "литейной лихорадки", нарастание сердечной слабости, синюшность кожных покровов. Смерть наступает на 10–14 день.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИН