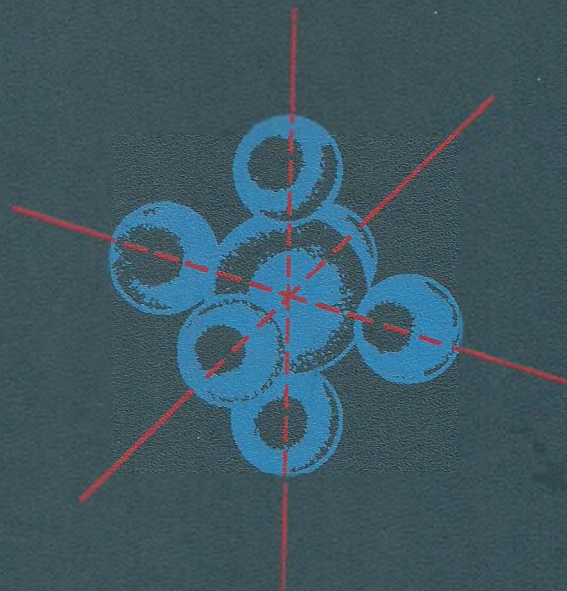


Д. А. КНЯЗЕВ
С. Н. СМАРЫГИН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. КНЯЗЕВ С. Н. СМАРЫГИН

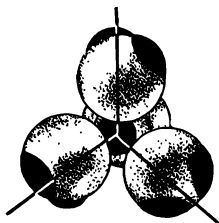
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Д. А. КНЯЗЕВ С. Н. СМАРЫГИН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
«Агрохимия и почвоведение»



Москва «Высшая школа» 1990

ББК 24.1

К54

УДК 546

Рецензенты: кафедра общей химии Тюменского сельскохозяйственного института (зав. кафедрой проф. И. Д. Комиссаров) и проф. С. И. Дракин (Московской химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

К 1/04000000(4309000000) — 179
001(01)—90 111—90

ISBN 5-06-000656-5

© Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

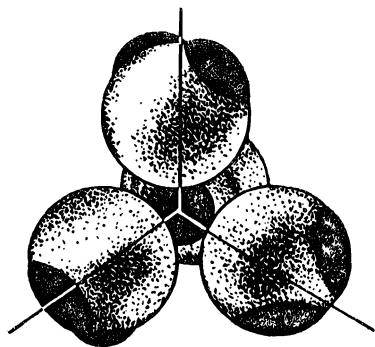
В настоящее время возникла необходимость в учебнике по курсу неорганической химии, предназначенном для студентов таких сельскохозяйственных специальностей, как агрохимия, почвоведение, защита растений, а также сельскохозяйственная биотехнология и аналитическая химия сельскохозяйственных объектов. Студентам-аграрникам, будущая деятельность которых тесно связана с применением химических знаний, нужна многосторонняя и одновременно специфическая информация. Данный учебник соответствует программе для специальности «Агрохимия и почвоведение», но может быть использован всеми студентами, обучающимися в сельскохозяйственных вузах.

Курс имеет нетрадиционную последовательность изложения материала: сначала рассматриваются непосредственно связанные с биологическими процессами темы «Скорость реакций» и «Химическое равновесие», а затем более абстрактные темы «Строение атома» и «Периодическая система». При изложении химии элементов особое внимание сосредоточено на химии биогенных элементов: водорода, натрия, калия, магния, кальция, бора, алюминия, углерода, кремния, азота, фосфора, кислорода, серы и хлора. В меньших объемах дана химия бериллия, фтора, ванадия, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, молибдена. Остальным элементам посвящены краткие обзоры, позволяющие отметить их химическую специфику и периодичность изменения свойств. Такой порядок позволяет сформировать у студентов профессиональный интерес к неорганической химии.

В начале каждой главы приведены ключевые вопросы, которые должны сориентировать студентов, помочь им выбрать наиболее важный материал. Каждая глава завершается разделом, представляющим профессиональные аспекты общей химии и химии элементов. Здесь находят отражение многочисленные связи неорганической химии с агрохимией, почвоведением и другими науками сельскохозяйственного цикла, с геохимией, биохимией, бионеорганической химией, экологией, токсикологией, естествознанием в целом. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы и упражнения.

Авторы выражают глубокую признательность профессорам С. И. Дракину, И. Д. Комиссарову и коллективу кафедры общей химии Тюменского сельскохозяйственного института за полезные замечания, сделанные ими при рецензировании рукописи, а также профессорам А. Д. Фокину, И. И. Грандбергу, доценту З. Е. Дейковой за ценные советы.

Авторы



Глава I

Роль химизации в развитии производительных сил сельского хозяйства

1.1. Химия: наука и технология

Земной шар с точки зрения химии — это гигантский химический комбинат, действующий с момента возникновения Земли, и живая клетка с этой точки зрения является химическим микрокомбинатом необычайной сложности. Наш мир — это преимущественно мир химических веществ и их превращений, т. е. большинство процессов окружающего нас мира химические.

Химия — наука, изучающая состав, строение, свойства и превращения простых и сложных веществ.

Химия относится к числу естественных наук. Особенность, выделяющая химию в естествознании, состоит в том, что она рассматривает вещество и процессы его превращения на уровне атомов, молекул. Химия ограничивается только теми превращениями, которые затрагивают так называемые валентные электроны атомов, свободных или входящих в соединения. Теоретические основы химии объединяют учение о строении атомов и молекул (квантовая химия) и законы их взаимодействия.

К настоящему времени химия в такой степени вошла в жизнь каждого человека, что нельзя назвать такую область деятельности, где не использовались бы химические процессы или вещества, полученные с их помощью.

Неорганическая химия — один из главных разделов химии, изучающий вещества и реакции неживого мира. Но выделение этого раздела условно, так как фундаментальные процессы жизни (процессы метаболизма) происходят с участием неорганических веществ (фотосинтез, дыхание, минеральное питание растений и т. п.). Химия как единая наука обладает специфическими методами исследования, применяемыми во всех ее разде-

лах. Вместе с тем в химии широко используются физические и математические методы.

Химия всегда была и остается наукой практической. На всем протяжении своего становления и развития она тесно связана с химической технологией.

Химическая технология — наука о методах и процессах химического изменения состава, внутреннего строения и свойств вещества с целью переработки природного минерального или органического сырья в химические продукты с нужными качествами.

На базе химической технологии существует химическая промышленность и родственные ей области народного хозяйства. Происходит все более широкое внедрение химической технологии во все сферы материального производства.

1.2. Химизация — ключ к росту производительности труда

Термин «химизация» введен в 1924 г. отечественным агрохимиком акад. Д. Н. Прянишниковым (по аналогии с понятием «механизация»).

Химизация народного хозяйства — это внедрение методов химической технологии и продуктов химической промышленности в народное хозяйство с целью его интенсификации и повышения эффективности.

Химизация любой отрасли народного хозяйства экономически обусловлена тем, что использование химических материалов и процессов приводит к уменьшению материальных и энергетических расходов, уменьшает капитальные затраты и снижает затраты человеческого труда. Все это в целом означает, что химизация производства приводит к резкому увеличению производительности труда.

В результате роста связей сельскохозяйственного производства с машиностроением, химической промышленностью, переработкой, транспортировкой и хранением сельскохозяйственной продукции сформировался агропромышленный комплекс страны, который включает:

1) отрасли, обеспечивающие его средствами производства: тракторное и сельскохозяйственное машиностроение, машиностроение для животноводства и кормопроизводства, машиностроение для легкой и пищевой промышленности, микробиологическую и комбикормовую промышленность, а также предприятия химической промышленности по производству минеральных удобрений и химических средств защиты растений;

2) непосредственное сельскохозяйственное производство: растениеводство и животноводство, производственно-техническое, агрохимическое, ирригационно-мелиоративное и ветеринарно-санитарное обслуживание сельского хозяйства;

3) отрасли, обеспечивающие заготовку, транспортировку, хранение и переработку сельскохозяйственного сырья в пищевую продукцию и предметы широкого потребления.

Отрасли народного хозяйства, входящие в агропромышленный комплекс, используют либо химическую технологию, либо химическую продукцию. Но помимо применения химической продукции и методов химической технологии существует и опосредованная химизация. Так, например, агропромышленный комплекс народного хозяйства потребляет большие количества металла, жидких горючих и смазочных материалов, электроэнергии и других средств. Но все эти материалы сами получены как результат применения химической технологии и переработки химических материалов — руд, нефти, каменного угля.

Таким образом, химизация является одним из главных направлений научно-технического прогресса, в целом именно потому, что она приводит к существенному росту производительности труда, что особенно отчетливо проявляется на примере химизации сельского хозяйства.

1.3. Химизация сельскохозяйственного производства

Химизация сельскохозяйственного производства — это использование химических средств и процессов для увеличения плодородия почв, повышения эффективности производства и увеличения производительности труда в сельском хозяйстве.

Однако внесение минеральных удобрений — это искусственное вмешательство в экологическую систему, нарушающее ее равновесие. Если такое вмешательство осуществляют с соблюдением норм, сроков и способов внесения удобрений, то агроэкосистемы откликаются высокими урожаями. Если же эти требования не соблюдаются, т. е. удобрения вносятся в избыточных количествах, слишком часто и неправильно, агроэкосистемы теряют плодородие и может наступить их полная деградация.

Инициатор химизации сельского хозяйства в масштабах страны академик Д. Н. Прянишников видел обе эти стороны химизации. Он говорил, что применение химических удобрений в сельскохозяйственном производстве равноценно освоению новых материков. Но он же предостерегал, что неправильное, неграмотное применение средств химизации означает химическую войну против самих себя.

Для осуществления химизации сельского хозяйства на современном уровне создана единая специализированная агрохимическая служба страны, предусмотрены важные мероприятия по укреплению материально-технической базы агрохимической службы.

В настоящее время химизация сельского хозяйства включает применение разнообразных химических продуктов и средств. Это минеральные удобрения и пестициды — химические средства защиты растений и животных от вредителей и болезней. Это химическая мелиорация — известкование кислых и гипсова-

ние засоленных почв. Это кормовые добавки в животноводстве и консерванты для сохранения продукции. Это применение полимерных пленок в технологии закрытого грунта и пластмасс в сельскохозяйственном машиностроении. Очень важными являются вопросы правильной организации применения всех химических средств, химический контроль состояния сельскохозяйственных угодий, санитарно-химический анализ сельскохозяйственной продукции.

В сельском хозяйстве широко используют минеральные удобрения.

Минеральные удобрения — соединения, содержащие необходимые для питания растений химические элементы, используемые для повышения плодородия почвы.

Промышленность выпускает азотные, фосфорные, калийные и комплексные удобрения, содержащие несколько питательных компонентов и микроудобрения (соединения бора, меди, цинка, никеля, молибдена, марганца и кобальта).

При разумном и правильном использовании минеральных удобрений повышается не только урожайность, но и улучшается качество сельскохозяйственной продукции. Например, при строгом соблюдении необходимого соотношения питательных компонентов удобрений и оптимальных сроков их внесения увеличивается содержание белка в зерне, улучшается его аминокислотный состав.

Широкое внедрение индустриальной технологии возделывания сельскохозяйственных культур немыслимо без использования пестицидов — средств защиты растений от вредителей и болезней и гербицидов — средств борьбы с сорной растительностью. Гербициды обладают избирательной способностью убивать те или иные сорные травы. Ежегодный экономический эффект от использования пестицидов составляет в нашей стране несколько миллиардов рублей.

Применение гербицидов на посевах пропашных культур сокращает или даже полностью устраняет ручной труд. Например, в хлопководстве десиканты, стимулирующие высыхание, и дефолианты, вызывающие опадение листьев растений, создали возможность полной механизации уборки хлопчатника. Но систематическое применение таких сильных средств химизации требует их точной дозировки. Нужны также специальные меры по предотвращению накопления в почвах, растениях и сельскохозяйственной продукции вредных для человека и животных веществ.

Широко осуществляется также химизация животноводства. Все большую роль в рационах кормления сельскохозяйственных животных играют кормовые добавки: фосфаты, карбамид, витамины, кормовой микробиологический белок, премиксы — смеси биологически активных веществ. Применение этих веществ позволяет добиваться более полного усвоения животными

ми растительных кормов, получать продукцию более высокого качества.

Для увеличения сроков хранения кормов в животноводстве используют химические консерванты.

Важное место в химизации сельскохозяйственного производства занимает химическая мелиорация.

Мелиорация открывает большие возможности для дальнейшего расширения и улучшения земельного фонда страны. Она обеспечивает, во-первых, использование земель, бывших ранее непригодными для выращивания сельскохозяйственных культур, и, во-вторых, повышает плодородие имеющихся угодий.

Важно, что химизация сельского хозяйства включает не только использование химических продуктов, но и внедрение химических процессов. Примером может служить применение медленно действующих и сложных удобрений, а также быстро разлагающихся под действием воды и света экологически безопасных пестицидов. В обоих случаях речь идет о простых химических процессах.

Более сложные процессы используют в промышленной и сельскохозяйственной биотехнологии. Промышленная биотехнология основана на биохимических процессах, происходящих в микроорганизмах, отдельных клетках или тканях. В результате получают кормовой белок, разнообразные гормоны, ферменты, витамины, аминокислоты, биоактивные и лекарственные вещества, многие органические вещества, биотехнологический синтез которых оказался экономически эффективным.

Возможности сельскохозяйственной биотехнологии необычайно разнообразны. С ее помощью ускоряют селекцию растений и животных, размножают растения с использованием меристемных тканей и клонирования, размножают ценных животных путем пересадки элитных эмбрионов, создают специальные технологии производства микробиологических средств защиты растений и многое другое.

1.4. «Химизация» биологии и сельскохозяйственных наук

Химизация биологии и сельскохозяйственных наук означает применение химических понятий, законов и методов исследования в этих отраслях знания.

Химизация сельскохозяйственных наук началась раньше, чем химизация биологии. Благодаря работам Ю. Либиха (1840) и его учеников и последователей А. А. Воскресенского, А. Н. Энгельгардта, Д. И. Менделеева, П. А. Костычева, К. А. Тимирязева, Д. Н. Прянишникова — возникают и развиваются агрохимия и химия почв.

С середины XIX в. формируется геохимия, большой вклад в развитие которой внесли академики В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман. Геохимия поставила на научную основу вопросы

о круговоротах веществ и об антропогенных деформациях круговоротов биосферы. Несколько позже возникает химия гидросферы и атмосферы. Используя их достижения, интенсивно развивается экология, в том числе химическая и сельскохозяйственная экологии.

Применение химии в биологии — очень масштабное явление в том смысле, что химия стала краеугольным камнем, который лежит в основе всех наук о жизни.

Первой пограничной между химией и биологией научной дисциплиной стала биохимия, сформировавшаяся как наука на рубеже XIX—XX вв. Изучая химическими методами вещества, входящие в состав клеток и организмов, биохимия стала родоначальницей новых химических дисциплин, например бионеорганической, биоаналитической, биоорганической химии, молекулярной биологии, энзимологии, генной инженерии и т. д. Этот комплекс химических наук о живом веществе образует научную основу промышленной и сельскохозяйственной биотехнологии, медицины и экологии.

Неорганическая химия является фундаментом этого комплекса.

Химизация сельского хозяйства и сельскохозяйственных наук приводит к тому, что специалисту, работающему в этой отрасли народного хозяйства, необходимо в совершенстве владеть знаниями не только в области биологии, но и химии, так как в непосредственной работе ему очень часто приходится сталкиваться с химическими понятиями и закономерностями. При изучении неорганической химии создается научная база для понимания и усвоения последующих дисциплин химического цикла — аналитической, органической, физической и коллоидной химии, биохимии, агрохимии и почвоведения. Без освоения неорганической химии невозможно также глубокое изучение биологических дисциплин, составляющих основу подготовки специалиста сельского хозяйства. Неорганическая химия составляет неотъемлемую часть и профессионального, и мировоззренческого багажа любого специалиста сельского хозяйства.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Почему высока производительность труда в производствах, основанных на химической технологии?
2. Перечислите известные вам химические процессы и вещества, используемые в быту. Как они влияют на образ жизни современного человека?
3. Какую пользу приносят минеральные удобрения и пестициды? При каких условиях они могут становиться экологически опасными веществами?

Глава 2

Основные понятия и законы стехиометрии

Глава содержит определения важнейших понятий и формулировки законов стехиометрии. Без их знания невозможны количественные химические расчеты.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Определения понятий: моль, молярная масса, химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента.

Формулировки и глубокое понимание законов стехиометрии.

Расчет химических эквивалентов и молярных масс эквивалентов для веществ, участвующих в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях.

2.1. Основные понятия стехиометрии

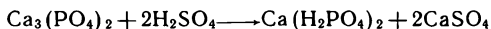
Стехиометрия — раздел химии, в котором изучаются соотношения между количествами реагентов, вступающих в химическую реакцию, и количествами продуктов, образующихся в результате реакции.

Установление количественных соотношений в стехиометрии производится на основе понятия **моль**. В Международной системе единиц (СИ) моль является единицей измерения количества вещества и относится к числу семи основных единиц этой системы (другие основные единицы СИ: метр — м, килограмм — кг, секунда — с, ампер — А, кельвин — К и кандела — кд).

Моль — количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и другие реальные частицы, а также условные частицы, называемые **эквивалентами** (см. «Закон эквивалентов»). Число атомов в 0,012 кг углерода равно $6,022 \cdot 10^{23}$. Такое же число молекул содержится в 1 моль любого другого вещества. Величина $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ относится к фундаментальным физическим постоянным и называется **постоянной Авогадро**. Массу вещества, взятого в количестве 1 моль, называют **молярной массой**. Она измеряется в г/моль или кг/моль и обозначается буквой M , например, молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

Стехиометрические коэффициенты — коэффициенты, стоящие перед формулами веществ в уравнениях реакции. Они определяют соотношения количеств исходных веществ (в моль) и продуктов реакции. Например, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции получения простого суперфосфата



свидетельствуют, что для получения 1 моль дигидрофосфата

кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ надо взять 1 моль фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и 2 моль серной кислоты H_2SO_4 .

Стехиометрические индексы — это числа, стоящие в химических формулах справа внизу при символах химических элементов. Стехиометрические индексы характеризуют количественное содержание химических элементов в соединениях. Например, индексы в формуле гидразина N_2H_4 показывают, что в молекуле гидразина на 2 атома азота приходится 4 атома водорода, а в 1 моль молекул гидразина на 2 моль атомов азота приходится 4 моль атомов водорода.

2.2. Законы стехиометрии

Основные законы стехиометрии были открыты в конце XVIII — начале XIX в. и послужили базой для превращения химии из описательной науки в науку, использующую математические методы.

Закон сохранения массы. Этот закон открыт и экспериментально обоснован М. В. Ломоносовым (1748), а затем французским химиком А. Лавуазье (1789).

Масса веществ до химической реакции равна массе веществ после реакции.

А. Эйнштейн в 1905 г. показал, что между массой и энергией существует взаимосвязь, которая выражается уравнением

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света в вакууме.

На основе этого уравнения был сформулирован более общий закон сохранения массы и энергии:

сумма массы вещества системы и массы, которая эквивалентна энергии, полученной или отданной той же системой, постоянна.

Закон сохранения массы и энергии в современной формулировке необходим при изучении ядерных реакций, которые сопровождаются огромными энергетическими эффектами. В обычных химических реакциях изменения массы вследствие энергетических эффектов неощутимо малы. Поэтому для химических реакций закон сохранения массы обладает достаточной точностью.

Закон кратных отношений. Этот закон был установлен Дж. Дальтоном в 1803 г.

Если два элемента образуют между собой более одного соединения, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Действие этого закона можно проиллюстрировать на примере оксидов азота (табл. 2.1).

Закон постоянства состава. Этот закон сформулировал в 1808 г. Ж. Пруст.

Каждое химическое соединение независимо от способа его получения состоит из одних и тех же элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные количества их атомов выражаются целыми числами.

Таблица 2.1. Отношения масс кислорода и азота в оксидах азота

Оксид азота	Масса кислорода, приходящаяся на 1 г азота	Отношение масс кислорода, приходящихся на 1 г азота, к 0,5714 (той же величине для N ₂ O)
N ₂ O	$(1 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 0,5714$	1
NO	$(1 \cdot 16):(1 \cdot 14) = 1,1428$	2
N ₂ O ₃	$(3 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 1,7143$	3
N ₂ O ₄	$(4 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 2,2857$	4
N ₂ O ₅	$(5 \cdot 16):(2 \cdot 14) = 2,8571$	5

Позднее, в связи с разработкой и внедрением методов, позволяющих более точно определять элементный состав соединений, установлена ограниченность действия законов Дальтона и Пруста. Показано, что они справедливы только для жидких и газообразных соединений с молекулярной структурой (например, SO₂, SO₃, NH₃, N₂H₄, CH₄, C₆H₆). Такие соединения в память Дж. Дальтона названы **дальтонидами**.

Наряду с дальтонидами существуют нестехиометрические соединения — бертоллиды. **Бертоллиды** — кристаллические фазы переменного состава, в которых отношения количеств разнородных атомов не могут быть точно выражены малыми целыми числами. Стехиометрические индексы в формулах бертоллидов могут быть нецелочисленными. Бертоллиды часто встречаются среди бинарных соединений (гидридов, оксидов, сульфидов, нитридов и т. п.) переходных металлов. Например, к бертоллидам относится оксид железа (II), состав которого может быть изображен формулой Fe_{1-x}O, где $x < 1$, т. е. в зависимости от условий можно получить оксиды железа состава Fe_{0,93}O или Fe_{0,89}O. В настоящее время установлено, что переменный химический состав характерен для ионных и металлических кристаллов. Из природных соединений бертоллидами являются, например, такие распространенные минералы, как полевые шпаты и шпиль-нели.

Закон эквивалентов. Прежде чем сформулировать закон эквивалентов, определим, что такое эквивалент*.

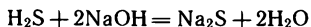
Эквивалент — это реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному катиону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-

* Определения понятий «эквивалент» и «фактор эквивалентности» приведены в соответствии с рекомендациями Комиссии по терминологии Научного совета АН СССР по аналитической химии.

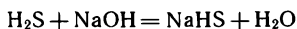
восстановительной реакции, называют фактором эквивалентности. Это безразмерная величина, обозначаемая $f_{\text{экв}}$. Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов данной реакции.

Например, в кислотно-основной реакции между сероводородом и гидроксидом натрия, взятом в избытке,



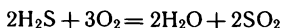
участвуют оба катиона водорода каждой молекулы сероводорода. В этом случае одному катиону H^+ эквивалентна условная частица $1/2$ молекулы H_2S , а $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/2$.

Если же сероводород и гидроксид натрия взяты в таких соотношениях, что в результате реакции образуется гидросульфид натрия



то в каждой молекуле сероводорода замещается только один катион водорода. В этом случае одному иону H^+ эквивалентна реальная частица — молекула H_2S и $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1$.

В окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода



степень окисления серы меняется с -2 до $+4$, молекула H_2S теряет шесть электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $1/6$ молекулы H_2S , $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/6$.

Из рассмотренных примеров следует:

1) эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Поэтому, рассчитывая эквивалент и фактор эквивалентности, нужно указывать, о какой реакции идет речь;

2) фактор эквивалентности может быть равен единице или быть меньше единицы.

Количество эквивалента измеряется в молях, как и любое количество вещества. Масса 1 моль эквивалента, т. е. молярная масса эквивалента, равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

Например, молярная масса эквивалента сероводорода в кислотно-основной реакции с избытком гидроксида натрия

$$M(1/2\text{H}_2\text{S}) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S});$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{S}) = 1/2 \cdot 34,06 = 17,03 \text{ г/моль},$$

а в реакции горения сероводорода

$$M(1/6\text{H}_2\text{S}) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S});$$

$$M(1/6\text{H}_2\text{S}) = 1/6 \cdot 34,06 = 5,68 \text{ г/моль}.$$

Используя определение молярной массы эквивалента, можно сформулировать закон эквивалентов.

Массы реагирующих веществ относятся между собой как молярные массы их эквивалентов.

Закон Авогадро. Этот закон был открыт в 1811 г. А. Авогадро.

В равных объемах различных газов при одинаковых температурах и давлении содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро следует, что:

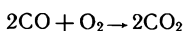
1) при нормальном давлении ($101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$) и температуре 0°C 1 моль любого газа занимает объем $22,4 \text{ л}$;

2) плотности двух газов при одних и тех же давлении и температуре прямо пропорциональны их молярным массам.

Закон простых объемных отношений. Этот закон был открыт в 1808 г. Ж. Л. Гей-Люссаком.

При постоянном давлении и температуре объемы реагирующих между собой газов, а также объемы газообразных продуктов реакции относятся как небольшие целые числа.

Например, в реакции



отношение объемов равно

$$v(\text{CO}) : v(\text{O}_2) : v(\text{CO}_2) = 2 : 1 : 2.$$

Законы стехиометрии взаимосвязаны с атомно-молекулярным учением и образуют основу химии как фундаментальной науки. Стехиометрические расчеты повседневно применяются химиками и специалистами родственных областей знания.

Контрольные вопросы и упражнения

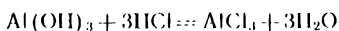
1. Вычислите молярные массы следующих веществ: гидроксида натрия, фосфата кальция, гидразина.

2. Чему равна молярная масса эквивалента серной кислоты в реакции получения простого суперфосфата, которая приведена в этой главе?

3. Вычислите молярную массу эквивалента H_2SO_4 в реакции



4. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Al}(\text{OH})_3$ для реакции



5. Проиллюстрируйте справедливость закона кратных отношений на следующих примерах: а) оксиды серы SO_2 и SO_3 ; б) оксиды углерода CO и CO_2 .

6. Вычислите массу 1 л кислорода при нормальных условиях.

Глава 3

Химическая кинетика

Химическая кинетика подробно изучается в курсе физической химии. В этой главе рассматриваются только те представления и понятия, без которых нельзя правильно понять главы «Химическое равновесие», «Энергетика химических реакций», а также многие свойства химических элементов и их соединений.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Понятие о скорости химической реакции. Истинная (мгновенная) скорость реакции. Основные факторы, влияющие на скорость реакции.

Химическая реакция как последовательность элементарных стадий. Закон действующих масс — основной закон химической кинетики для элементарной стадии. Константа скорости реакции.

Зависимость скорости химической реакции от температуры. Правило Вант Гоффа. Уравнение Аррениуса. Представление об энергии активации, энергетическом барьере и переходном активированном комплексе.

Катализ и ферменты.

Значение химической кинетики в химии, биологии и сельском хозяйстве.

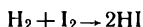
3.1. Скорость химической реакции и влияющие на нее факторы

Все химические реакции, подобно физическим, биологическим, геологическим и любым другим природным процессам, протекают во времени. Химическая кинетика изучает и очень быстрые, такие, как взрывы, и очень медленные реакции, такие, как геохимическое формирование земных пород. Это возможно потому, что все химические реакции подчиняются общим законам.

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.

Скорость химической реакции — это число молекул вещества-реагента, вступивших в реакцию за единицу времени, или число молекул вещества-продукта, образовавшихся за единицу времени в результате реакции.

Чтобы понять, что такое скорость химической реакции, рассмотрим газовую смесь, состоящую из равных объемов водорода и паров иода, помещенную при температуре 723,15 К (450 °С) и давлении 101,3 кПа в герметично закрытый сосуд. Пары иода окрашивают смесь в фиолетовый цвет. Наблюдая за этой смесью, можно заметить постепенное ослабление фиолетовой окраски, что свидетельствует о протекании реакции



Если изменение концентраций водорода, паров иода и иодоводорода в зависимости от времени, прошедшего с начала реакции, изобразить графически (рис. 3.1), то можно заметить, что в начале реакции концентрации веществ изменяются быстро, затем эти изменения замедляются и, наконец, прекращаются совсем*.

Обычно скорость гомогенной химической реакции характеризуют изменением концентрации вещества-реагента или вещества-продукта за единицу времени при постоянном объеме системы.

Для произвольного отрезка времени $\Delta t = t_2 - t_1$ (рис. 3.1) средние значения скоростей $\bar{v}$ будут выражаться:

по H_2 (одному из реагентов)

$$\bar{v}(\text{H}_2) = - \frac{c_2(\text{H}_2) - c_1(\text{H}_2)}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}, \quad (3.1)$$

где $c_1(\text{H}_2)$ и $c_2(\text{H}_2)$ — концентрации реагента в моменты времени t_1 и t_2 соответственно;

* Неполное превращение иода и водорода в иодоводород и установление постоянных концентраций всех компонентов реакционной смеси объясняются достижением химического равновесия, которое будет рассмотрено в гл. 4.

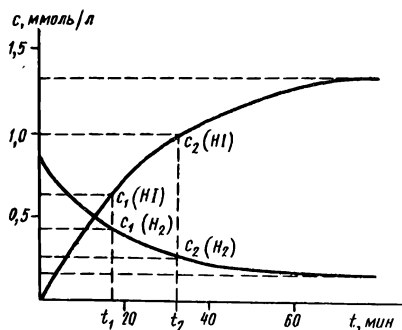


Рис. 3.1. Изменение концентраций реагентов $c(\text{H}_2)$ и продукта реакции $c(\text{HI})$ в зависимости от времени реакции t

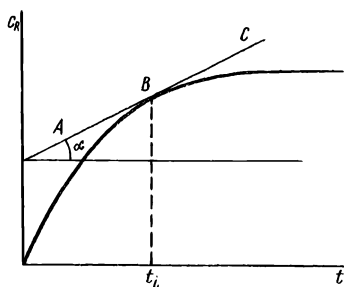


Рис. 3.2. Графическое определение мгновенной скорости реакции:

t_i — момент времени, для которого определяется мгновенная скорость реакции; B — точка на кривой зависимости концентрации продукта от времени реакции t ; AC — касательная к кривой в точке B

по HI (продукту)

$$\bar{v}(\text{HI}) = \frac{c_2(\text{HI}) - c_1(\text{HI})}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t}, \quad (3.2)$$

где $c_1(\text{HI})$ и $c_2(\text{HI})$ — концентрации продукта в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

Так как по мере протекания реакции концентрации реагентов убывают, т. е. $c_2(\text{H}_2)$ меньше, чем $c_1(\text{H}_2)$ (см. рис. 3.1), $\Delta c(\text{H}_2)$ — отрицательная величина, а Δt — величина всегда положительная, отношение $\Delta c(\text{H}_2)/\Delta t$ оказывается отрицательной величиной. Чтобы средняя скорость реакции по реагенту $\bar{v}(\text{H}_2)$ имела положительное значение, это отношение в уравнении (3.1) взято со знаком минус.

Среднее значение скорости зависит от того, каким выбран промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$: чем меньше Δt , тем меньше различие между средней скоростью и истинным (мгновенным) значением скорости в данный момент времени, интересующий исследователя. Мгновенное значение скорости может быть вычислено как предел, к которому стремится средняя скорость при $\Delta t \rightarrow 0$, т. е. как первая производная от концентрации по времени:

$$v(\text{H}_2) = -\frac{dc(\text{H}_2)}{dt} = \lim \left(-\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t} \right) \text{ при } \Delta t \rightarrow 0, \quad (3.3)$$

$$v(\text{HI}) = \frac{dc(\text{HI})}{dt} = \lim \left(\frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t} \right) \text{ при } \Delta t \rightarrow 0. \quad (3.4)$$

Графически истинная скорость (рис. 3.2) может быть определена как тангенс угла наклона α касательной к кривой при данном времени t_i .

Установим связь между скоростями реакции по реагентам и

продуктам. Для рассматриваемой реакции скорость можно измерить по двум реагентам и одному продукту: $v(\text{H}_2)$, $v(\text{I}_2)$, $v(\text{HI})$. Нетрудно понять, что скорость по водороду должна быть равна скорости по йоду. Это так, потому что на каждую вступающую в реакцию молекулу H_2 приходится одна молекула I_2 . Из одной молекулы H_2 и одной молекулы I_2 образуются две молекулы HI , поэтому:

$$v(\text{H}_2) = v(\text{I}_2) = \frac{1}{2} v(\text{HI}). \quad (3.5)$$

Таким образом, скорости химических реакций, измеренные по различным реагентам и продуктам, равны между собой, если их помножить на коэффициенты, обратные стехиометрическим.

Главные факторы, определяющие скорость реакций, — это природа реагентов, наличие катализаторов, концентрации реагентов, температура.

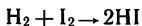
Очень важным фактором является химическая природа реагентов. Именно из-за химического разнообразия веществ одни реакции идут медленно, а другие — очень быстро. Зависимости скоростей от природы реагентов — это специальная, очень обширная область физической химии и химической физики. Они не могут быть рассмотрены в этом учебнике. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры и наличия катализатора рассматривается в последующих разделах этой главы.

3.2. Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции

В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит не непосредственно, а через ряд промежуточных стадий, которые называют элементарными стадиями.

Механизмом химической реакции называют полную последовательность всех ее элементарных стадий.

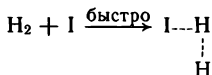
Например, уравнение реакции синтеза йодоводорода



отражает лишь стехиометрию реакции, но не ее механизм. Экспериментальными исследованиями доказано, что она протекает в три стадии. Из них первая — это быстрая стадия диссоциации молекулы йода на свободные атомы:

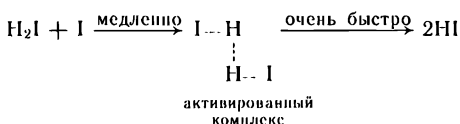


Вторая стадия — взаимодействие молекулы водорода с атомом йода — также является быстрой. На этой стадии образуется промежуточное соединение H_2I :



Наконец, третья, медленная стадия проходит с образованием переходного активированного комплекса. А к т и в и р о в а н н ы й к о м п л е к с — неустойчивое соединение нескольких частиц (молекул, атомов), которое возникает в какой-либо элементарной стадии в результате столкновения и взаимодействия этих частиц. Распад неустойчивого переходного комплекса приводит к образованию продуктов данной элементарной стадии (или исходных реагентов). Менее прочные, чем в обычных стабильных молекулах, химические связи в переходном комплексе обозначены пунктиром.

Третья стадия данной реакции проходит следующим образом:



Чаще всего в элементарной стадии принимают участие две частицы (молекулы, атомы, ионы, радикалы), возможны стадии, состоящие в превращении одной частицы (например, распад или переход из одной изомерной формы в другую). Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому элементарные стадии с участием трех частиц редки. Элементарные стадии с участием четырех и более частиц неизвестны. Число частиц, участвующих в элементарном химическом акте, называют *молекулярностью реакции*.

Для любой элементарной стадии, где реагентами являются произвольные вещества А и В и которая описывается химическим уравнением со стехиометрическими коэффициентами *a* и *b*,



справедлив *закон действующих масс*:

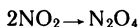
скорость элементарной стадии химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции для этой элементарной стадии

$$v = kc^a(\text{A})c^b(\text{B}). \quad (3.6)$$

Закон установлен в 1864—1867 гг. К. Гульдбергом и П. Вааге.

Коэффициент пропорциональности *k* в уравнении (3.6) называют *константой скорости*. Константа скорости равна скорости реакции, если концентрации всех реагирующих веществ равны единице, например 1 моль/л. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

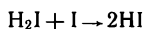
Возможны простые одностадийные реакции, механизм которых описывается их стехиометрическим уравнением. Для расчета скорости таких реакций можно использовать уравнение закона действующих масс, в которое входят стехиометрические коэффициенты реакции. Например, скорость одностадийной реакции



может быть рассчитана по уравнению

$$v = kc^2(\text{NO}_2). \quad (3.7)$$

Большинство химических реакций протекает в несколько элементарных стадий. Если одна из стадий протекает намного медленнее, чем другие, то она будет лимитирующей, определяющей скорость всей реакции в целом. В этом случае скорость суммарной реакции будет описываться уравнением закона действующих масс для лимитирующей стадии. Для реакции образования иодоводорода лимитирующей является медленная третья стадия



Для нее закон действующих масс записывается так:

$$v = kc(\text{H}_2\text{I})c(\text{I}). \quad (3.8)$$

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов называют кинетическим уравнением. Уравнения (3.7) и (3.8) — кинетические уравнения. Показатель степени, в которой концентрация вещества входит в кинетическое уравнение, называется порядком химической реакции по данному веществу. Например, уравнение (3.7) описывает реакцию второго порядка по NO_2 , а уравнение (3.8) описывает реакцию первого порядка по каждому из реагентов. Сумма показателей степеней, в которых концентрации всех реагентов входят в кинетическое уравнение, называется порядком реакции в целом. Например, уравнения (3.7) и (3.8) описывают реакции второго порядка.

Кинетические уравнения получают в результате экспериментального изучения реакций. Вследствие многостадийности большинства химических процессов порядок реакции часто не совпадает с ее молекулярностью и не соответствует стехиометрическим коэффициентам. Молекулярность и порядок совпадают только для простых по механизму реакций.

Использование закона действующих масс для расчета скоростей реакций со сложной стехиометрией без учета многостадийного механизма приводит, как правило, к ошибочным результатам.

3.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции с ростом температуры всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры достаточно точным является правило Вант-Гоффа:

повышение температуры на каждые 10° увеличивает скорость реакции в 2...4 раза:

$$\frac{v_{T+\Delta T}}{v_T} = \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (3.9)$$

где v_T и k_T — скорость и константа скорости реакции при температуре T ; $v_{T+\Delta T}$ и $k_{T+\Delta T}$ — скорость и константа скорости реакции

при температуре, превышающей T на ΔT ; γ — коэффициент, принимающий значения от 2 до 4.

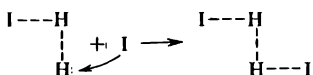
В широком интервале температур применимо уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.10)$$

где k — константа скорости реакции; e — основание натурального логарифма; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; A и E — постоянные.

Уравнение Аррениуса объясняет очень важное для кинетики противоречие, которое состоит в том, что если бы любое столкновение частиц приводило к их взаимодействию, то все газовые реакции происходили мгновенно. Число столкновений молекул в 1 см^3 за 1 с при нормальных условиях ($273,5 \text{ К}$; $101,3 \text{ кПа}$) равно примерно 10^{27} , т. е. в десять миллионов раз больше числа молекул, содержащихся в этом объеме газа ($\frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}}{22,4 \cdot 10^3 \text{ мл/моль}} = 2,69 \times 10^{19} \text{ молекул/мл}$). Реальные же газовые реакции протекают в $10^{10} \dots 10^{29}$ раз медленнее. Противоречие снимается теорией активных соударений, в которой множитель A отождествляется с числом геометрически «удачных» столкновений.

Что такое геометрически «удачные» столкновения можно представить, если рассмотреть еще раз третью стадию реакции синтеза иодоводорода. Удар свободного атома иода по атому водорода частицы H_2I , который не связан с атомом иода, геометрически «удачен» и сопровождается образованием переходного комплекса с тремя ослабленными и удлинненными связями:



Геометрически «неудачные» столкновения не приводят к образованию переходного комплекса $[\text{H}_2\text{I}_2]$. Такие «неудачные» столкновения, как удары свободного атома иода по атому иода промежуточной частицы H_2I , могут разрушить эти частицы, так как в них есть связь $\text{H} \cdots \text{I}$, придающая им неустойчивость. Но число геометрически «удачных» столкновений оказывается только на несколько порядков меньше, чем 10^{27} , и этого уменьшения скорости недостаточно для объяснения противоречия.

Полное объяснение таково: взаимодействие при геометрически «удачных» столкновениях происходит только в тех случаях, когда кинетическая энергия этих столкновений достаточно велика, т. е. столкновение «активно». Кинетическая энергия столкновения должна превышать так называемую энергию активации для того, чтобы столкнувшиеся молекулы могли образовать активированный переходный комплекс. Активированный переходный комплекс представляет собой соединение, в котором ослаблены и удлинены связи, разрываемые в ходе данной реакции. Ослаб-

ление и удлинение связей требует затраты энергии. Эти затраты покрываются за счет кинетической энергии столкновения молекул реагентов, которая превращается в потенциальную энергию растяжения связей в переходном комплексе. Ход реакций поэтому можно иллюстрировать энергетической диаграммой, которая обычно называется диаграммой преодоления энергетического барьера (рис. 3.3). Высота этого барьера E — это энергия

активации, а фактор $e^{-\frac{E}{RT}}$ — это доля столкновений, энергия которых при данной температуре превышает E .

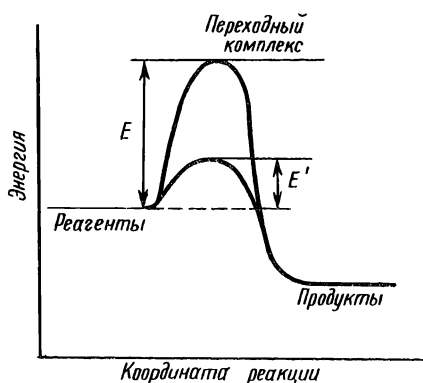


Рис. 3.3. Энергетическая схема протекания реакции с образованием активированного переходного комплекса:

E — энергия активации без катализатора, E' — энергия активации в присутствии катализатора

3.4. Катализ

Катализ играет огромную роль в химическом производстве. Более 80 % реакций в химической промышленности проводят с использованием катализаторов.

Катализ — это изменение скорости химических реакций под воздействием веществ, количество и природа которых после завершения реакции остаются такими же, как и до реакции.

Катализатор — это нерасходуемый реагент, увеличивающий скорость реакции. В отличие от катализаторов и ингибиторы — вещества, препятствующие протеканию реакции, они расходуются в ходе реакции.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. При гомогенном катализе катализатор вместе с реагентами образует раствор. Гетерогенный катализ происходит на поверхности раздела двух различных фаз.

Любые каталитические реакции обладают следующими общими для них особенностями:

1. Катализатор не оказывает влияния на глубину протекания реакции, т. е. на ее равновесие и константу равновесия (см. гл. 4). Он лишь ускоряет реакцию.

2. Катализаторы по своему действию селективны, т. е. избирательны. Они ускоряют только одну или две-три из большого числа возможных реакций. Например, из этилового спирта можно получить следующие продукты: уксусный альдегид, этилуксусный эфир, бутadiен, ацетон, ацетилен, но каждая из реакций превращения этилового спирта проходит только в присутствии «своего» специфического катализатора.

3. Ускоряющая роль катализатора объясняется образованием активированных переходных комплексов, в состав которых входит катализатор. Активированный комплекс, образованный с участием катализатора, имеет более низкую энергию активации, чем активированный комплекс, возникающий в отсутствие катализатора (см. рис. 3.3).

4. Скорость реакции в присутствии катализатора пропорциональна концентрации (гомогенный катализ) или поверхности (гетерогенный катализ) катализатора.

Неоценима роль биологических катализаторов — ферментов. Почти все биохимические реакции проходят в живой клетке с их участием. В природе известно более 2000 ферментов, которые почти одинаковы для растительных и животных клеток, для высших и простейших организмов. Ферменты отличаются от других катализаторов особенно большой ускоряющей способностью, селективностью и весьма сложным молекулярным строением.

Фермент обычно представляет собой клубок из больших белковых цепей — глобулу. В глобуле располагается активный центр, который часто содержит катион металла или водорода. Подошедшая из раствора к глобуле фермента молекула субстрата связывается и ориентируется ферментом так, чтобы активный центр мог осуществить превращение субстрата. Соответствие между формами и размерами молекулы субстрата и активного центра является очень точным, как у ключа и замка. Ферменты осуществляют химическое превращение субстратов в несколько стадий с небольшими энергиями активации. Благодаря этому они повышают скорости катализуемых реакций в $10^8 \dots 10^{20}$ раз.

Ускоряющее действие ферментов становится наибольшим при определенных температурах, превышение которых снижает скорость биохимических реакций. При высоких температурах перестают действовать белковые цепи глобул. Будучи пассивными, т. е. способными осуществлять свои функции только при строго соблюдаемых условиях, при высоких температурах они изменяют свою структуру, «свертываются», как свертывается белок альбумин куриного яйца при температуре около 100°C . Таким образом, температурные зависимости скоростей ферментативных реакций не являются опровержением уравнения Аррениуса и связанных с ним представлений.

3.5. Значение химической кинетики

Использование законов химической кинетики позволяет управлять скоростями реакций и повышать производительность химических аппаратов. Например, каталитические процессы составляют основу производства азотных удобрений, топлива для двигателей внутреннего сгорания, пестицидов, огромного числа других химических продуктов сельскохозяйственного и иного назначения.

Химическая кинетика объясняет механизмы огромного множества химических реакций, происходящих в живой клетке. Без согласования скоростей различных биохимических реакций невозможна нормальная жизнедеятельность любой клетки. Эти скорости контролируются ферментами. Поэтому методы генной инженерии и молекулярной биологии — это прежде всего методы управления скоростями биохимических реакций.

Некоторые кинетические закономерности проявляются в сельском хозяйстве. Например, ускорение роста растений с повышением температуры связано с тем, что с увеличением температуры возрастают скорости почти всех реакций. Разные культуры быстро развиваются при неодинаковых оптимальных температурах. В этом проявляется «настроенность» ферментативных систем растений на определенные температуры. Сельскохозяйственные продукты хранят при пониженных температурах, так как охлаждение замедляет реакции разложения органических веществ. Многие вещества, применяемые для протравливания семян или для консервирования, резко снижает жизнедеятельность микроорганизмов или совсем убивают их, выводя из строя их ферменты. Точно так же, вводя ингибиторы, можно воспрепятствовать действию микроорганизмов почвы, превращающих азотные удобрения в газообразный азот.

Контрольные вопросы и упражнения

1. При измерении концентрации иодоводорода в реакционной смеси получены следующие результаты:

Время от начала реакции, с	0	10	20	30	40	50
Концентрация иодоводорода, моль/л	0	0,2	0,35	0,45	0,53	0,58

Вычислите средние скорости реакции за каждый отрезок времени в 10 с. Сравните их со средней скоростью реакции за 50 с. Как меняется информативная ценность средней скорости при уменьшении Δt ? В каких единицах измеряется скорость реакции?

2. Составьте кинетические уравнения для первой и второй стадий реакции синтеза иодоводорода. Определите порядок этих реакций по каждому из реагентов и порядки реакций в целом.

3. Изменится ли значение константы скорости реакции: а) при изменении концентрации реагентов; б) при изменении температуры; в) при замене одного катализатора другим?

4. Во сколько раз увеличится скорость фиксации молекулярного азота микроорганизмами *Azotobacter*, осуществляемой в результате действия фермента нитрогеназы, при повышении температуры от 22 до 30 °С, если температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 2$?

5. Используя ваши знания по химической кинетике, предложите наилучшие условия для хранения сельскохозяйственной продукции.

6. Почему пищевые продукты хранят в холодильниках при температурах, близких к 0 °С (273,15 К)?

7. Почему периоды активной вегетации растений совпадают с периодами повышенных температур?

Глава 4

Химическое равновесие

Системы*, в которых протекают химические реакции, могут достигать специфического конечного состояния — химического равновесия. Химическое равновесие имеет динамический характер и зависит от условий, в которых проводится реакция. Изменение условий проведения реакции вызывает сдвиг химического равновесия. В гл. 6—9 и 13 рассматриваются химические равновесия, возникающие в растворах электролитов, окислительно-восстановительных системах и реакциях комплексообразования. Причина этого в ключевом значении равновесия для всех типов химических превращений.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Химическое равновесие как конечный результат самопроизвольного протекания обратимой реакции. Динамический характер химического равновесия: равновесие как следствие равенства скоростей прямой и обратной реакций. Признаки истинного равновесия.

Закон действующих масс. Взаимосвязь равновесных концентраций.

Принцип Ле Шателье как следствие динамической природы химического равновесия.

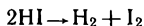
Роль химических равновесий в природе. Представления о квазиравновесии и псевдоравновесии (метастабильное состояние).

4.1. Основные понятия и признаки химического равновесия

Для уяснения смысла понятия «химическое равновесие» поставим два эксперимента.

Эксперимент 1. Поместим, как и в разделе 3.1, в герметично закрытый сосуд равные объемы газообразного водорода и паров иода при температуре 723,15 К (450 °С) и давлении 101,3 кПа. По истечении некоторого времени взаимодействие H_2 и I_2 как будто прекратится, так как концентрации этих двух веществ установятся на уровне 0,184 ммоль/л, а концентрация HI станет равной 1,31 ммоль/л (см. рис. 3.1).

Эксперимент 2. Исходная система состоит только из иодоводорода при тех же, что и в первом эксперименте, температуре и давлении. В этом случае происходит реакция, обратная той, что происходила в первом эксперименте:



По истечении определенного времени и в этом эксперименте прекратится изменение концентраций всех трех веществ и установятся те же концентрации, что и в первом эксперименте (рис. 4.1).

В обоих экспериментах в смеси газов установилось химическое равновесие, внешние (макроскопические) прояв-

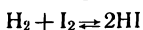
* Система — это материальный объект, обособленный от окружающей среды физическими или воображаемыми границами.

ления которого заключаются в том, что концентрации веществ, образующих данную химическую систему, перестают меняться и остаются постоянными во времени, если не изменяются внешние условия.

Установление постоянных концентраций является одним из важнейших, но недостаточным признаком истинного химического равновесия. Концентрации компонентов не изменяются во времени не только при установлении истинного химического

равновесия, но и в метастабильном состоянии (кажущееся равновесие), а также при стационарном состоянии. Метастабильное состояние обусловлено существованием высоких энергетических барьеров, для преодоления которых внутри системы не хватает энергии (подробнее см. раздел 4.3). Стационарное состояние поддерживается в открытой системе* в результате поступления в нее из окружающей среды потоков вещества и энергии. Чтобы сформулировать признаки, отличающие истинное химическое равновесие, рассмотрим, как возникает состояние истинного химического равновесия, и определим его важнейшую количественную характеристику — константу равновесия.

Химическое равновесие может устанавливаться только в тех системах, где происходят обратимые реакции. Реакция является обратимой, если в системе одновременно с взаимодействием реагентов, приводящим к образованию продуктов (прямая реакция), происходит превращение продуктов обратно в реагенты (обратная реакция). Например, в эксперименте 1 прямой реакцией является превращение водорода и иода в иодоводород, но как только появляются первые молекулы HI, начинает протекать обратная реакция — разложение иодоводорода. При записи уравнений обратимых химических реакций вместо знаков равенства или стрелки используют знак $\rightleftharpoons$. Например, обратимую реакцию, протекающую в смеси водорода, иода и иодоводорода, можно изобразить уравнением



Следует отметить, что *установление равновесия, т. е. стабилизация концентраций, не означает действительного прекращения*

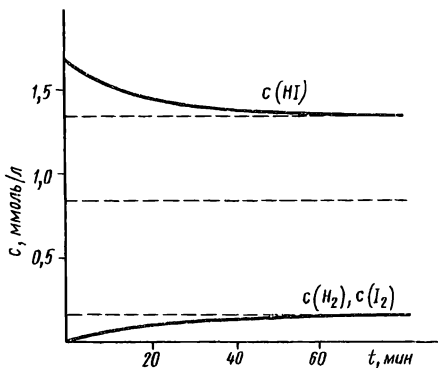


Рис. 4.1. Установление равновесия в системе, состоящей из чистого иодоводорода

* Система называется закрытой, если она обменивается со своим окружением энергией, но ее границы непроницаемы для вещества. (В экспериментах 1 и 2 рассматриваются закрытые системы.) Открытые системы обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом.

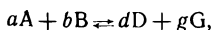
протекания реакций. В рассмотренных экспериментах концентрации водорода и иода остаются в состоянии равновесия постоянными не потому, что молекулы H_2 и I_2 перестают реагировать друг с другом, образуя HI , а потому, что число молекул H_2 и I_2 , расходующихся за какой-то промежуток времени, точно равно числу молекул H_2 и I_2 , появляющихся в реакционной смеси в результате разложения иодоводорода. Концентрация иодоводорода, в свою очередь, не меняется не потому, что прекращается образование и разложение молекул HI , а потому, что в единицу времени разлагается и образуется равное число этих молекул. Из сказанного можно сделать вывод, что *истинное химическое равновесие имеет динамический характер*, и дать определение химического равновесия:

истинным химическим равновесием называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Неизменные при данных температуре и давлении концентрации компонентов системы, в которой установилось равновесие, называют равновесными. Обычно равновесные концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки. Связь между равновесными концентрациями всех реагентов и продуктов реакции выражает закон действующих масс:

отношение произведений концентраций продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций реагентов, также взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной.

Эта постоянная называется константой равновесия. Для обратимой химической реакции, которую в общем виде можно изобразить уравнением

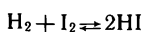


закон действующих масс можно математически описать следующим образом:

$$K = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b}, \quad (4.1)$$

где K — константа равновесия; $[D]$, $[G]$ — равновесные концентрации продуктов реакции; d , g — их стехиометрические коэффициенты; $[A]$, $[B]$ — равновесные концентрации реагентов; a , b — их стехиометрические коэффициенты.

Например, для обратимой реакции



при условиях, указанных в эксперименте 1,

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1,31 \cdot 10^{-3})^2}{(1,84 \cdot 10^{-4})(1,84 \cdot 10^{-4})} = 50,7.$$

Из уравнения (4.1) видно, что константа равновесия тем

больше, чем полнее происходит превращение исходных реагентов в продукты реакции.

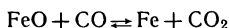
Содержание газов часто характеризуют парциальными давлениями.

П а р ц и а л ь н о е д а в л е н и е — это давление, которое рассматриваемый газ производил бы на стенки сосуда, если бы он один занимал весь его объем.

Константы равновесия для реакции с участием газообразных веществ можно рассчитывать как через молярные концентрации газов, так и через парциальные давления. Константы равновесия, рассчитанные через молярные концентрации K_c и через парциальные давления K_p , могут различаться.

Равновесные концентрации всех компонентов системы присутствуют в выражении для константы равновесия только в том случае, если равновесная система является гомогенной (например, состоит только из газов). Если же речь идет о гетерогенной системе, компонентами которой являются газообразные и твердые или газообразные и жидкие вещества, то концентрации твердых и жидких веществ в уравнение для расчета K не входят.

Например, константа равновесия для системы



равна отношению парциальных давлений газообразных оксидов углерода (II) и (IV):

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})}.$$

Проиллюстрировать динамический характер химического равновесия можно на следующем примере. Пусть одностадийная обратимая реакция описывается уравнением



Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции

$$\vec{v} = \vec{k}c^2(\text{A}), \quad (4.2)$$

а скорость обратной реакции

$$\vec{v} = \vec{k}c(\text{B}), \quad (4.3)$$

где $\vec{k}$ и $\vec{k}$ — константы скорости прямой и обратной реакций.

Если исходная система состоит только из вещества А, то скорость прямой реакции в начальный момент максимальна, а по мере превращения вещества А в вещество В уменьшается (рис. 4.2). Наоборот, скорость обратной реакции в начальный момент равняется нулю, так как исходная смесь не содержит вещества В. При возрастании концентрации вещества В в соответствии с уравнением (4.3) растет и скорость обратной реакции. Обе скорости изменяются до тех пор, пока не станут равными, т. е. до наступления равновесия. В состоянии равновесия

$$\vec{v} = \vec{v} \quad (4.4)$$

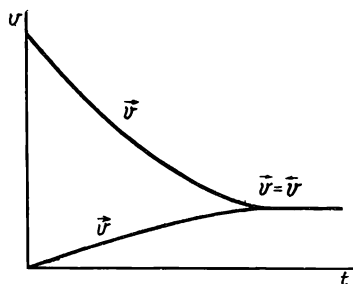


Рис. 4.2. Выравнивание скоростей прямой и обратной реакции при установлении химического равновесия

или, что то же самое,

$$\bar{k}[A]^2 = \bar{k}[B]. \quad (4.5)$$

Так как речь идет о состоянии равновесия, вместо $c(A)$ и $c(B)$ концентрации обозначены через $[A]$ и $[B]$.

После перенесения констант скорости в одну часть уравнения, а концентраций в другую, получаем

$$\frac{\bar{k}}{k} = \frac{[B]}{[A]^2}. \quad (4.6)$$

Уравнение (4.6) является частным случаем уравнения (4.1). Из него следует, что константу равновесия можно рассчитывать как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \bar{k}/k. \quad (4.7)$$

Следует отметить, что приведенный вывод уравнений (4.6) и (4.7) корректен только для реакций, стехиометрия которых отражает их механизм.

Эксперименты, проведенные для очень большого числа разнообразных обратимых реакций, позволили установить общие признаки истинного химического равновесия.

1. При отсутствии внешних воздействий установившиеся равновесные концентрации не изменяются сколь угодно долго.

2. Значение константы равновесия не зависит от того, подходит система к равновесию со стороны реагентов или со стороны продуктов. Этот признак хорошо демонстрируют эксперименты 1 и 2. Если провести при тех же температуре и давлении любое число экспериментов с самыми разнообразными начальными концентрациями водорода, паров иода и иодоводорода, в каждом случае будут устанавливаться не изменяющиеся со временем равновесные концентрации всех трех веществ. Эти концентрации будут отличаться от тех, что устанавливались в экспериментах 1 и 2, но вычисленная на основании новых экспериментов константа равновесия будет оставаться постоянной. Более того, если готовить смеси H_2 , I_2 и HI при произвольных температуре и давлении, а затем приводить их к $T=723,15\text{ К}$ и $p=101,3\text{ кПа}$, то через некоторое время в этих смесях установятся концентрации, соответствующие K , равной 50,7.

3. Система следует за внешними воздействиями; если внешнее воздействие снимается, система возвращается в исходное состояние. Этот признак можно продемонстрировать на таком эксперименте: для смеси трех газов (H_2 , I_2 и HI) при 723,15 К и 101,3 кПа константа равновесия $K=50,7$. Если эту смесь нагреть до более высокой температуры, то константа равновесия уменьшится, но при охлаждении до исходной температуры она вновь станет равной 50,7.

4.2. Смещение химического равновесия.

Принцип Ле Шателье

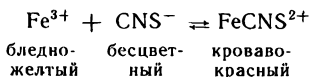
Важнейшие из условий, при которых химическая реакция протекает самопроизвольно или в которых ее проводят, — это

концентрации реагентов и продуктов, температура и давление. Изменение любого из этих условий приводит к нарушению равенства скоростей прямой и обратной реакций, вследствие чего меняются концентрации компонентов системы. В результате через какой-то промежуток времени устанавливается другое состояние равновесия, которое будет характеризоваться новыми равновесными концентрациями. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется **смещением** или **сдвигом равновесия**. При смещении равновесия, вызванном изменением концентраций и давления, константа равновесия остается постоянной; при изменении температуры константа равновесия меняется. Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий описывает **принцип Ле Шателье**:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Рассмотрим влияние изменений концентраций, давления и температуры.

Изменение концентраций. В результате обратимой реакции между катионами железа (III) и тиоцианат-ионами, протекающей в водном растворе, устанавливается равновесие:



$$K = \frac{[\text{FeCNS}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CNS}^-]}$$

Если к раствору, в котором установились равновесные концентрации Fe^{3+} , CNS^- и FeCNS^{2+} , добавить раствор соли железа (III), например $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, то интенсивность кроваво-красной окраски раствора сразу увеличится. Это говорит о повышении концентрации катионов FeCNS^{2+} , т. е. о сдвиге равновесия вправо. Так реагирует система на внешнее воздействие. Соответствует ли это принципу Ле Шателье? Да. Внешнее воздействие заключалось в увеличении концентрации одного из реагентов. В результате образования добавочного числа катионов FeCNS^{2+} эффект этого воздействия ослаблен, так как часть прибавленных катионов Fe^{3+} израсходована.

Константа равновесия при добавлении Fe^{3+} осталась неизменной, хотя равновесные концентрации всех компонентов изменились: $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{FeCNS}^{2+}]$ увеличились, а $[\text{CNS}^-]$ уменьшилась.

Но для обратимых реакций понятия реагентов и продуктов относительны и взаимозаменяемы. Поэтому если добавить ион FeCNS^{2+} , то равновесие совершенно аналогичным образом сместится в сторону увеличения $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{CNS}^-]$.

Итак, *при увеличении концентрации хотя бы одного из реагентов равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, а при добавлении продуктов — в сторону реагентов.*

Изменение давления. Изменение этого параметра вызывает смещение равновесия только в реакциях с участием газообразных веществ и притом лишь в таких, где суммы стехиометрических коэффициентов в левой и правой частях уравнения реакции не равны.

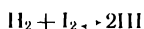
Известно, что давление газа на стенки сосуда обусловлено ударами движущихся молекул этого газа по стенкам. Чем больше молекул в сосуде, тем больше ударов, тем, следовательно, выше давление. Если внешнее воздействие состоит в увеличении давления, т. е. сжатии газа, то содержание молекул в единице объема возрастает. Для ослабления эффекта внешнего воздействия содержание молекул должно уменьшиться. Поэтому при повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул. Например, в равновесной системе



бурый бесцветный

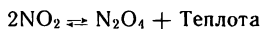
прямая реакция (димеризация NO_2) сопровождается уменьшением числа молекул, поэтому при повышении давления равновесие смещается вправо, в чем можно наглядно убедиться по ослаблению бурой окраски газовой смеси.

В равновесной системе



при изменении давления равновесие не смещается, так как в левой и правой частях уравнения реакции суммы стехиометрических коэффициентов равны 2, и общее число молекул при изменении давления остается постоянным.

Изменение температуры. Константа равновесия с ростом температуры может и уменьшаться, и увеличиваться. Направление этого изменения определяется тепловым эффектом реакции. Принцип Ле Шателье так описывает влияние температуры на равновесие: *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение — экзотермической реакции**. Чтобы не ошибаться при определении направления смещения равновесия в результате изменения температуры, удобно рассматривать теплоту как один из продуктов реакции. Например, в равновесной системе



бурый бесцветный

Прямая реакция является экзотермической, т. е. идет с выделением теплоты. Если происходит повышение температуры, т. е. в систему вводится дополнительное количество теплоты, то ослабление эффекта этого воздействия возможно в результате смеще-

* Эндотермические реакции сопровождаются поглощением теплоты, а экзотермические — выделением теплоты.

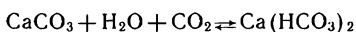
ния равновесия влево, в сторону эндотермической реакции, которая сопровождается расходом теплоты. Итак, при нагревании концентрация NO_2 в рассматриваемой системе увеличивается (что можно установить по усилению интенсивности окраски), а концентрация N_2O_4 уменьшается.

4.3. Значение химических равновесий в природе

Отличия химических равновесий в живой и неживой природе. Любая химическая реакция в неживой и живой природе может самопроизвольно протекать только в направлении, позволяющем достичь равновесия. После достижения состояния равновесия химическое превращение исходных реагентов в продукты прекращается. Обратное превращение продуктов в исходные реагенты возможно только за счет подвода энергии к реакционной системе извне.

В неживой природе такой подвод энергии почти не встречается, и потому в неживой природе идут только самопроизвольные химические реакции, протекающие до состояния химического равновесия. Напротив, в живых организмах чрезвычайно распространен подвод энергии для осуществления обратных реакций, т. е. превращения продуктов самопроизвольных реакций в реагенты. По этой причине число неорганических соединений, являющихся естественными продуктами развития литосферы, атмосферы и гидросферы, значительно уступает числу природных органических веществ.

Особые случаи равновесия в природе. На поверхности малорастворимых, но постоянно контактирующих с водой минералов протекают реакции, которые являются причиной их эрозии, т. е. разрушения под воздействием воды, углекислого газа, кислорода. Типичным примером реакций эрозии пород является растворение карбонатов:



Подобные реакции происходят медленно, но грунтовые воды имеют продолжительный контакт с минералами типа известняка CaCO_3 . В результате такие реакции протекают или до достижения состояния истинного равновесия, или так называемого квазиравновесия, когда равновесие почти достигается (частица «квази» здесь имеет смысл «почти», «близко»). Ряд таких реакций рассматривается в химии элементов.

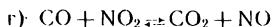
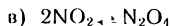
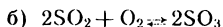
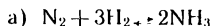
Надо отметить, что квазиравновесный характер природных процессов, подобных превращению твердого CaCO_3 в раствор $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, часто связан с принципом Ле Шателье. Поступающий в виде атмосферных осадков раствор CO_2 в воде замещает раствор, находившийся в контакте с CaCO_3 . Иными словами, реагент поступает из окружающей среды, а продукт $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ выводится из реагирующей системы. В соответствии с принципом Ле Шателье это вызывает сдвиг равновесия в сторону прямой реакции.

В природе существуют также псевдоравновесия (частица «псевдо» означает «ложный», «мнимый») или метастабильные состояния. Псевдоравновесия проявляются в том, что реакции с большими константами равновесия при определенных условиях не идут из-за высоких энергий активации. Например, сухая древесина (целлюлоза), торф, залежи каменного угля, нефть могут гореть, но в обычных условиях не воспламеняются, так как для начала реакции горения нужно затратить большую энергию активации. Когда же в результате нарушения псевдоравновесия загораются леса, торфяные или каменноугольные залежи, нефтяные или газовые месторождения, то такие пожары носят характер стихийного бедствия.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Сравните формулировки закона действующих масс для химического равновесия и для скорости химической реакции.

2. Составьте выражения для констант равновесия следующих реакций:

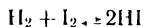


В каких единицах измеряется константа равновесия K для каждой из приведенных систем, если концентрации всех веществ измерены в моль/л? Чем определяется единица измерения константы равновесия? Для каких реакций константа равновесия безразмерная величина?

3. Для какой из химических равновесных систем, приведенных в вопросе 2, константу равновесия можно вычислить, пользуясь выражением, стоящим в правой части уравнения (4.6)? Каким условиям должна соответствовать эта система, чтобы для нее был корректным вывод уравнения (4.6) на основании уравнений (4.2) и (4.3)?

4. В каком направлении сместится равновесие в каждой из систем, приведенных в вопросе 2, при повышении давления?

5. Для системы



константа равновесия при 357 °C равна 66,9, а при 448 °C уменьшается до 54,5. Какая из реакций (прямая или обратная) является экзотермической?

6. Над трубами заводов, производящих минеральные азотные удобрения, иногда наблюдается выделение красно-бурого дыма, содержащего оксиды азота. Такой дым химики называют «лисий хвост». Когда интенсивность окраски «лисий хвост» больше: летом или зимой?

Глава 5

Энергетика химических реакций

Энергетика химических реакций (химическая термодинамика) вместе с учением о строении вещества образует теоретическую основу всей современной химии. Этот раздел химии позволяет определять направление и полноту протекания произвольной химической реакции или энергетические расходы, необходимые

для осуществления реакции, которая самопроизвольно идти не может.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Состояние вещества; температура и давление как параметры, определяющие состояние вещества.

Энтальпия как функция состояния вещества, как мера запасенной веществе энергии. Электронная, колебательная, вращательная и поступательная составляющие энтальпии. Связь энтальпии и теплоемкости. Энтальпия и тепловой эффект реакции. Вычисление энтальпии реакции с помощью энтальпий образования продуктов и реагентов реакции. Закон Гесса.

Свободная энергия Гиббса как функция состояния вещества. ΔG реакции как причина протекания самопроизвольных реакций. Связь ΔG реакции с константой равновесия реакции. Вычисление ΔG реакции по свободным энергиям образования продуктов и реагентов реакции. Закон сохранения энергии в химии.

Энтропия. Вероятность макросостояния как число микросостояний при заданной энтальпии. Энтропия как мера вероятности макросостояния. Вычисление энтропии реакции по энтропиям продуктов и реагентов реакции. Второй закон термодинамики как критерий направления химической реакции. Энтальпийный и энтропийный вклады в свободную энергию реакции. Их относительная роль.

Применение и значение энергетики химических реакций. Предсказание направления реакций и констант равновесия. Возможности точного расчета и приближенных оценок $\Delta G_{\text{реакции}}$. Энергетика биосинтеза и синтеза неустойчивых соединений.

5.1. Состояния веществ и энтальпия

Закон действующих масс характеризует химическое равновесие единственной величиной — константой равновесия K . Если известно значение константы равновесия, то по заданным начальным концентрациям реагентов можно вычислить равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции. Значение K определяется энергетическими явлениями, всегда сопровождаемыми реакцией. Эти явления имеют несколько взаимосвязанных характеристик, которые задают состоянием каждого из веществ, принимающих участие в реакции.

В любой обратимой системе после достижения состояния истинного равновесия устанавливаются постоянные концентрации реагентов и продуктов реакции. Система перестает поглощать и выделять теплоту. Но молекулы реагентов и продуктов реакции, находясь в непрерывном движении, и после этого продолжают сталкиваться и обмениваться энергией. При сильных столкновениях они приобретают возможность химического превращения и тем самым поддерживают динамический характер равновесия. Непрерывный энергетический обмен и химические превращения молекул не отражаются на равновесных концентрациях реагентов и продуктов. Если при заданных давлении p и температуре T изменить объем, в котором протекает реакция, пропорционально изменив при этом количества веществ всех реагентов и продуктов, то все концентрации останутся неизменными и константа равновесия также не изменится, так как она

определяется равновесными концентрациями, а не количествами веществ. Иными словами, каждое из веществ при данных давлении p и температуре T сохраняет свое состояние, обладая определенным запасом энергии в расчете на 1 моль вещества. Этот средний запас энергии в расчете на 1 моль каждого вещества суммируется из очень различных энергий отдельных молекул. Каждая из молекул имеет в любой данный момент свои поступательные, вращательные и колебательные движения и значительный запас потенциальной энергии электронов, который проявляется при превращении одних химических связей в другие. Непрерывный обмен энергией и непрекращающиеся взаимные превращения веществ позволяют говорить только о среднем запасе энергии каждого вещества, состоящего из огромного числа молекул.

Запас энергии любого химического вещества в расчете на 1 моль возрастает с увеличением температуры и давления. Давление на поверхности Земли составляет ~ 101 кПа. Создание и высоких, и низких давлений связано с большими затратами энергии, поэтому химические процессы в живой клетке и в обычной лабораторной практике осуществляются при $p \approx 101$ кПа. Изменение температуры, напротив, типично и для природных процессов и для химической промышленности. Тепловая энергия доступна, поэтому температура — это тот главный переменный параметр, который используют для изменения состояния вещества, имея в виду как его фазовое состояние, так и запас энергии.

Например, если внешнее давление равно 101,3 кПа, при $t < 0^\circ\text{C}$ вода находится в твердом фазовом состоянии льда, при $t > 100^\circ\text{C}$ — в газообразном фазовом состоянии, а между 0 и 100°C — в виде жидкой воды. При том же постоянном давлении в интервале $-273,15\dots 0^\circ\text{C}$ разным температурам соответствуют разные энергетические состояния льда: с повышением температуры становятся все более сильными колебания молекул в кристаллической решетке льда и колебания двух атомов Н относительно атома О в каждой молекуле (рис. 5.1). Плавление льда разрушает его кристаллическую решетку, в жидкой воде ее молекулы начинают вращаться и приобретают способность перемещаться. Увеличение температуры от 0 до 100°C увеличивает запас энергии колебаний, вращения и перемещения молекул воды. При 100°C вода испаряется и превращается в газ, в котором каждая молекула H_2O обладает свободным вращением и тремя степенями свободы поступательного движения (рис. 5.1). Дальнейшее нагревание увеличивает интенсивность поступательного движения, вращения и колебания молекул. Запас энергии на 1 моль продолжает увеличиваться с ростом температуры. Однако вклад потенциальной энергии электронов при всех фазовых превращениях воды и нагревании до температуры ниже $\sim 2000^\circ\text{C}$ остается неизменным.

Запас энергии данного вещества при заданных давлении p и температуре T называется энтальпией и обозначается $H(p, T)$.

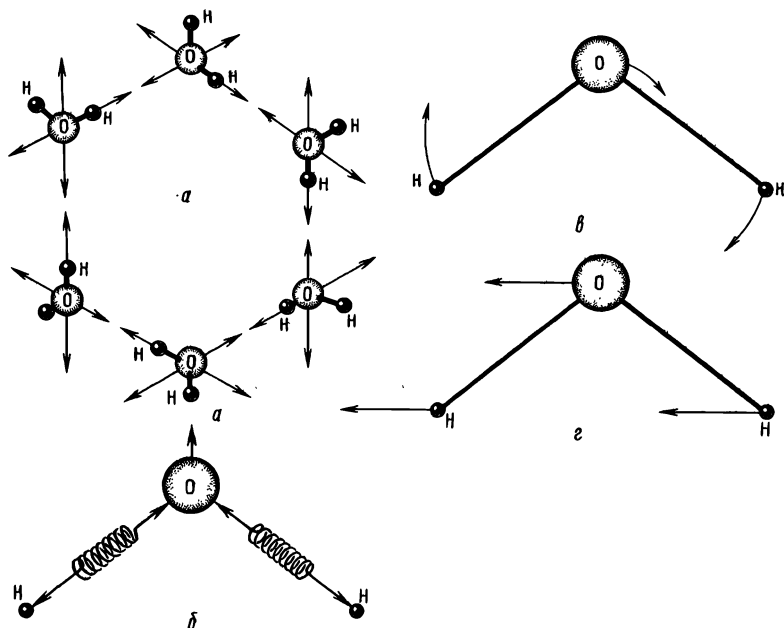


Рис. 5.1. Типы движения молекул при термическом разрушении кристаллической решетки льда:

а — колебания молекул в кристаллической решетке; б — колебания атомов в молекуле; в — вращение молекул; г — поступательное движение молекул

Энтальпия — функция состояния вещества, т. е. она определяется химической природой вещества, его фазовым состоянием и параметрами состояния: температурой и давлением. Составляющие энтальпии, связанные с колебаниями, вращением и поступательным движением молекул, легко описываются через теплоемкость C_p при постоянном давлении p . Например, при изменении температуры на ΔT изменение энтальпии 1 моль твердого льда, жидкой или газообразной воды будет описываться одной и той же формулой*:

$$\Delta H(p, T) = C_p \Delta T. \quad (5.1)$$

Значения C_p будут различными: для льда $C_p(\kappa) = 36,72$ Дж/(моль·К), для жидкой воды $C_p(\text{ж}) = 75,30$ Дж/(моль·К), для паров воды $C_p(\text{г}) = 33,58$ Дж/(моль·К). Фазовым превращениям — плавлению и испарению — отвечают изменения энтальпии $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$, равные соответственно 6,009 и 40,66 кДж/моль.

* Величину ΔH называют изменением энтальпии в процессе или тепловым эффектом процесса, но часто используют сокращенные названия: теплота или энтальпия процесса. Так, величину $\Delta H_{\text{пл}}$ можно назвать изменением энтальпии в процессе плавления или просто энтальпией плавления.

Все эти вклады в энтальпию не затрагивают ее главной составляющей — электронной, проявляющейся при химических превращениях. Из-за того, что абсолютные вклады электронных составляющих трудно выделить, значения $H(p, T)$ всех веществ определяют в относительной шкале. Основой этой шкалы служит понятие о стандартном состоянии. Для любого вещества это агрегатное состояние, в котором оно наиболее устойчиво при стандартных условиях (давлении 101,3 кПа и температуре 298,15 К). Агрегатное состояние указывают справа от формул соответствующих веществ в скобках: (г) — газ, (ж) — жидкость, (к) — кристалл. Например, для водорода и азота стандартное состояние газообразное: H_2 (г) и N_2 (г); для брома и ртути — жидкое: Br_2 (ж) и Hg (ж), для цинка и иода — кристаллическое: Zn (к) и I_2 (к). Если вещество при стандартных условиях может существовать в нескольких аллотропных модификациях, то в качестве стандартного состояния выбирают более устойчивую кристаллическую форму и в скобках записывают ее сокращенное обозначение. Например, при температуре 298,15 К и давлении 101,3 кПа углерод может существовать в виде алмаза и графита, сера — в виде ромбической лимонно-желтой и моноклинной медово-желтой форм; стандартным состоянием для углерода считается графит С (графит), а для серы — ромбическая форма S (ромб).

Изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях, называют стандартной энтальпией образования и обозначают* $\Delta H_{f, 298}^\circ$.

Стандартные энтальпии образования простых веществ в стандартных условиях принимают равными 0.

5.2. Термохимические уравнения, закон Гесса

Если в химическом уравнении кроме всех реагентов, продуктов и их стехиометрических коэффициентов указывается тепловой эффект этой реакции ($Q_{\text{реакции}}$), то такая форма записи реакции называется термохимическим уравнением. Тепловой эффект при постоянном давлении и произвольной температуре равен изменению энтальпии

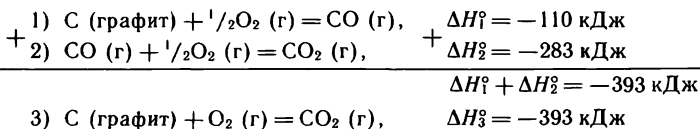
$$Q_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} \quad (5.2)$$

Это уравнение означает, что если энтальпия продуктов меньше энтальпии реагентов, т. е. если $\Delta H_{\text{реакции}} < 0$, то реакция является экзотермической. Если же энтальпия продуктов больше энтальпии реагентов, т. е. если $\Delta H_{\text{реакции}} > 0$, то реакция является эндотермической.

* Верхний индекс° — это символ стандартного состояния, нижние индексы: f — это сокращение от лат. formatio — образование, 298 означает стандартную температуру 298,15 К (его часто опускают).

Так как энтальпии всех реагентов и всех продуктов являются функциями состояния, тепловой эффект реакции не зависит от пути ее осуществления.

Этот закон сформулирован русским ученым Г. И. Гессом в 1840 г. Он означает, что из данных реагентов данные продукты могут быть получены с помощью различных последовательностей реакций, но сумма тепловых эффектов для любой из этих последовательностей реакций будет одной и той же. Примером является реакция окисления графита кислородом, которая может быть осуществлена или прямо до CO_2 , или с промежуточным образованием CO и последующим его окислением:



Установленный экспериментально и затем обоснованный термодинамически закон Гесса применяют для расчета тепловых эффектов любых реакций, если известны энтальпии образования ΔH_f всех реагентов и продуктов реакции. Применение ΔH_f означает, что все реакции как бы проводятся сначала через стадию получения из реагентов простых веществ, а затем через стадию получения из простых веществ продуктов реакции. Для произвольной реакции

$$\begin{aligned}
 aA + bB &= dD + eE \\
 \Delta H_{\text{реакции}} &= d\Delta H_f(D) + e\Delta H_f(E) - a\Delta H_f(A) - b\Delta H_f(B). \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

Обычно для удобства сравнения тепловых эффектов различных реакций в термохимических уравнениях указывают $\Delta H_{\text{реакций}}^\circ$ при стандартных условиях: $p = 101,3 \text{ кПа}$ и $T = 298,15 \text{ К}$

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = d\Delta H_f^\circ(D) + e\Delta H_f^\circ(E) - a\Delta H_f^\circ(A) - b\Delta H_f^\circ(B). \quad (5.4)$$

Значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и ΔH_{fT}° (т. е. для температур, отличных от стандартной), приводятся в специальных термодинамических справочниках. В кратких химических справочниках даны лишь $\Delta H_{f,298}^\circ$. Но тепловые эффекты $\Delta H_{\text{реакций}}^\circ$ обычно слабо зависят от температуры и давления, поэтому использование $\Delta H_{f,298}^\circ$ дает достаточно точную оценку тепловых эффектов реакций. Для соединений, в формулах которых не больше десяти атомов, стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^\circ$ обычно составляют $-80 \dots -800 \text{ кДж/моль}$.

5.3. Свободная энергия Гиббса и константа равновесия реакции. Первый закон термодинамики

Среди самопроизвольных реакций известны как экзотермические ($\Delta H < 0$), так и эндотермические ($\Delta H > 0$) реакции. Уже поэтому $\Delta H_{\text{реакции}}$ нельзя считать причиной самопроизвольного

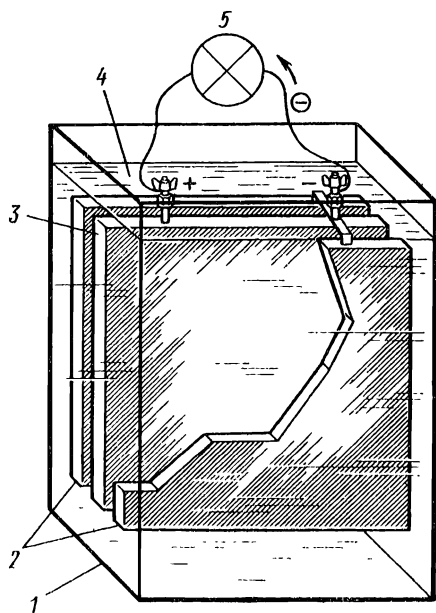


Рис. 5.2. Схема устройства свинцового аккумулятора:

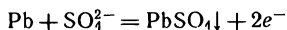
1 — корпус аккумулятора (химически инертный сосуд); 2 — свинцовые пластины (отрицательный электрод); 3 — свинцовые пластины, в ячейках которых набит PbO_2 (положительный электрод); 4 — раствор серной кислоты; 5 — внешняя электрическая цепь

протекания реакций, эта величина может быть лишь составляющей движущей силы реакций.

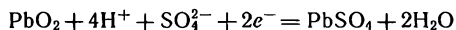
Энергетической причиной самопроизвольного протекания реакций является изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{реакции}}$. Чтобы познакомиться с ее проявлениями, рассмотрим принцип работы свинцового аккумулятора.

Свинцовый аккумулятор (рис. 5.2) представляет собой сосуд, заполненный серной кислотой. В кислоту погружены два электрода. Один из них представляет собой ячеистую свинцовую пластину, а другой — такую же пластину, в ячейках которой находится оксид свинца (IV) PbO_2 . Эти электроды связаны внешней электрической цепью, в которую можно включать любое электрическое устройство — электролампу, мотор, электронагреватель.

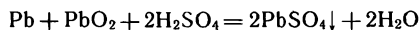
На отрицательном электроде аккумулятора — пластине металлического свинца идет реакция с выделением двух электронов и образованием сульфата свинца (II), который осаждается в ячейках электрода:



Эти электроны проходят по внешней электрической цепи и поступают на положительный электрод с PbO_2 , где происходит реакция, требующая расхода электронов:



В ходе этой второй реакции ячейки положительного электрода тоже заполняются $PbSO_4$. Сумма обеих реакций — обычная реакция окисления — восстановления:



Таким образом, химическая реакция, протекающая в свинцовом аккумуляторе, служит источником энергии, затратив которую можно совершить работу.

Важная особенность свинцового аккумулятора — способность

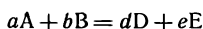
работать с коэффициентом полезного действия, очень близким к 100 %. Запасенная им при зарядке электроэнергия может быть использована на 96...98 %. Это следствие того, что электрохимические реакции на электродах аккумулятора очень быстры и в каждый момент времени между реагентами и продуктами имеет место почти полное химическое равновесие. Если реакцию вообще удастся провести от начала до конца через непрерывную цепь равновесий, то говорят, что она проведена обратимо.

При обратимом проведении реакции до конца, до полного превращения реагентов в продукты, вся химическая энергия реакции полностью превращается в полезную работу без потерь в виде теплоты. Эта максимально возможная работа реакции обозначается $A_{\max}$ и является точной характеристикой реакции. Принципиально любую химическую реакцию можно провести обратимо, измерить ее $A_{\max}$ и охарактеризовать реакцию этой величиной. Подобно тому как тепловой эффект реакции Q равен приращению энтальпии реакции (уравнение 5.2), максимально возможная работа реакции равна приращению свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{реакции}}$ с обратным знаком. Связь между константой равновесия K , $\Delta G_{\text{реакции}}$ и $A_{\max}$ передается уравнением

$$RT \ln K = -\Delta G_{\text{реакции}} = A_{\max} \quad (5.5)$$

Чтобы расчетным путем найти $\ln K$, а значит и константу равновесия, надо знать $\Delta G_{\text{реакции}}$ при данной температуре T и универсальную газовую постоянную R , которая равна 8,31441 Дж/(моль·К).

Величину ΔG для произвольной реакции



при произвольных p и T находят по формуле

$$\Delta G_{\text{реакции}} = d\Delta G_f(D) + e\Delta G_f(E) - a\Delta G_f(A) - b\Delta G_f(B), \quad (5.6)$$

а при стандартных условиях — по формуле

$$\Delta G_{\text{реакции}}^\circ = d\Delta G_f^\circ(D) + e\Delta G_f^\circ(E) - a\Delta G_f^\circ(A) - b\Delta G_f^\circ(B). \quad (5.7)$$

Эти формулы полностью аналогичны формулам (5.3) и (5.4), так как каждое вещество при заданных p и T характеризуется свободной энергией образования из простых веществ ΔG_f . Так же, как энтальпия, свободная энергия Гиббса G определяется состоянием вещества и является функцией параметров состояния p и T .

Свободные энергии образования веществ стандартизированы точно так же, как энтальпии образования ΔH_f° . Обычно для сопоставления изменений свободных энергий Гиббса различных реакций используют численные значения ΔG при стандартных условиях, т. е. ΔG_{298}° . В термодинамических справочниках приводятся $\Delta G_{f,T}$, а в кратких справочниках — свободные энергии образования при стандартных условиях $\Delta G_{f,298}^\circ$, кратко обозначаемые ΔG_f° .

Величины $\Delta G^\circ_{\text{реакций}}$ изменяются почти в тех же пределах, что и $\Delta H^\circ_{\text{реакций}}$. Для самопроизвольно протекающих реакций значения $\Delta G^\circ_{\text{реакций}}$ обычно лежат в интервале $-100 \dots -900$ кДж/моль и лишь для сложных реакций достигают -4000 кДж/моль. При этом нередко самопроизвольно протекающие ($\Delta G < 0$) эндотермические реакции ($\Delta H > 0$). Обычно для эндотермических реакций ΔG мало отличается от нуля, т. е. они редко бывают меньше -100 кДж/моль, что соответствует $K = 3 \cdot 10^{17}$. Иными словами, константы равновесия эндотермических реакций имеют значения меньше, чем $3 \cdot 10^{17}$. Для экзотермических же реакций возможны очень значительные константы равновесия. Например, реакции синтеза воды из H_2 и O_2 отвечает умеренная величина $\Delta G^\circ_{f,298} = -237,48$ кДж и $K = 4 \cdot 10^{41}$.

Очень существенно, что для этой же реакции $\Delta H^\circ_{f,298} = -285,83$ кДж. Величина ΔH°_f реакции больше по абсолютной величине, чем ΔG°_f ; тепловой эффект при постоянном давлении Q_p превосходит $A_{\text{мах}}$, т. е. максимальную работу, которую способна совершить реакция.

И $\Delta G_{\text{реакции}}$ и $\Delta H_{\text{реакции}}$ являются энергетическими функциями состояния веществ. Они должны подчиняться закону сохранения энергии, который называют первым законом термодинамики. Этот закон применительно к химическим реакциям записывается так:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = Q - A, \quad (5.8)$$

где $\Delta H_{\text{реакции}}$ — изменение энтальпии в ходе реакций; Q — количество теплоты, полученное реагирующей системой извне, A — количество совершенной реакцией работы.

Если реакция не совершает никакой работы, то $A = 0$ и изменение энтальпии точно равно тепловому эффекту при постоянном давлении:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = Q_p.$$

Если же реакция проводится обратимо, то выделяется максимально возможная работа и, используя уравнение (5.5), можно записать:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta G_{\text{реакции}} + Q. \quad (5.9)$$

На примере реакции образования воды получаем, что при обратимом проведении этой реакции

$$Q = \Delta H_{\text{реакции}} - \Delta G_{\text{реакции}} = -285,83 - (-237,48) = -48,35 \text{ кДж}.$$

Иными словами, при обратимом образовании 1 моль воды выделяется 48,35 кДж теплоты, т. е. не вся $\Delta H_{\text{реакции}}$ может превратиться в полезную работу. $\Delta G_{\text{реакции}}$ оказывается меньше, чем тепловой эффект реакции.

5.4. Энтропия и энтропийный вклад в $\Delta G_{\text{реакции}}$. Второй закон термодинамики

Слагаемое Q уравнения (5.9) называется энтропийным вкладом в $\Delta G_{\text{реакции}}$ и равно

$$Q = T\Delta S_{\text{реакции}}, \quad (5.10)$$

где ΔS — изменение энтропии в результате прохождения реакции. Подстановка этого выражения в уравнение (5.9) позволяет представить ΔG любой химической реакции как алгебраическую сумму энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($-T\Delta S$) вкладов:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T\Delta S_{\text{реакции}}. \quad (5.11)$$

Качественное представление о содержании понятия энтропии S можно получить из анализа такого эксперимента. Пусть два чистых газа, например кислород и азот, первоначально имеют одинаковые давление и температуру и содержатся в разъединенных сосудах, как это показано на рис. 5.3. Если газы приходят в соприкосновение, то они самопроизвольно смешиваются вплоть до достижения равновесных концентраций. Процесс смешения не сопровождается никакими тепловыми эффектами и после достижения указанных конечных концентраций самопроизвольного разделения газов никогда не происходит.

Совершенно ясно, что смесь кислорода и азота, их взаимный газовый раствор, является одновременно и более устойчивой, и более сложной системой, чем исходные чистые газы. Интуитивные представления и точный теоретический анализ дают одинаковый итог рассмотрения эксперимента по смешению газов: смесь, взаимный раствор газов, представляет собой более вероятное состояние, чем исходное состояние системы из двух чистых газов. Значение приращения энтропии ΔS характеризует вероятность начального и конечного состояния систем. Из примера со смешением газов можно предполагать, что системы способны самопроизвольно изменяться при отсутствии энергетических стимулов, если они могут перейти в состояние, характеризующее большей вероятностью.

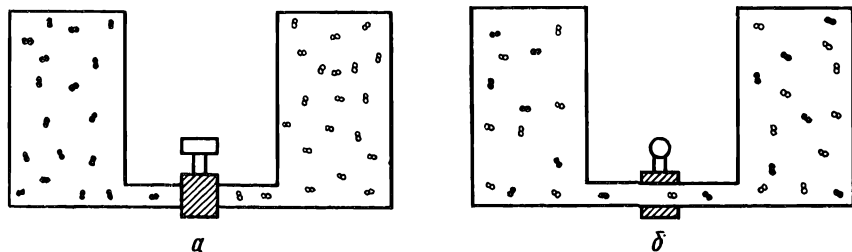


Рис. 5.3. Самопроизвольное смешение двух газов:

а — вентиль закрыт; б — вентиль открыт

Таблица 5.1. Способы распределения трех молекул: А, В и С — по трем различным энергетическим уровням: E_1 , E_2 и E_3

Микросостояние	Молекулы с энергией		
	E_1	E_2	E_3
1	А	В	С
2	В	С	А
3	С	А	В
4	С	В	А
5	А	С	В
6	В	С	А

Чтобы уяснить смысл понятия вероятность состояния, рассмотрим пример с игрой в кости. Эта игра состоит в том, что два игрока бросают два кубика, на каждой грани которых проставлены очки от 1 до 6. Каждый из игроков перед бросанием называет сумму очков, которая, по его мнению, выпадает на верхних гранях двух костей. Если сумма действительно равна названной, игрок выигрывает ставку. Сумма очков может равняться 2, 3, ..., 12. Вопрос о вероятности состояния в этой игре можно поставить так: какая сумма имеет наибольшую вероятность реализации?

Легко видеть, что вероятность выпадения суммы 7 вшестеро выше выпадения сумм 2 и 12. Действительно, суммы 2 и 12 могут выпасть каждая единственным образом: 1+1 или 6+6, а сумма 7 может выпасть следующими шестью способами: 3+4; 4+3; 2+5; 5+2; 1+6; 6+1.

Таким образом, в качестве меры вероятности состояния системы можно избрать число способов, которыми это состояние может реализоваться.

Для решения вопроса о вероятности реализации состояния с заданной энтальпией H , т. е. с заданной суммой энергий молекул определенного количества какого-либо вещества, рассмотрим пример, когда всего три молекулы А, В и С распределяются только по трем разным энергетическим уровням: $E_1 < E_2 < E_3$ (табл. 5.1). Будем называть макросостояниями энергетически неравноценные, отвечающие разным H , варианты распределения молекул по уровням, а каждый конкретный способ реализации данного макросостояния — микросостоянием.

Сколькими способами можно реализовать макросостояние с $H = E_1 + E_2 + E_3$, т. е. макросостояние, в котором на каждом из трех энергетических уровней располагается только одна из молекул: А, В или С?

Из табл. 5.1 видно, что число таких способов или микросостояний равно шести. Если же взять N молекул и распределить их по k уровням с числом молекул на уровнях:

Уровень	E_1 ,	E_2 ,	E_3	... E_k
Число молекул на уровне	N_1 ,	N_2 ,	N_3	... N_k

то число микросостояний, отвечающее макросостоянию с $N =$

$= \sum_i N_i$ и $H = \sum_i E_i N_i = E_1 N_1 + E_2 N_2 + E_3 N_3 + \dots + E_k N_k$, будет равно:

$$\omega = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_k!}. \quad (5.12)$$

В этой формуле символом $N_i!$ (произносится эн — и-факториал) обозначены произведения $1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N_i = N_i!$. Формулу (5.12) легко проверить на примере, представленном в табл. 5.1. При $N_1 = N_2 = N_3 = 1$ и $N = 3$ формула (5.12) дает:

$$\omega = \frac{3!}{1!1!1!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 1 \cdot 1} = 6.$$

Число микросостояний ω , отвечающее данному макросостоянию, называется термодинамической вероятностью этого макроскопического состояния.

Величины ω , согласно уравнению (5.12), тем больше, чем больше N и чем больше число энергетических уровней k . Для больших множеств частиц вероятности их термодинамических состояний — всегда гигантские числа.

Энтропия S определяется через термодинамическую вероятность макросостояния вещества уравнением Больцмана — Планка (5.13). В расчете на 1 моль частиц

$$S = R \ln \omega. \quad (5.13)$$

Таким образом, энтропия S является логарифмической мерой вероятности ω данного макросостояния, т. е. логарифмической мерой числа способов, которым это состояние может реализоваться. Или проще можно сказать, энтропия возрастает вместе со сложностью порядка, с помощью которого реализуется макросостояние. Но чем сложнее порядок, тем труднее его воспринимать, тем чаще называют его неупорядоченностью или беспорядком. Поэтому часто говорят, что энтропия — это мера неупорядоченности, хаотичности системы. В примере со смешением газов интуитивно ясно, что смесь газов — неупорядоченна, хаотична в микроскопических объемах и однородна в макроскопическом смысле.

Так же, как энергия Гиббса и энтальпия, энтропия является свойством вещества, функцией его состояния — $S(p, T)$. Иными словами, энтропия зависит от температуры, давления, фазового состояния вещества.

В состоянии идеального кристалла при 0 К все молекулы любого чистого вещества находятся на единственном, самом низком энергетическом уровне и поэтому по формулам (5.12) и (5.13) получаем при абсолютном нуле Кельвина:

$$\omega = \frac{N!}{N!} = 1,$$

$$S_{0\text{ К}} = R \ln 1 = 0.$$

Этот результат справедлив для идеального кристалла любого

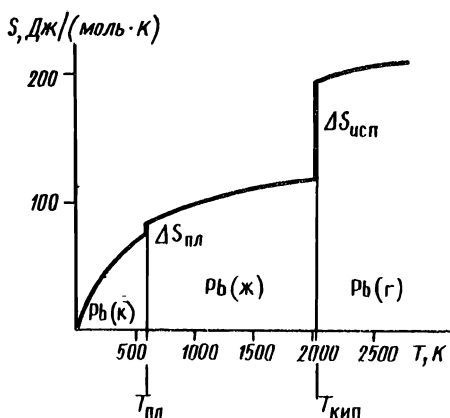
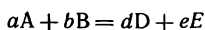


Рис. 5.4. Зависимость энтропии свинца от температуры

На рис. 5.4 показана зависимость энтропии металлического свинца от температуры. Из рисунка видно, что повышение температуры увеличивает S , но это увеличение происходит быстро для кристаллического состояния (увеличение колебаний атомов в решетке), медленнее для жидкого состояния (увеличение возможностей движения в разупорядоченной решетке) и еще медленнее в газообразном состоянии (свободное движение атомов в пространстве). Фазовые переходы сопровождаются скачкообразными увеличениями S : при плавлении скачок ΔS невелик, так как жидкая фаза остается конденсированной, а при испарении он очень большой. Особенно высоки абсолютные значения энтропии газов. Энтропия также растет с усложнением структуры молекул, вместе с которой растет число колебательных и вращательных движений одних частей молекул относительно других (табл. 5.2).

Изменение энтропии в химических реакциях $\Delta S_{\text{реакции}}$ выражается уравнением (5.14), которое полностью аналогично уравнениям (5.3) и (5.6) для $\Delta H_{\text{реакции}}$ и $\Delta G_{\text{реакции}}$, так как все три характеристики: энтропия, энтальпия и свободная энергия — являются функциями состояния веществ.

Для произвольной реакции



при произвольных условиях

$$\Delta S_{\text{реакции}} = dS(D) + eS(E) - aS(A) - bS(B), \quad (5.14)$$

при стандартных условиях, т. е. при $T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$,

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = dS^{\circ}(D) + eS^{\circ}(E) - aS^{\circ}(A) - bS^{\circ}(B). \quad (5.15)$$

вещества. Одновременно он означает, что можно определить абсолютные значения энтропии любого вещества, например, 1 моль газообразной H_2O (г); жидкой H_2O (ж) и кристаллической H_2O (к) или NaCl (к), применяя в качестве единицы измерения $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Этим энтропия отличается от энтальпии и внутренней энергии, где из-за недоступности абсолютных значений применяют ΔH_f° и ΔG_f° — энтальпии и энергии образования из простых веществ.

Таблица 5.2. Стандартные энтропии S_{298}° некоторых веществ, Дж/(моль · К)

Кристаллические вещества	S_{298}°	Жидкие вещества	S_{298}°	Газообразные вещества	S_{298}°
С (алмаз)	2,37	CH ₃ OH	126,7	CH ₃ OH	255,7
С (графит)	5,74	C ₂ H ₅ OH	160,7	C ₂ H ₅ OH	292,6
Сu	33,15	Hg	76,02	N ₂	191,54
Ag	42,55	Cs ($t=28,5^\circ\text{C}$)	91,36	O ₂	205,09
Au	47,40	Br ₂	152,2	CO ₂	213,73
H ₂ O ($p=10^6$ кПа)	48,01	H ₂ O	70,08	H ₂ O	188,72
H ₃ PO ₄	110,5	HNO ₃	155,6	NH ₃	192,68
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ сахароза	360,2	C ₁₀ H ₂₂ декан	374,3	C ₁₀ H ₂₂ пентаметил- пентан	472,07

В изолированных системах, т. е. в системах, которые не могут обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни теплотой, ни работой, самопроизвольно могут протекать только процессы и реакции, в ходе которых энтропия возрастает.

Это так называемый второй закон термодинамики — один из важнейших законов неживой и живой природы.

В лабораторных и производственных условиях реакции проводят без обмена с окружающей средой веществом, но со свободным обменом теплотой и работой. Несколькими идеализируя эти условия, можно считать, что химические реакции проводят при постоянных давлении p и температуре T . В этих условиях второе начало термодинамики отвечает на вопрос о направленности самопроизвольных процессов и реакций так:

при постоянных температуре и давлении самопроизвольно протекают лишь процессы и реакции, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии Гиббса.

Итак, для реальных лабораторных и природных условий критерием самопроизвольного протекания химической реакции является неравенство

$$\Delta G_{\text{реакции}} < 0. \quad (5.16)$$

Оно утверждает, что реакция идет в сторону образования продуктов до тех пор, пока свободная энергия Гиббса реакции не становится равной нулю.

Равенство

$$\Delta G_{\text{реакции}} = 0 \quad (5.17)$$

означает достижение химического равновесия.

Неравенство (5.16) превращается в равенство (5.17) в ходе реакции, в процессе превращения реагентов в продукты и в результате сопровождающих это превращение энергетических эффектов — выделения или поглощения теплоты, совершения работы.

Строгое теоретическое рассмотрение изменения ΔG в ходе

реакции приводит к выводу, что из уравнения (5.17) следует уравнение (5.5)

$$\Delta G_{\text{реакции}} = -RT \ln K.$$

Связь между свободной энергией реакции и константой равновесия является, таким образом, следствием применения второго закона термодинамики к химическим реакциям.

Из уравнения (5.11) следует, что химические реакции могут протекать самопроизвольно при следующих соотношениях между энтальпийным ΔH и энтропийным $-T\Delta S$ вкладами в $\Delta G_{\text{реакции}}$:

1. $\Delta H_{\text{реакции}} < 0$; $\Delta S_{\text{реакции}} < 0$. Если $|\Delta H_{\text{реакции}}| > |T\Delta S_{\text{реакции}}|$, то $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$. При этом условии протекает экзотермическая реакция, сопровождающаяся уменьшением энтропии.

2. $\Delta H_{\text{реакции}} > 0$; $\Delta S_{\text{реакции}} > 0$. Если $|-T\Delta S_{\text{реакции}}| > |\Delta H_{\text{реакции}}|$, т. е. абсолютное значение энтропийного вклада $-T\Delta S$ преобладает над энтальпийным вкладом, то $\Delta G < 0$. При этом условии протекает эндотермическая реакция с возрастающей энтропией.

3. $\Delta H_{\text{реакции}} < 0$; $\Delta S_{\text{реакции}} > 0$. В этом случае оба фактора действуют в одном направлении.

Следует отметить, что при высоких температурах порядка 4000...6000 К происходит диссоциация на атомы любых молекул, которая сопровождается значительным ростом энтропии. Энтропийный вклад $-T\Delta S$ становится доминирующим, и поэтому при таких высоких температурах химические соединения практически не существуют. Напротив, вблизи абсолютного нуля энтропийный вклад ничтожен, и поэтому могут самопроизвольно проходить только экзотермические процессы.

5.5. Значение и применение энергетики химических реакций

Константа равновесия и направление реакции. Уравнения (5.4), (5.7) и (5.15) позволяют осуществлять расчет $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$, если известны соответствующие численные значения свободных энергий или энтальпий образования и энтропии всех продуктов и реагентов реакции. Уравнение (5.5) позволяет определять константу равновесия K по численному значению $\Delta G_{\text{реакции}}$ для любой температуры. В свою очередь по численному значению K можно рассчитать равновесные концентрации при любых начальных концентрациях. Тем самым можно, в частности, прогнозировать эффективность промышленных химических процессов.

Кроме того, численные значения K позволяют объяснить возможность протекания природных процессов, в том числе и процессов с малыми значениями K . К числу важнейших природных реакций с $K \ll 1$ относятся, например, многие геохимические реакции эрозии горных пород и почвообразующих минералов, протекающие в условиях удаления водорастворимых продуктов и порождающие природные круговороты биогенных элементов: углерода, азота,

фосфора, кальция и т. д. Различие состоит лишь в том, что для одних элементов в числе важнейших оказываются реакции окисления или денитрификации (удаление группы — NO₂) органических веществ с $K \gg 1$, а для других — реакции растворения с $K \ll 1$. Интенсивность круговоротов зависит от констант равновесия, хотя и определяется не только ими, но и такими факторами, как, например, количество атмосферных осадков, температура и т. п.

При отсутствии в справочной литературе точных термодинамических данных большую практическую ценность представляет полуколичественная оценка $\Delta G_{\text{реакции}}$ и K . Для подобных прогнозов наибольший интерес обычно представляет область вблизи стандартной температуры 298,15 К (25 °С). При этом знак и численное значение $\Delta G_{\text{реакции}}$ определяются тем, какой из вкладов (энтропийный или энтальпийный) имеет большее абсолютное значение.

Например, для реакций, идущих с поглощением 1 моль газа, энтропийный вклад всегда является положительной величиной в 40...60 кДж (табл. 5.3). Для нахождения энтропийного вклада надо знать количество (моль) поглощаемого (или выделяемого) газа Δn . Для оценки $-T\Delta S$ следует Δn умножить на усредненное значение 50 кДж, учитывая знак Δn .

Ориентировочное значение энтальпийного фактора $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$ можно найти с помощью средних энергий химических связей, о чем более подробно см. гл. 11. Для реакций синтеза из конденсированных (твердых и жидких) соединений нужно знать лишь $\Delta H_{\text{реакции}}$, так как энтропийный фактор этих реакций близок к нулю (см. табл. 5.3).

Гораздо более сложным является предсказание характеристик химического равновесия в водных растворах. Как видно из табл. 5.3, диссоциация слабых кислот и оснований характеризуется небольшими положительными значениями $\Delta G_{\text{реакции}}$, при этом $-T\Delta S$ также имеют положительные значения. Этот результат отражает сложный механизм реакций диссоциации в растворах. Он свидетельствует, что эти реакции не являются процессами простого увеличения числа частиц, которые должны были бы сопровождаться увеличением энтропии. Из примеров, приведенных в табл. 5.3, видно, что растворение солей сопровождается энтальпийными и энтропийными вкладами различных знаков. Прогнозы для реакций в растворах, таким образом, могут основываться только на точных расчетах величин ΔG .

Знак и численное значение ΔH° определяют характер температурных зависимостей констант равновесия. Из уравнений (5.5) и (5.11) можно получить уравнение

$$\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5.18)$$

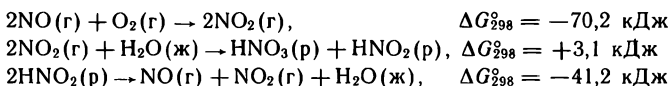
Из уравнения (5.18) видно, что константы равновесия экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) уменьшаются с ростом температуры, а константы равновесия эндотермических реакций возрастают. Ве-

Таблица 5.3. Термодинамические характеристики реакций при 298 К (25 °С)

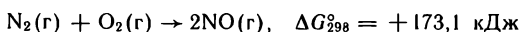
Реакции	Δn , моль	ΔG° , кДж	ΔH° , кДж	$-T\Delta S^\circ$, кДж
Образование из простых веществ				
$2\text{Na}(\kappa) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{Na}_2\text{O}(\kappa)$	—0,5	—377,1	—416,0	+38,9
$\text{Mg}(\kappa) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{MgO}(\kappa)$	—0,5	—569,6	—601,8	+32,2
$2\text{Al}(\kappa) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)$	—1,5	—1582	—1676	+94
$\text{Si}(\kappa) + \text{O}_2(\text{r}) = \text{SiO}_2(\kappa)$	—1	—856,7	—910,9	+54,2
$4\text{P}(\kappa) + 5\text{O}_2(\text{r}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\kappa)$	—5	—2698	—2985	+287
$\text{S}(\kappa) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{SO}_3(\text{ж})$	—1,5	—368,4	—439,0	+70,6
$\text{Na}(\kappa) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{NaCl}(\kappa)$	—0,5	—384,2	—411,2	+27,0
$\text{Mg}(\kappa) + \text{Cl}_2(\text{r}) = \text{MgCl}_2(\kappa)$	—1	—591,6	—641,1	+49,5
$\text{Al}(\kappa) + \frac{3}{2}\text{Cl}_2(\text{r}) = \text{AlCl}_3(\kappa)$	—1,5	—628,6	—704,3	+75,7
Реакции с поглощением газов				
$\text{SO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = 3\text{S}(\kappa) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	—3	—106,7	—233,0	+126,3
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) = \text{CaCO}_3(\kappa) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	—1	—74,8	—112,6	+37,8
$\text{K}_2\text{CO}_3(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{KHCO}_3(\kappa)$	—1	—37,3	—93,0	+55,7
$\text{SO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) = \text{SO}_3(\text{ж})$	—1,5	—68,2	—142,1	+73,9
Синтез из конденсированных соединений				
$\text{CaO}(\kappa) + \text{SiO}_2(\kappa) = \text{CaSiO}_3(\kappa)$	0	—89,7	—89,6	—0,1
$3\text{CaO}(\kappa) + \text{P}_2\text{O}_5(\kappa) = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\kappa)$	0	—737,4	—739,1	+1,7
$\text{CaO}(\kappa) + \text{SO}_3(\text{ж}) = \text{CaSO}_4(\kappa)$	0	—351,4	—360,5	+9,1
Диссоциация в водных растворах				
$\text{H}_2\text{S}(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HS}^-(\text{p})$	0	+40,1	+26,9	+13,2
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HCO}_3^-(\text{p})$	0	+36,3	+10,9	+25,4
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{p})$	0	+12,3	—5,5	+17,8
$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{p}) = \text{H}^+(\text{p}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{p})$	0	+41,1	+1,2	+39,9
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{p}) = \text{Al}^{3+}(\text{p}) + \text{OH}^-(\text{p})$	0	+55,4	+8,7	+46,7
Растворение солей в воде				
$\text{NaCl}(\kappa) = \text{Na}^+(\text{p}) + \text{Cl}^-(\text{p})$	0	—9,0	+3,8	—12,8
$\text{NaNO}_3(\kappa) = \text{Na}^+(\text{p}) + \text{NO}_3^-(\text{p})$	0	—7,4	+19,0	—26,4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\kappa) = \text{Ca}^{2+}(\text{p}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	0	+22,4	—2,5	+24,9

личина ΔH определяет, насколько быстро или медленно происходит температурное изменение K . Например, реакция диссоциации воды обладает $\Delta H_{298}^\circ = +56,6$ кДж (табл. 5.3), т. е. она — эндотермическая. В соответствии с довольно большим положительным значением ΔH_{298}° ее константа довольно быстро растет с температурой. Напротив, реакции диссоциации H_3PO_4 в воде обладают малыми положительными и отрицательными значениями ΔH_{298}° (табл. 5.3), и поэтому константы двух первых ступеней диссоциации H_3PO_4 практически от температуры не зависят.

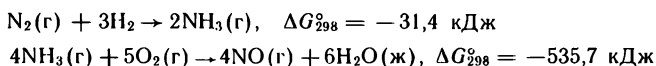
Энергетика биосинтеза и синтеза неустойчивых веществ. Большинство неорганических веществ, обычных для условий на поверхности Земли, являются устойчивыми в термодинамическом смысле, т. е. их величины $\Delta G_f^\circ < 0$ или $\Delta G_f^\circ \ll 0$. Но некоторые соединения имеют $\Delta G_{f,298}^\circ > 0$. Это относится, например, к большинству неорганических соединений азота, что очень затрудняет и удорожает их промышленное получение. Так, производство азотной кислоты основано на следующих самопроизвольных реакциях:



Однако NO нельзя получить прямым окислением азота кислородом, так как $\Delta G_{T, \text{реакции}}$ имеет большие положительные значения до $\sim 2000^\circ\text{C}$:



Поэтому синтез NO проводят, используя две самопроизвольные реакции:



Это оказывается возможным потому, что для самой трудной стадии первичного связывания азота используется один из лучших аккумуляторов энергии — молекулярный водород.

Многостадийный синтез типичен для органических соединений в клетке.

Биосинтез белков, жиров (липидов) и углеводов (сахаров) не может протекать самопроизвольно из-за того, что все перечисленные соединения способны самопроизвольно окисляться. Иными словами, реакции окисления этих веществ имеют $\Delta G \ll 0$, а реакции их биосинтеза из CO_2 , H_2O и N_2 , соответственно, $\Delta G \gg 0$. В этом — главная причина сложнейшего устройства живых клеток.

Если клетку рассматривать как механизм для биохимического синтеза, то можно убедиться, что ее способность к биосинтезу основывается на двух главных принципах. Первый из них — использование солнечной энергии для осуществления фотосинтетических процессов с $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$. Аккумулированная энергия света запасается в молекулах аденозинтрифосфата.

Второй принцип — осуществление всех реакций биосинтеза в полном соответствии с требованием $\Delta G_{\text{реакции}} < 0$.

Второй принцип выполняется в клетке в результате того, что синтез аминокислот, липидов и сахаров состоит из множества стадий, в каждой из которых принимают участие молекулы аденозинтрифосфата (АТФ) и белков-ферментов. Для прохождения каждой стадии достаточно энергии, выделяемой одной молекулой АТФ.

Многие синтезированные человеком неорганические и органические вещества также термодинамически неустойчивы, т. е. имеют $\Delta G_f^\circ > 0$. Их получают так же, как и в живой клетке, в несколько стадий, используя посторонние источники энергии. При этом знание ΔG различных стадий позволяет выбрать кратчайший и эффективный путь синтеза.

Энергетические условия существования жизни. Рассмотренные условия самопроизвольного протекания химических реакций не объясняют сам феномен существования жизни на Земле и не дают теоретически состоятельных оснований для объяснения зарождения и эволюции жизни на нашей планете. Такие основания содержатся в термодинамике неравновесных процессов. Этот новый раздел термодинамики определяет, в каких условиях могут возникать самоорганизующиеся системы, т. е. жизнь. Главным из этих условий является непрерывный поток высокопотенциальной энергии. На Земле источником высокопотенциальной энергии служит видимый свет Солнца. Биосфера существует за счет видимого света, превращая его в равный по энергии поток теплового инфракрасного излучения, обладающего меньшим энергетическим потенциалом. Это тепловое излучение испускается Землей в космическое пространство. Превращение света в тепловое излучение является термодинамическим условием возникновения, существования и развития жизни на Земле.

Контрольные вопросы и упражнения

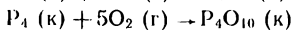
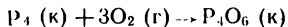
1. Как изменяется свободная энергия в ходе самопроизвольной реакции? Можно ли принудительно осуществлять реакции, неспособные протекать самопроизвольно? Если можно, то как?

2. Допустим, что 1000 шариков белого цвета и 1000 синих шариков равномерно перемешаны в емкости. Что больше, энтропия «смеси» шариков или суммарная энтропия белых и синих шариков до смешения?

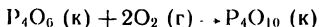
3. Объясните, почему при 298,15 К энтропия 1 моль воды выше всего для газообразного состояния, меньше для жидкого и еще меньше для кристаллического (см. табл. 5.2).

4. Для H_3PO_4 (к), P_4O_{10} (к) и H_2O (ж) ΔH_f° , 298 равны соответственно -1279, -2984 и -285,8 кДж/моль, ΔG_f° , 298 - соответственно -1119,1, -2697,6 и 237,24 кДж. Используя формулы (5.4), (5.7) и (5.11), рассчитайте ΔH_{298}° , ΔG_{298}° и ΔS_{298}° реакции получения фосфорной кислоты из оксида фосфора (V).

5. Для реакций



ΔH_{298}° равны соответственно -1640 и -2984 кДж. Рассчитайте тепловой эффект реакции



Можно ли утверждать, что эта реакция протекает самопроизвольно? Можно ли дать оценку ΔG_{298}° этой реакции?

6. Используя данные табл. 5.3, формулы (5.5) и (5.18), рассчитайте константы диссоциации H_2O (ж), H_2S (р), H_2CO_3 (р), H_3PO_4 (р) при 25° и 50°C.

Глава 6

Растворы. Общие вопросы

Различают газовые (в газе растворено газообразное, жидкое или твердое вещество), жидкие (в жидкости растворено газообразное, жидкое или твердое вещество) и твердые (в твердом веществе растворено газообразное, жидкое или твердое вещество) растворы.

И в биологии, и в химии из всех видов растворов (газовых, жидких, твердых) чаще всего встречаются жидкие, а из всех жидких растворов самыми распространенными являются водные. Поэтому в этой и двух последующих главах самое большое внимание будет уделено именно водным растворам.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Растворы как смеси ионно- и молекулярно-дисперсного уровня. Причины образования водных растворов.

Природа межмолекулярных сил в растворах: силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные, дисперсионные); ион-дипольное взаимодействие, водородная связь.

Способы выражения состава растворов.

Значение растворов в химии и биологии.

6.1. Причины образования растворов

Понятие раствор является частным случаем понятия смесь. Уменьшая размер частиц диспергированного (распределенного) вещества (диспергированной фазы) в сплошной фазе, можно постепенно от механических смесей типа бетона перейти сначала к грубодисперсным смесям типа суспензий, эмульсий, аэрозолей, затем к коллоидным (неистинным) растворам и, наконец, к истинным, молекулярно- или ионно-дисперсным растворам. В отличие от химических соединений состав растворов может изменяться непрерывно (в определенных пределах).

Истинные растворы — это термодинамически устойчивые гомогенные (однородные) системы переменного состава, образованные двумя или более индивидуальными веществами.

В жидких растворах принято различать растворитель и растворенное вещество. Растворитель — это жидкое вещество, образующее сплошную среду, в которой равномерно распределяется ионно- или молекулярно-диспергированное растворенное вещество.

При образовании истинных растворов происходит уменьшение свободной энергии ΔG . Если взаимодействие частиц растворяемого вещества и растворителя велико, то процесс растворения протекает с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$). В этом случае в соответствии с уравнением (5.11) изменение энтропии ΔS может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Как известно, процессы, в которых энтропия возрастает ($\Delta S_{\text{реакции}} > 0$), являются более вероятными, но при растворении возможно

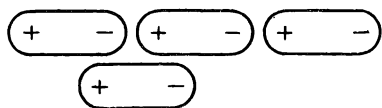


Рис. 6.1. Упорядоченное расположение молекул под действием ориентационных сил

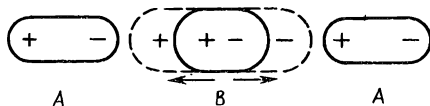


Рис. 6.2. Смещение положительного и отрицательного полюсов малополярной молекулы В под действием электростатического поля полярных молекул растворителя А

и уменьшение энтропии ($\Delta S_{\text{реакции}} < 0$), если экзотермически взаимодействующие между собой частицы растворенного вещества и растворителя образуют упорядоченные структуры.

Если же процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H_{\text{реакции}} > 0$), то самопроизвольно такой процесс может протекать только в результате роста энтропии ($\Delta S_{\text{реакции}} > 0$). В этом случае имеет место слабое взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя.

Между частицами растворителя и растворяемого вещества действуют физические и химические силы, обуславливающие образование растворов.

Физические силы, или силы Ван-дер-Ваальса, подразделяют на ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Ориентационные силы возникают между молекулами с постоянными электрическими дипольными моментами, т. е. между молекулами, у которых есть положительно и отрицательно заряженные полюса. Ориентационные силы стремятся расположить молекулы упорядоченно так, чтобы векторы электрических дипольных моментов были ориентированы вдоль одной прямой (рис. 6.1). Такое взаимное расположение диполей энергетически выгодно. Преобладанию ориентационных сил соответствуют растворы полярных веществ в полярных растворителях, например триэтиламина $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в диметиловом эфире.

Индукционные силы возникают вследствие поляризуемости молекул, т. е. потому, что силовое поле молекул полярного растворителя может вызывать (индуцировать) увеличение электрических дипольных моментов у молекул полярных растворяемых веществ (рис. 6.2). Индукционные силы всегда гораздо слабее ориентационных, в том числе и для раствора $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Дисперсионные силы — это силы взаимодействия мгновенных электрических дипольных моментов, возникающих в соседних атомах вследствие движения электронов (рис. 6.3). Так как любой из электронов атома удален от его ядра, отрицательный электрон и положительное ядро всегда образуют диполь, положение и взаимодействие с другими мгновенными диполями которого очень быстро изменяются во времени. Но преобладают при этом силы взаимного притяжения, так как это энергетически

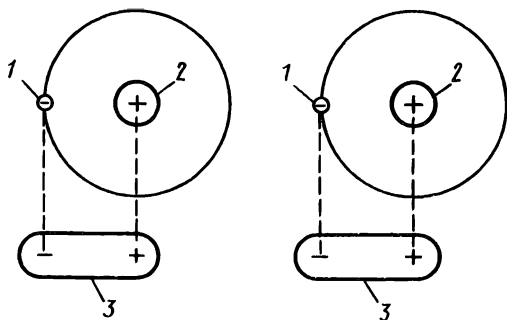


Рис. 6.3. Схема взаимодействия мгновенных электрических дипольных моментов атомов:

1 — электроны; 2 — ядро; 3 — атомы, изображенные как диполи

выгодно. Действием дисперсионных сил объясняется существование растворов неполярных веществ в неполярных растворителях. Примерами таких растворов являются нефть, жидкий воздух.

Силы Ван-дер-Ваальса присущи любым растворам. Прежде всего это относится к дисперсионным силам, которые действуют между любыми молекулами. В зависимости от полярной или неполярной природы взаимодействующих молекул в растворах могут преобладать или ориентационные, или дисперсионные силы.

Химические силы, приводящие к образованию растворов, — это водородная связь и ион-дипольное взаимодействие.

Водородная связь — это связь, которая возникает между молекулами, имеющими водородсодержащие группировки сильноотрицательных элементов: азота, кислорода и фтора. К числу таких группировок относятся аминогруппа —NH_2 , имидогруппа =NH , гидроксильная группа —OH . Водородная связь характерна также для молекул аммиака NH_3 , воды H_2O и фтороводорода HF .

Растворы с сильно выраженными водородными связями образуются водой, жидким аммиаком, кислотами типа уксусной, спиртами, аминокислотами, сахарами и другими веществами.

Ион-дипольное взаимодействие — это электростатическое взаимодействие заряженного иона с молекулой полярного растворителя.

Если с диполем растворителя взаимодействует крупный ион с небольшим зарядом, например K^+ или Cl^- , то энергия системы уменьшается незначительно: на 20...60 кДж/моль. Полярная молекула растворителя при этом деформируется не очень сильно. Если же ион мал и имеет кратный заряд (Ca^{2+} , Al^{3+}), то энергия системы ион — диполь уменьшается на 80...800 кДж/моль. При этом молекула растворителя деформируется настолько сильно, что электроны в значительной степени уходят от нее к иону и образуется химическая связь.

Ион-дипольное взаимодействие проявляется при растворении электролитов в полярных растворителях. Например, при растворении солей, кислот и оснований в воде, жидком аммиаке, спиртах и других сильно полярных растворителях.

6.2. Способы выражения состава растворов

Наиболее употребимы следующие способы выражения состава растворов:

1. **Молярная концентрация** — отношение количества вещества В (в молях), содержащегося в растворе, к объему этого раствора:

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B)V} 1000, \quad (6.1)$$

где $m(B)$ — масса растворенного вещества В, г; $M(B)$ — молярная масса вещества В, г/моль; V — объем раствора, мл; 1000 — коэффициент перевода миллилитров в литры.

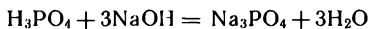
Например, молярная концентрация раствора, в 250 мл которого содержится 0,25 г серной кислоты,

$$c(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)V} 1000; \quad c(H_2SO_4) = \frac{0,25}{98 \cdot 250} 1000 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Вместо обозначения моль/л допускается обозначение М (например, 0,01 М).

2. **Молярная концентрация эквивалента** — отношение количества вещества эквивалента (в молях), содержащегося в растворе, к объему этого раствора.

Уравнение для расчета молярной концентрации эквивалента аналогично уравнению (6.1) с той разницей, что вместо молярной массы вещества записывают молярную массу эквивалента, равную произведению фактора эквивалентности и молярной массы вещества. Например, молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты в растворе, 100 мл которого содержат 3,27 г для реакции



равна

$$c(^{1/3}H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{f_{\text{экв}}(H_3PO_4)M(H_3PO_4)V} 1000;$$

$$c(^{1/3}H_3PO_4) = \frac{3,27}{^{1/3} \cdot 98 \cdot 100} 1000 = 1 \text{ моль/л.}$$

Если имеется в виду молярная концентрация эквивалента, вместо обозначения моль/л допускается сокращение н. (например, 1 н.).

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалента вещества, называется **нормальным**.

3. **Массовая доля** — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

Массовую долю можно выражать в долях единицы. Напри-

мер, массовая доля хлорида натрия в растворе, приготовленном из 5,85 г NaCl и 194,5 г H₂O, равна

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,85}{5,85 + 194,5} = 0,029. \quad (6.2)$$

Массовую долю можно выражать и в процентах. Например, массовая доля (в %) гидроксида калия в растворе, приготовленном из 4 г KOH и 1 л H₂O, равна

$$w(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{KOH}) + m(\text{H}_2\text{O})} 100\%;$$

$$w(\text{KOH}) = \frac{4}{4 + 1000} 100\% \approx 0,4\%.$$

Если известны объем раствора V в мл и его плотность ρ в г/мл, то массовую долю (в %) растворенного вещества B можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$w(B) = \frac{m(B)}{\rho V} 100\%. \quad (6.3)$$

Массовая доля — безразмерная величина.

4. М о л я л ь н а я к о н ц е н т р а ц и я — отношение количества растворенного вещества B (в молях) к массе m (в кг) растворителя Y ,

$$b(B) = \frac{m(B)}{M(B)m(Y)}. \quad (6.4)$$

Например, моляльная концентрация раствора, приготовленного из 2 г KOH и 200 г H₂O, равна

$$b(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})m(\text{H}_2\text{O})};$$

$$b(\text{KOH}) = \frac{2}{56 \cdot 0,2} = 0,18 \text{ моль/кг}.$$

5. Т и т р — отношение массы (в г) растворенного вещества B к объему раствора V (в мл):

$$T(B) = \frac{m(B)}{V}. \quad (6.5)$$

Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na₂CO₃, равен:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V};$$

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл}.$$

6.3. Значение растворов в химии и биологии

Большинство химических превращений стремятся проводить в растворах, так как они позволяют осуществлять реакции быст-

ро и в контролируемых условиях. Растворы — это концентрированные среды, в которых реагенты диспергированы до размеров молекул или ионов, и поэтому могут взаимодействовать друг с другом во всем объеме, а не на относительно малой поверхности контакта реагирующих фаз, как в случае грубых механических смесей (горение дров, каменного угля, растворение мыла в воде).

Растворы легко дозируются и перемешиваются.

В биологии роль растворов исключительно велика, так как водные растворы являются естественной средой, в которой развиваются все клеточные процессы. Жизнь возникла в воде. Растения извлекают азот, фосфор, калий и микроэлементы из водных растворов почвы. Почва без воды мертва.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Студенты часто путают молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента. Чем они отличаются?

2. При приготовлении питательного раствора для гидропонного выращивания растений в 940 г воды растворили 40 г нитрата калия и 20 г гидрофосфата калия. Вычислите массовую долю (в %) каждого из растворенных веществ.

3. Уравнения (6.2)---(6.5) позволяют легко перейти от одного способа выражения состава раствора к другому. Для этого достаточно в каждом из этих уравнений перенести массу растворенного вещества в левую часть, а все остальные члены — в правую часть уравнения; после этого, помня, что при изменении способа выражения состава раствора масса растворенного вещества остается постоянной, приравнять правые части уравнений и решить новое уравнение относительно искомой концентрации или массовой доли; используя эти приемы: а) вычислите молярную концентрацию и титр 20%-ного водного раствора хлорида натрия, если его плотность 1,148 г/мл; б) вычислите молярную концентрацию эквивалента в растворе серной кислоты, имеющем концентрацию 0,2 моль/л, при условии ее полной нейтрализации.

Глава 7

Растворы сильных электролитов

Электролиты — это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

Растворы электролитов содержат ионы, которые при наложении электрического поля становятся переносчиками тока. Различают сильные и слабые электролиты.

Растворы сильных электролитов содержат частицы только одного типа: гидратированные ионы. Закономерности процессов взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом, полученные при изучении растворов сильных электролитов, справедливы и при рассмотрении поведения ионов в растворах слабых электролитов.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Отличие сильных электролитов от слабых. Типы сильных электролитов.

Гидратация ионов. Энергия гидратации. Первичная и вторичная гидратные оболочки. Кристаллогидраты.

Зависимость растворимости сильных электролитов от энергии кристаллической решетки и энергии гидратации ионов.

Активность, коэффициенты активности.

Произведение растворимости и термодинамика растворения сильных электролитов.

Значение растворов сильных электролитов в химии, биологии, геохимии.

7.1. Диссоциация сильных электролитов

Сильные электролиты — это вещества, которые при растворении практически полностью диссоциируют на ионы.

Понятие «сильный электролит» относительно. Оно характеризует не только растворимое вещество, но и растворитель. Например, хлороводород, растворенный в воде, — сильный электролит, а хлороводород, растворенный в безводной уксусной кислоте, — слабый электролит.

По отношению к воде сильными электролитами являются следующие группы веществ:

1) почти все простые соли. Исключения: ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$;

2) многие соли с комплексными ионами (см. гл. 13). Например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;

3) сильные кислоты: марганцовая HMnO_4 , хлорная HClO_4 , азотная HNO_3 , хлороводородная HCl , бромоводородная HBr , иодоводородная HI ;

4) сильные основания: LiOH , NaOH , KOH , CsOH , RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

И. А. Каблуков установил причины полной диссоциации сильных электролитов в растворах: *в водных растворах сильные электролиты полностью диссоциируют за счет ион-дипольного взаимодействия с молекулами воды*. Продукты взаимодействия — гидратированные ионы.

Гидратация — взаимодействие веществ с молекулами воды, при котором молекулы воды не разрушаются.

Гидратация ионов состоит в ориентации и координации полярных молекул воды ионами растворенного и продиссоциировавшего электролита. Гидратация — частный случай *с о л ь в а т а ц и и*, т. е. взаимодействия растворенного вещества с молекулами любого растворителя.

Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна малозарядным ионам (катионам и анионам) с большим радиусом. В случае слабой гидратации ионы только ориентируют диполи воды, ориентация не превращается в химическую связь, число ориентированных молекул воды постоянно меняется, диполи воды быстро выходят из контакта с ионом, замещаются другими и имеют малое время жизни в гидратной оболочке. Энергия слабой гидратации невелика (табл. 7.1).

Сильная гидратация характерна для многозарядных катионов с малым радиусом и проявляется в образовании двух гидратных

Таблица 7.1. Сравнение характеристик сильно- и слабогидратированных ионов

Характеристика	Слабогидратированные ионы		Сильногидратированные ионы	
	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
Радиус иона в кристаллах, пм (1 пм=10 ⁻¹² м)	116	152	67,5	75,5
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке, с	1,2 · 10 ⁻⁹	8,0 · 10 ⁻¹⁰	0,5	Часы
ΔG гидратации, кДж/моль	—406	—331	—4570	—4380

оболочек (рис. 7.1). В первой оболочке, которая на рис. 7.1 заключена внутри пунктирной линии, ориентация диполей воды перерастает в химическую связь. Время жизни молекул воды в ней может достигать нескольких часов. Во второй гидратной оболочке молекулы воды так же, как при слабой гидратации, только ориентированы относительно первой гидратной оболочки, которую можно рассматривать как крупный катион. Время жизни молекул во второй гидратной оболочке составляет доли секунды.

В целом сильная гидратация сопровождается большими энергетическими эффектами (см. табл. 7.1), ΔS гидратации имеют большие положительные значения.

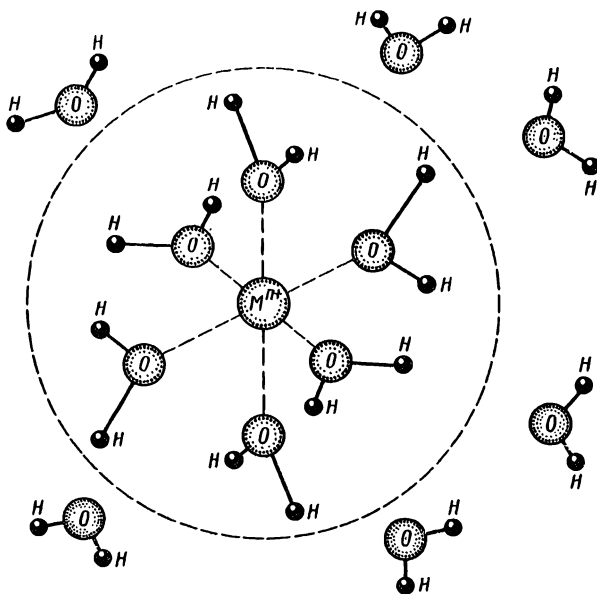


Рис. 7.1. Строение гидратированного катиона при сильной гидратации

Если гидратная вода сильно удерживается ионами, то из пересыщенных водных растворов выпадают не простые соли, содержащие только катион и анион, а так называемые кристаллогидраты. В них на каждый ион соли приходится строго определенное число молекул воды. В кристаллогидратах часто сохраняется первая гидратная оболочка. Примерами могут служить $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в кристаллических решетках, которых каждый катион окружен шестью молекулами воды.

Если сушкой при высоких температурах часть кристаллизационной воды удалить, соль будет поглощать влагу из воздуха. Такое свойство, гигроскопичность, проявляет CaCl_2 . Эта соль, поглощая из воздуха воду, превращается в раствор.

7.2. Коэффициенты активности

Ион в водном растворе находится в гидратированном состоянии. С ростом концентрации изменяется взаимодействие иона с молекулами воды и с соседними ионами.

Рассмотрим интервал концентраций от 10^{-3} до 10 моль/л. Рассчитаем, сколько молекул воды приходится на каждый ион, образующийся при диссоциации сильного электролита типа HCl в миллимолярном (0,001 М) и десятимолярном (10 М) растворах. Каждая молекула HCl при растворении в воде распадается на катион H^+ и хлорид-ион Cl^- , поэтому суммарная концентрация катионов и анионов в миллимолярном растворе составит 2·0,001 моль/л, а в десятимолярном — 2·10 моль/л. Количество (моль) воды $n(\text{H}_2\text{O})$, содержащейся в миллимолярном растворе, легко рассчитать, если пренебречь небольшим вкладом электролита в общую массу раствора, т. е. если полагать, что вся масса раствора (1000 г) состоит только из воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{O},$$

где $m(\text{H}_2\text{O})$ — масса воды; $M(\text{H}_2\text{O})$ — молярная масса воды.

Теперь легко рассчитать, чем в 0,001 М растворе приходится 55,5/2·0,001 $\approx$ 28 000 молекул воды. Любые два иона в таком растворе разделены многослойной толщей молекул воды.

В 10 М растворе хлороводородной кислоты, 1 л которого имеет массу 1150 г, на долю растворенного HCl приходится 365 г. Масса воды $m(\text{H}_2\text{O})$ в 1 л такого раствора равна 1150 — 365 = 785 г, а количество (моль) воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{785}{18} \approx 43,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}.$$

На 1 ион в 10 М растворе приходится 43,5/2·10 $\approx$ 2 молекулы воды. Это совершенно другое окружение, чем в 0,001 М растворе, во-первых, потому, что уже не может существовать вторая гидратная оболочка, так как все молекулы воды прочно соединены с ионами, а во-вторых, катионы и анионы сближаются настолько, что их кулоновское взаимодействие становится очень сильным.

Вследствие электростатического взаимодействия в растворах любых концентраций вблизи катиона находятся преимущественно анионы, а вблизи аниона — катионы. Взаимное расположение ионов разного знака в растворе таково, что каждый из них как бы окружен атмосферой, движущимся роем противоположных по заряду ионов. При изменении концентрации раствора меняют-

ся строение ионной атмосферы и химическая активность ионов. В разбавленных растворах увеличение числа ионов в единице объема мало сказывается на их взаимодействии с водой и друг с другом и концентрация ионов может служить мерой их химической активности. С ростом концентрации начинают проявляться связывающие ионы электростатические силы и химическая активность ионов становится меньше, чем их концентрация. В области очень высоких концентраций начинает проявляться дегидратация, освобождение иона от гидратной оболочки и активность его снова растет.

Закон действующих масс не учитывает взаимодействия ионов, поэтому в растворах сильных электролитов должно наблюдаться нарушение этого закона. Используя выражения (3.6) и (4.1) для описания поведения растворов сильных электролитов, нужно эти уравнения преобразовать таким образом, чтобы учитывались зависимости констант равновесия и скоростей реакций не только от концентраций, но и от сил межионного и ион-дипольного взаимодействий. Однако общая теория растворов, которая позволяла бы теоретически учесть все виды внутренних взаимодействий в растворах при любых концентрациях, пока еще не создана. Поэтому был выбран другой путь: в выражениях (3.6) и (4.1) концентрации заменены активностями.

Активность молекул или ионов — это их эффективная концентрация, в соответствии с которой молекулы или ионы проявляют себя в химических и физических процессах*.

Значения активностей должны быть такими, чтобы при их подстановке сохранялась справедливость закона действующих масс. После замены концентраций активностями уравнение (3.6) принимает вид

$$\bar{v} = \bar{k} a_A^a a_B^b, \quad (7.1)$$

где $\bar{v}$ — скорость прямой реакции; $\bar{k}$ — константа скорости прямой реакции; a_A и a_B — активности реагентов А и В.

После такой же замены уравнение (4.1) принимает вид

$$K = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}, \quad (7.2)$$

где K — константа равновесия; a_A , a_B и a_D , a_G — активности реагентов и продуктов реакции.

Связь между концентрацией c и активностью a осуществляется с помощью коэффициента активности f :

$$a = fc. \quad (7.3)$$

Следует отметить, что ни активность, ни коэффициент активности не раскрывают сути сложных взаимодействий в растворах, и их используют лишь для того, чтобы сохранить простую, удоб-

* Из этого определения следует, что понятие «активность» применимо не только к электролитам, но и к неэлектролитам.

ную и привычную форму записи выражений закона действующих масс и ряда других важных закономерностей.

В настоящее время теоретический расчет коэффициентов активности возможен только для очень разбавленных растворов, где преобладает наиболее простой тип электростатического взаимодействия между ионами. Для концентрированных растворов, имеющих концентрации, используемые на практике, определение коэффициентов активности производится экспериментально. Ниже приведены коэффициенты активности для растворов хлороводородной кислоты и гидроксида калия, определенные экспериментально в широком диапазоне концентраций:

b , моль/кг	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
f (HCl)	1	0,965	0,904	0,796	0,809	10,44
f (KOH)	1	0,965	0,905	0,798	0,756	6,22

Следует отметить, что здесь приведены так называемые средние коэффициенты активности $f_{\pm}$, одинаковые для катионов и анионов электролита. Применять такие коэффициенты активности, не отражающие индивидуальные свойства ионов, приходится потому, что определять коэффициенты активности одного сорта ионов в растворе очень трудно.

Зависимости коэффициентов активности некоторых сильных электролитов от концентраций их растворов изображены и на рис. 7.2. Из рис. 7.2 видно, что в области очень малых концентраций (меньше 0,01 моль/кг H_2O) коэффициенты активности

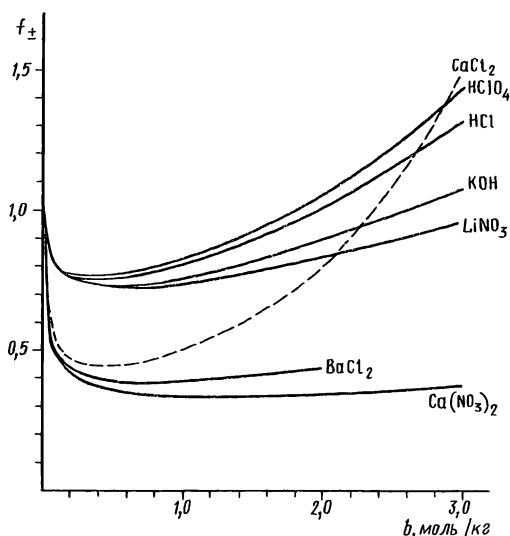


Рис. 7.2. Зависимость коэффициентов активности некоторых сильных электролитов от концентрации их растворов

всех электролитов стремятся к единице. С ростом концентрации они уменьшаются и при концентрациях от 0,1 до 1 моль/кг H_2O имеют минимальные значения. В области высоких концентраций коэффициенты активности снова увеличиваются.

Из рис. 7.2 также видно, что характер зависимости $f_{\pm}$ от концентрации сильно различается для одно-однозарядных электролитов типа HCl , KOH , HClO_4 , LiNO_3 , диссоциирующих с образованием однозарядного катиона и однозарядного аниона, и двух-однозарядных электролитов типа CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , диссоциирующих с образованием двухзарядного катиона и двух однозарядных анионов. При одинаковых концентрациях электролитов в растворах коэффициенты активности всех одно-однозарядных электролитов имеют почти равные числовые значения, если концентрации не превышают 0,1 моль/кг H_2O . Коэффициенты активности двух-однозарядных электролитов в этих условиях заметно отличаются от $f_{\pm}$ одно-однозарядных электролитов, но все же близки между собой. Из этого можно заключить, что для расчета коэффициентов активности в качестве характеристики раствора нужно пользоваться не концентрацией электролита в растворе, а другой величиной, отражающей концентрации всех сортов ионов в растворе и их заряды. Такой характеристикой является ионная сила раствора.

Ионная сила I — это полусумма произведений концентраций каждого из сортов ионов c_i на квадрат заряда иона данного сорта:

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (7.4)$$

Пользуясь ионной силой раствора, можно теоретически рассчитывать коэффициенты активности достаточно разбавленных растворов (до концентраций 0,01 моль/л) при 25°C с помощью уравнения

$$\lg f_{\pm} = -0,509 z_K z_A \sqrt{I}, \quad (7.5)$$

где z_K — заряд катиона; z_A — заряд аниона.

7.3. Энергия кристаллической решетки и растворимость солей и оснований в воде

Многие сильные электролиты — соли и основания — образуют ионные кристаллы. В этих кристаллах катионы и анионы стянуты электростатическими силами и образуют пространственные решетки, в которых каждый катион контактирует с определенным числом анионов, и наоборот. Геометрия этой структуры очень строга: каждый ион находится в совершенно определенном месте решетки. Примером такой структуры является ионная решетка NaCl , в которой каждый из ионов Na^+ и Cl^- окружен шестью ионами противоположного знака. Энергии образования ионных решеток из свободных ионов имеют очень большие значения. Кристаллическая решетка может быть разрушена только в про-

цессе, который переводит ионы в энергетически более выгодное состояние. Часто таким более выгодным состоянием является состояние гидратированного иона в водном растворе. Иными словами, *ионные кристаллы растворимы, если сумма энергий гидратации ионов близка по абсолютному значению к энергии образования кристалла из ионов или превышает ее.*

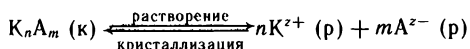
Однако предсказать, как будет растворяться данное вещество на основании теоретического расчета нередко трудно из-за отсутствия термодинамических данных. Поэтому полезно запомнить, что хорошо растворимы следующие группы солей:

- 1) соли, образованные катионами: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , H^+ (кислые соли) (исключения: LiF , Li_2SO_4 , Li_3PO_4);
- 2) все соли, образованные анионами: NO_3^- , CH_3COO^- ;
- 3) почти все сульфаты (исключения: BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4);
- 4) почти все хлориды, бромиды, иодиды (исключения: AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CuI , PbCl_2 , PbI_2 , Hg_2Cl_2 , BiI_3).

Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе.

7.4. Производство растворимости и растворимость малорастворимых солей и оснований

Процесс растворения ионных кристаллов K_nA_m является обратимым:



После достижения равновесия скорость растворения становится равной скорости обратного процесса — кристаллизации. В состоянии равновесия достигается наибольшая при данной температуре равновесная концентрация, называемая растворимостью или концентрацией насыщенного раствора. Это равновесие может быть описано с помощью закона действующих масс:

$$K = \frac{a_K^n a_A^m}{a_{K_nA_m}}. \quad (7.6)$$

Учитывая, что активность твердого вещества — постоянная величина, уравнение (7.6) можно переписать в следующем виде:

$$K a_{K_nA_m} = a_K^n a_A^m, \quad (7.7)$$

где произведение $a_K^n a_A^m$ является постоянной величиной, так как оно равно произведению двух постоянных: K и $a_{K_nA_m}$.

Произведение активностей ионов в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с осадком, есть постоянная величина, которая называется произведением растворимости и обозначается ПР.

В достаточно разбавленных растворах межионным взаимодействием можно пренебречь и считать, что активности ионов равны их равновесным концентрациям:

$$\text{ПР} = [K^{z+}]^n [A^{z-}]^m. \quad (7.8)$$

Например, для ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2$.

Выведем уравнение, позволяющее рассчитывать растворимость по известному числовому значению произведения растворимости. Для этого концентрации катиона и аниона в насыщенном растворе выразим через растворимость s электролита K_nA_m :

$$[\text{K}^{+}] = ns, \quad (7.9)$$

$$[\text{A}^{z-}] = ms. \quad (7.10)$$

После подстановки выражений (7.9) и (7.10) в уравнение (7.8) получаем

$$\text{ПР} = (ns)^n (ms)^m = n^n m^m s^{n+m}. \quad (7.11)$$

Отсюда

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}. \quad (7.12)$$

Например, для ортофосфата кальция

$$s = \sqrt[3+2]{\frac{\text{ПР}}{3^3 \cdot 2^2}}.$$

В приведенном методе расчета растворимости малорастворимых сильных электролитов не принимаются во внимание гидролиз (см. гл. 8) и комплексообразование (см. гл. 13), в результате которых растворимость может возрасть. Поэтому растворимости, рассчитанные с помощью уравнения (7.12), могут отличаться от растворимостей, определенных экспериментально.

7.5. Термодинамика растворения сильных электролитов

Химическая сущность образования растворов сильных электролитов состоит в разрушении кристаллических ионных решеток и образовании гидратированных ионов, равномерно распределенных в объеме растворителя. Кристаллы сильных электролитов и гидратированные катионы и анионы имеют собственные термодинамические характеристики.

Рассмотрим для примера равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимого хлорида серебра. Ниже приведены соответствующие значения $\Delta G_{f,298}^\circ$, $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° для AgCl и ионов Ag^+ и Cl^- в водном растворе.

Уравнение реакции	$\text{AgCl(к)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$
$\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-109,54 77,1 -131,29
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-126,78 +105,75 -167,07
S_{298}° , Дж/(моль·К)	+96,23 +73,39 +56,74

Из этих данных можно рассчитать термодинамические характеристики растворения 1 моль хлорида серебра в воде:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{растворения}}^\circ &= 77,1 - 131,29 - (-109,54) = 55,35 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta H_{\text{растворения}}^\circ &= 105,75 - 167,07 - (-126,78) = 65,46 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta S_{\text{растворения}}^\circ &= 73,39 + 56,74 - (+96,23) = 33,90 \text{ Дж/(моль·К),} \\ -T\Delta S_{\text{растворения}}^\circ &= -298,15 \cdot 33,90 = -10\,107 \text{ Дж/моль} = -10,11 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Используя $\Delta G^\circ_{\text{растворения}}$, можно рассчитать ПР:

$$\lg \text{ПР} = \frac{\Delta G^\circ_{\text{растворения}}}{2,3RT}; \quad (7.13)$$

$$\lg \text{ПР} = \frac{55\,350}{2,3 \cdot 8,3144 \cdot 298,15} = 9,71,$$

$$\text{ПР} = 10^{-9,71} = 1,94 \cdot 10^{-10}$$

Т а б л и ц а 7.2. Термодинамические характеристики растворения сильных электролитов при 298 К (25 °С)

Реакция	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль · К)	$-T\Delta S^\circ$, кДж/моль
$\text{NaCl(к)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	−8,98	+3,75	+42,72	−12,73
$\text{NaNO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	−7,42	+19,02	+88,72	−26,44
$\text{AgNO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	−0,79	+22,89	+79,46	−23,68
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	−0,99	−5,26	−14,33	+4,27
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O(к)} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 10\text{H}_2\text{O(ж)}$	+2,81	+76,54	+247,42	−73,73
$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 3\text{Na}^+(\text{р}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{р})$	+14,49	−62,78	−259,30	+77,27
$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	+6,81	+20,09	+44,56	−13,28
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O(к)} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 7\text{H}_2\text{O(ж)}$	+8,16	+12,18	+13,5	−4,02
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(к)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O(ж)}$	+22,45	−2,48	−83,66	+24,93
$\text{BaSO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	+56,94	+25,59	−105,2	+31,35
$\text{AgCl(к)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	+55,35	+65,46	+33,9	−10,11

Уравнение (7.13) аналогично уравнению (5.5), так как *произведение растворимости является константой равновесия для обратимого процесса растворения.*

В табл. 7.2 приведены результаты расчета термодинамических характеристик для некоторых сильных электролитов, существенно различающихся своей растворимостью. Анализ этой таблицы позволяет сделать следующие выводы: высокая растворимость (выше 0,1 моль/л) чаще всего обусловлена значительным отрицательным вкладом $-T\Delta S$, который и определяет или отрицательное, или небольшое положительное значение $\Delta G_{\text{растворения}}$. Лишь изредка высокая растворимость сопровождается экзотермическим эффектом растворения. Это относится к со-

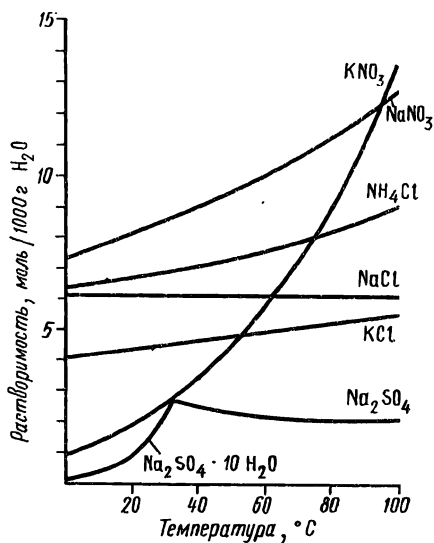


Рис. 7.3. Зависимость растворимости некоторых сильных электролитов от температуры

лям, образующим кристаллогидраты. Приведенный в табл. 7.2 Na_3PO_4 , $\Delta H^\circ_{\text{растворения}}$ которого составляет $-62,78$ кДж/моль, образует кристаллогидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Напротив, низкая растворимость (ниже $0,001$ моль/л) связана со значительным эндотермическим эффектом в сочетании с умеренным энтропийным вкладом, знак которого мало влияет на положительную величину ΔG .

При повышении температуры растворимость всех солей, $\Delta H^\circ_{\text{растворения}}$ которых больше нуля, увеличивается (рис. 7.3) в соответствии с принципом Ле Шателье. Поскольку растворение NaCl — процесс с небольшим эндотермическим эффектом, растворимость NaCl слабо зависит от температуры.

Кривая температурной зависимости растворимости сульфата натрия имеет излом при $32,4^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что при этой температуре происходит превращение кристаллогидрата в безводный сульфат натрия. Растворение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ является эндотермическим процессом (табл. 7.2), поэтому с ростом температуры его растворимость увеличивается до $32,4^\circ\text{C}$. Растворение же Na_2SO_4 характеризуется небольшой отрицательной энтальпией, поэтому при повышении температуры его растворимость медленно уменьшается.

7.6. Значение сильных электролитов в природе

Сильные электролиты широко распространены в природе. Благодаря способности диссоциировать в водных растворах нацело даже сравнительно небольшое содержание сильного электролита, растворенного в воде, создает заметную концентрацию гидратированных ионов, вследствие чего резко изменяются физические и химические свойства воды, раствор приобретает биологическую и геохимическую активность.

В неживой природе миграция важнейших катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) происходит в виде водных растворов сильных электролитов. Минеральный состав морской воды, воды рек и озер, грунтовых вод, почвенных растворов определяется главным образом растворенными в них гидратированными ионами сильных электролитов.

Растения и животные усваивают биологически активные элементы и используют их в своем метаболизме в виде гидратированных ионов, большая часть которых также образуется в результате диссоциации сильных электролитов.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Напишите уравнения диссоциации следующих сильных электролитов, используемых в качестве минеральных удобрений: хлорид калия, нитрат аммония, нитрат кальция, сульфат калия.

2. Вычислите суммарную концентрацию всех ионов в растворе, содержащем $0,1$ моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Вычислите ионную силу этого раствора.

3. Одной из причин непроизводительного использования фосфорных удобрений является образование чрезвычайно малорастворимых фосфатов железа FePO_4 и алюминия AlPO_4 . Запишите выражения закона действующих масс для

процесса растворения этих солей. Вычислите их растворимости, если $PR_{AlPO_4} = 1,7 \cdot 10^{-19}$, а $PR_{FePO_4} = 1,1 \cdot 10^{-26}$. Сравните их с растворимостью фосфата кальция, $PR_{Ca_3(PO_4)_2} = 1,0 \cdot 10^{-25}$.

4. Назовите растворы сильных электролитов, которые существуют в природе.

5. Вычислите молярную концентрацию (каждого иона) и ионную силу минеральной воды «Нарзан», содержащей (мг/л): HCO_3^- — 2000, SO_4^{2-} — 900, Cl^- — 200, Ca^{2+} — 600, Mg^{2+} — 200, Na^+ — 200, K^+ — 100.

Глава 8

Растворы слабых электролитов

Свойства растворов слабых электролитов в значительной степени обусловлены существующим в них равновесием между непродиссоциировавшими молекулами и ионами, которые образованы в результате частичной диссоциации молекул. Поэтому, приступая к изучению этой главы, следует вспомнить основные представления о химическом равновесии, изложенные в гл. 4, а также постоянно иметь в виду, что константы диссоциации слабых электролитов и константы гидролиза — это частные случаи констант равновесия.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Типы слабых электролитов.

Константы и степени диссоциации слабых электролитов. Термодинамика реакций диссоциации слабых электролитов.

Вода как слабый электролит. Водородный и гидроксильный показатели растворов. Способы измерения водородного показателя.

Буферные растворы.

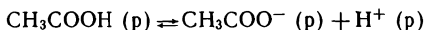
Гидролиз солей. Типы гидролиза, константы и степени гидролиза солей. Термодинамика гидролиза.

Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии и геохимии.

8.1. Диссоциация слабых электролитов

Слабые электролиты — это электролиты, которые в растворе неполностью диссоциируют на ионы.

Реакция диссоциации слабых электролитов описывается законом действующих масс и характеризуется константой равновесия и степенью диссоциации. Типичным слабым электролитом является уксусная кислота CH_3COOH , в водном растворе которой одновременно находятся непродиссоциировавшие молекулы, ацетат-ионы CH_3COO^- и катионы H^+ :



Учитывая, что в растворе уксусной кислоты преобладают непродиссоциировавшие молекулы (т. е. равновесие реакции диссоциации смещено влево), а концентрации ионов невелики, можно пренебречь небольшим отличием коэффициентов активности $f_{\pm}$

от единицы и получить следующее выражение закона действующих масс для реакции диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (8.1)$$

где K — константа равновесия, которую для реакций диссоциации часто называют константой диссоциации или константой ионизации; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — равновесные концентрации ионов CH_3COO^- , H^+ и молекул CH_3COOH .

Полная концентрация уксусной кислоты c равна суммарной концентрации непродиссоциировавшей и продиссоциировавшей уксусной кислоты или сумме равновесных концентраций непродиссоциировавших молекул и любого из двух сортов ионов, так как и число катионов H^+ , и число анионов CH_3COO^- равно числу продиссоциировавших молекул $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{дис}}$:

$$\begin{aligned} c &= [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{дис}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}^+] = \\ &= [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Степень диссоциации α есть отношение концентрации продиссоциировавших молекул $c_{\text{дис}}$ к полной концентрации молекул c .

Так же, как $c_{\text{дис}}$, величину α можно выразить через концентрации ионов. Например, для уксусной кислоты

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{дис}}}{c} = \frac{[\text{H}^+]}{c} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c}. \quad (8.3)$$

Из уравнения (8.3) можно получить выражения равновесных концентраций ионов и непродиссоциировавших молекул через c и α :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha c, \quad (8.4)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - \alpha c = (1 - \alpha)c. \quad (8.5)$$

После подстановки выражений (8.4) и (8.5) в уравнение (8.1) получаем уравнение, которое называют законом разбавления Оствальда:

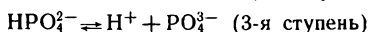
$$K = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (8.6)$$

С ростом общей концентрации степень диссоциации стремится к нулю, а при уменьшении общей концентрации — к единице.

8.2. Типы слабых электролитов

Слабые кислоты. Большая часть неорганических и почти все органические кислоты являются слабыми электролитами, например азотистая HNO_2 , угольная H_2CO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 , ортокремниевая H_4SiO_4 , муравьиная HCOOH , щавелевая $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Многие слабые кислоты являются многоосновными,

т. е. содержат два или больше катионов H^+ , способных отщепляться в водном растворе. Диссоциация таких слабых кислот происходит ступенчато. Катионы H^+ отщепляются не все сразу, а по одному:



Для каждой ступени диссоциации слабой многоосновной кислоты устанавливается равновесие, которое характеризуется своей константой равновесия (константой диссоциации). Например, для ортофосфорной кислоты константы выражаются следующими соотношениями:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3} \quad (1\text{-я ступень}); \quad (8.7)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8} \quad (2\text{-я ступень}); \quad (8.8)$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12} \quad (3\text{-я ступень}). \quad (8.9)$$

Следует отметить, что константа диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени K_1 описывает процесс диссоциации молекул H_3PO_4 , а константы K_2 и K_3 — реакции диссоциации дигидрофосфат-иона $H_2PO_4^-$ и гидрофосфат-иона HPO_4^{2-} соответственно.

Слабые основания. К ним относятся некоторые неорганические и органические основания, например NH_4OH , $Mg(OH)_2$, CH_3NH_2 . Многокислотные слабые основания, т. е. основания, молекулы которых могут отщеплять два или больше OH^- -ионов, диссоциируют ступенчато. Каждая из ступеней диссоциации слабых многокислотных оснований характеризуется константой диссоциации.

Амфолиты (амфотерные электролиты). Это слабые электролиты, проявляющие как свойства слабых кислот, так и свойства слабых оснований. Амфолитами являются вода, гидроксиды некоторых металлов (например, $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_4$), аминокислоты (например, глицин NH_2CH_2COOH , аланин $NH_2CH_2CH_2COOH$).

Некоторые средние соли. Например, $ZnCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(CNS)_3$.

Внутренние сферы комплексных солей. Например, $[TiF_6]^{2-}$, $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$, $[Ag(NO_2)_2]^-$. Подробнее см. гл. 13.

8.3. Термодинамика диссоциации слабых электролитов в растворах

Диссоциация слабых электролитов в водных растворах почти всегда является слабо эндотермической и редко — очень слабо экзотермической реакцией (табл. 8.1): ΔH° этих реакций имеют

Таблица 8.1. Термодинамические характеристики диссоциации слабых электролитов в водных растворах при 298 К (25 °С)

Реакция	pK	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/ (моль·К)	$-T\Delta S^\circ$, кДж/моль
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	+13,99	+79,87	+55,81	-80,7	+24,06
$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	+4,75	+27,16	+5,40	-73,0	+21,76
$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	+6,35	+36,27	+10,9	-85	+25,37
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	+10,36	+59,12	+15,9	-145	+43,22
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	+2,16	+12,34	-5,52	-60	+17,86
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	+7,20	+41,06	+1,25	-134	+39,81
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	+11,90	+67,92	+11,9	-188	+56,02
$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	+3,18	+18,15	-7,03	-84	+25,18
$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	+1,99	+11,35	-20,55	-107,1	+31,90
$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	+7,03	+40,13	+26,94	-44,3	+13,19
$AlOH^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + OH^-$	+9,71	+55,44	+8,71	-156,7	+46,73
$FeOH^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$	+11,51	+65,69	+29,01	-123,1	+36,68
$CdOH^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + OH^-$	+3,72	+21,27	+1,01	-68	+20,26
$HgOH^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + OH^-$	+10,42	+59,45	+25,56	-113,7	+33,89

Примечание. Символ p обозначает «lg».

небольшие положительные или очень малые отрицательные значения. Исключение составляет диссоциация воды, для которой ΔH составляет +55,8 кДж/моль. Этот тепловой эффект наглядно проявляется в ощутимом нагреве растворов при нейтрализации концентрированных растворов кислот концентрированными растворами оснований, т. е. в процессе, обратном диссоциации воды. Если сравнить вклады в $\Delta G_{\text{диссоциации}}$ энтальпийного и энтропийного слагаемых, то они оказываются в целом соизмеримыми по абсолютным значениям, причем диссоциация слабых электролитов всегда сопровождается уменьшением энтропии. Это объясняется тем, что в результате диссоциации слабых электролитов образуются гидратированные ионы, гидратные оболочки которых включают в свой состав молекулы воды, которые до этого процесса были свободными, а как отмечалось в гл. 5, уменьшение числа частиц в реакции всегда сопровождается падением энтропии.

Константы диссоциации слабых электролитов с ростом температуры, как правило, сначала слабо увеличиваются, а затем, после достижения максимума, слабо уменьшаются (табл. 8.2). Такая температурная зависимость объясняется влиянием двух противоположно направленных воздействий. С одной стороны, диссоциация слабых электролитов — почти всегда слабо экзотермическая реакция ($\Delta H > 0$), поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры должно вызывать небольшое смещение равновесия в сторону усиления диссоциации. С другой стороны, при увеличении температуры снижается диэлектрическая проницаемость воды, разделяющей ионы в растворе, вследствие чего усиливается обратный процесс — соединение ионов. В области более низких температур преобладает

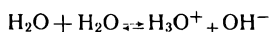
Таблица 8.2. Изменение ионного произведения воды и констант диссоциации слабых кислот в зависимости от температуры

Температура, °С	$K_w \cdot 10^4$	$K_{\text{HCOOH}} \cdot 10^4$	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times 10^5$
0	0,114	1,638	1,657
20	0,292	1,765	1,753
25	0,681	1,770	1,754
30	1,008	1,768	1,750
40	1,460	1,716	1,703
50	5,470	1,650	1,633
60	9,610	1,551	1,542
100	55,0	—	—

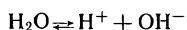
влияние первого фактора, при более высоких температурах — влияние второго фактора. Исключение составляет вода, у которой высокий эндотермический эффект диссоциации приводит к существенному усилению диссоциации с увеличением температуры.

8.4. Ионное произведение воды

Вода — слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ . В результате взаимодействия между молекулами в воде всегда присутствуют ионы OH^- и H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+):



Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением



Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциаций

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (\text{при } 22^\circ\text{C}) \quad (8.10)$$

и ионным произведением воды

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (\text{при } 22^\circ\text{C}). \quad (8.11)$$

Связь между константой диссоциации и ионным произведением воды можно установить, если рассчитать молярную концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$. Поскольку подавляющее большинство молекул воды не диссоциирует, $[\text{H}_2\text{O}]$ практически равна общей молярной концентрации воды, которую можно рассчитать, разделив массу 1 л воды на ее молярную массу: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$ моль/л. Подставляя это значение в уравнение (8.10), получаем

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- равны:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При добавлении к воде кислоты концентрация катионов H^+ увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов OH^- в соответствии с принципом Ле Шателье убывает. При добавлении к воде щелочи концентрации ионов изменяются в обратном направлении. Ионное же произведение воды независимо от изменения концентраций ионов остается при неизменной температуре постоянным. Постоянство ионного произведения воды позволяет вычислять концентрацию OH^- по числовому значению концентрации H^+ , и наоборот.

Диссоциация воды усиливается с повышением температуры. Как видно из табл. 8.2, в интервале от 0 до 100 °C ионное произведение воды изменяется в 500 раз.

8.5. Водородный показатель

Водородный показатель pH — это отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (8.12)$$

Если коэффициент активности ≈ 1 , это определение почти равноценно менее точному: pH есть отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов H^+ в растворе:

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (8.13)$$

pH применяют в качестве меры концентрации и активности потому, что это гораздо более экономный способ записи. Например, запись $a_{H^+} = [H^+] = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л содержит 8 знаков. $pH = -\lg(2,1 \cdot 10^{-6}) = 5,88$. В этой записи 4 знака.

Отрицательный десятичный логарифм активности гидроксид-ионов OH^- называют гидроксильным показателем pOH . Используя обозначения pH и pOH , можно иначе записать ионное произведение воды:

$$a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14}, \quad (8.14)$$

$$-\lg a_{H^+} - \lg a_{OH^-} = 14, \quad (8.15)$$

$$pH + pOH = 14. \quad (8.16)$$

Для чистой воды и нейтральных растворов $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. Если концентрация катионов H^+ выше 10^{-7} моль/л, то раствор будет кислым; pH кислых растворов меньше семи. Если концентрация гидроксид-ионов OH^- выше 10^{-7} , то раствор будет щелочным; pH щелочных растворов больше семи.

Пределы изменения pH водных растворов определяются растворимостью кислот и щелочей в воде и коэффициентами активности в концентрированных растворах кислот и щелочей. Ниж-

ний предел рН лежит около значения для 10 М НСl, имеющего коэффициент активности 10,44 (см. раздел 7.2). Для этого раствора $\text{pH} = -\lg(10 \cdot 10,44) = -2,02$. Верхний предел для 10 М КОН составляет: $\text{pOH} = -\lg(10 \cdot 6,22) = -1,79$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + 1,79 = 15,79$.

Диапазоны изменения активности катионов H^+ и рН для растворов с различной реакцией среды представлены ниже:

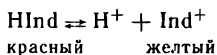
Среда	Кислая	Нейтральная	Щелочная
a_{H^+} , моль/л	от 10^2 до 10^{-7}	10^{-7}	от 10^{-7} до $10^{-15,8}$
рН	от -2 до 7	7	от 7 до 15,8

Для точного определения рН используют стеклянные электроды, потенциал которых меняется в зависимости от активности катионов H^+ в исследуемом растворе. Потенциал стеклянных электродов измеряют с помощью электронных потенциометров. Для приблизительного определения рН служат кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы — это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора.

Широкое распространение получили индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых сообщают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора метилового оранжевого окрашивают раствор в красный цвет, а его анион — в желтый.

Диссоциация кислотно-основных индикаторов, которые являются слабыми электролитами, подчиняются закону действующих масс. Например, индикатор метиловый оранжевый является слабой кислотой, в его растворе устанавливается равновесие между молекулами HInd и Ind^- -ионами:



Эта обратимая реакция характеризуется константой диссоциации индикатора

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}^+]}{[\text{HInd}]} \quad (8.17)$$

Уравнение (8.17) легко преобразовать в форму

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]}, \quad (8.18)$$

которая показывает, что отношение концентраций различно окрашенных форм $[\text{Ind}^-]$ и $[\text{HInd}]$ зависит от концентрации $[\text{H}^+]$ и природы индикатора, которая проявляется через константу диссоциации индикатора K_{HInd} .

Содержание индикатора в растворе ничтожно по сравнению с содержанием основных компонентов раствора, поэтому его диссоциация не сказывается на рН раствора. Наоборот, равновесие

диссоциации индикатора смещается в зависимости от рН анализируемого раствора. Если индикатор вводится в раствор, в котором $[H^+] = K_{HInd}$, то концентрации различно окрашенных ионной $[Ind^-]$ и молекулярной $[HInd]$ форм индикатора становятся равными, и раствор приобретает цвет, промежуточный между цветами, характерными для анионной и молекулярной форм (для метилового оранжевого это оранжевый цвет, средний между красным и желтым). Если концентрация H^+ намного больше, чем K_{HInd} , то окраска раствора будет определяться молекулярной формой индикатора, так как $[HInd] \gg [Ind^-]$. Наоборот, если $K_{HInd} \gg [H^+]$, то окраска раствора определяется ионной формой индикатора, так как $[Ind^-] \gg [HInd]$.

После логарифмирования уравнения (8.18) получаем уравнение

$$pH = -\lg K_{HInd} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}, \quad (8.19)$$

позволяющее определить, при каком рН происходит изменение окраски индикатора, если известна его константа диссоциации.

8.6. Буферные растворы

Буферные растворы — растворы, поддерживающие определенную концентрацию катионов водорода (рН) при разбавлении и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Буферные растворы содержат либо слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием, либо слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Буферными свойствами обладают также растворы, содержащие смеси солей слабых многоосновных кислот. Составы некоторых буферных растворов приведены в табл. 8.3.

Действие буферных растворов можно объяснить, используя закон действующих масс. Рассмотрим в качестве примера буферное действие ацетатного буферного раствора, содержащего уксусную кислоту и ее соль — ацетат натрия. Уксусная кислота и ацетат натрия диссоциируют с образованием ацетат-ионов CH_3COO^- .

Уксусная кислота — слабый электролит. Ее диссоциация, описываемая уравнением



Т а б л и ц а 8.3. Буферные растворы

Буферный раствор	Слабый электролит	Соль слабого электролита
Ацетатный	Уксусная кислота CH_3COOH	Ацетат натрия CH_3COONa
Формиатный	Муравьиная кислота $HCOOH$	Формиат натрия $HCOONa$
Аммиачный	Гидроксид аммония NH_4OH	Хлорид аммония NH_4Cl

подчиняется закону действующих масс:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (8.20)$$

Ацетат натрия — сильный электролит — в растворе диссоциирует полностью:

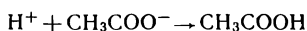


Под влиянием избытка ацетат-ионов CH_3COO^- равновесие диссоциации слабого электролита — уксусной кислоты — смещается влево, ее диссоциация подавляется. Вследствие незначительной диссоциации уксусной кислоты в буферном растворе ее равновесная концентрация мало отличается от общей концентрации кислоты $c_{\text{кисл}}$, а равновесная концентрация CH_3COO^- мало отличается от концентрации соли $c_{\text{соли}}$. Заменяв в уравнении (8.20) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ на $c_{\text{кисл}}$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ на $c_{\text{соли}}$, получаем

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}} \quad (8.21)$$

Так как $K_{\text{кисл}}$ — постоянная величина, то концентрация катионов H^+ зависит только от соотношения концентраций слабой кислоты и ее соли. При разбавлении или концентрировании раствора меняются абсолютные значения концентраций, а их отношение остается неизменным, поэтому при разбавлении и концентрировании концентрация H^+ и pH в буферном растворе не изменяются.

При добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества сильной кислоты существенного изменения концентрации H^+ не происходит потому, что подавляющее большинство катионов H^+ , поставляемых в раствор сильной кислотой, связывается ацетат-ионами CH_3COO^- в молекулы уксусной кислоты:



При добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества щелочи образующиеся при ее диссоциации гидроксид-ионы взаимодействуют с катионами H^+ . Однако и в этом случае заметного изменения концентрации последних в буферном растворе не происходит, так как их убыль возмещается диссоциацией новых молекул уксусной кислоты.

Аналогично действие любого буферного раствора, содержащего слабую кислоту и ее соль, а также буферных растворов на основе солей слабых многоосновных кислот.

Добавление больших количеств сильной кислоты или щелочи приводит к потере буферных свойств раствора. Количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи (моль), необходимое для смещения pH 1 л буферного раствора на одну единицу, называется буферной емкостью. Буферная емкость раствора тем выше, чем больше концентрация компонентов и чем меньше эти концентрации различаются между собой. Буферное действие практически прекращается, когда один из

Таблица 8.4. Формулы для расчета характеристик буферных растворов

Тип буферного раствора	$[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$	pH или pOH
Слабая кислота и ее соль	$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}$	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}$
Слабое основание и его соль	$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}$	$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}$

компонентов раствора израсходуется примерно на 90 %. Разбавление раствора не влияет заметно на изменение рН, но сильно влияет на буферную емкость.

В табл. 8.4 приведены формулы расчета концентрации H^+ или OH^- , рН или рОН буферных растворов.

8.7. Гидролиз солей

Гидролиз соли — это взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабой кислоты или слабого основания.

Можно выделить три типа гидролиза:

1) гидролиз по аниону происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных оснований.

Например, цианид калия KCN — соль, образованная слабой циановодородной кислотой HCN и сильным основанием KOH , испытывает гидролиз по аниону CN^- ;

2) гидролиз по катиону происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот.

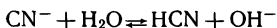
Например, хлорид алюминия AlCl_3 — соль, образованная катионом слабого основания $\text{Al}(\text{OH})_3$ и анионами сильной кислоты HCl , подвергается гидролизу по катиону Al^{3+} ;

3) гидролиз по катиону и аниону одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот.

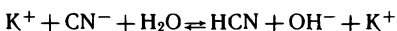
Например, ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, который является солью слабой уксусной кислоты CH_3COOH и слабого основания — гидроксида аммония NH_4OH , подвергается гидролизу и по аниону CH_3COO^- , и по катиону NH_4^+ .

Уравнения реакций гидролиза можно составить в трех формах: сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной.

Сокращенная ионная форма показывает, какой ион (катион или анион) при взаимодействии с водой образует слабый электролит. Например, гидролиз цианида калия заключается во взаимодействии цианид-иона CN^- с молекулой воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабой кислоты и гидроксид-ионы OH^- :



Полная ионная форма отличается от сокращенной ионной наличием в левой и правой частях уравнение химических формул ионов, не претерпевающих в результате гидролиза никаких изменений (в случае гидролиза KCN — это катионы калия):



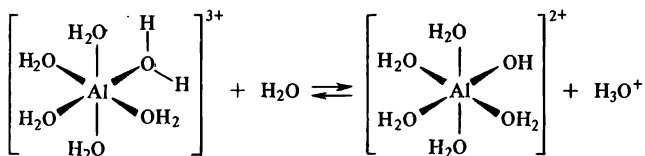
Молекулярную форму легко получить из полной

нонной формы, соединяя ионы в молекулы с учетом знаков заряда:

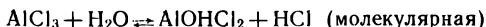
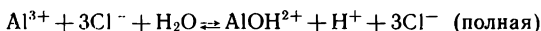
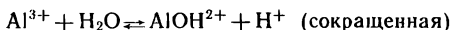


Если соль образована многозарядным анионом слабой кислоты (например, CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-}) или многозарядным катионом слабого основания (например, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), то гидролиз протекает в несколько стадий (ступенчато).

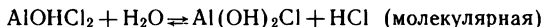
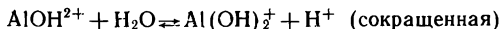
Для примера рассмотрим ступенчатый гидролиз AlCl_3 . Между малым по размеру, но имеющим большой заряд катионом Al^{3+} и молекулами воды происходит интенсивное ион-дипольное взаимодействие, в результате которого молекулы воды не только образуют прочную гидратную оболочку, но и существенно деформируются. Вследствие деформации молекул воды уменьшается их прочность и возрастает способность к диссоциации на ионы OH^- и H^+ . Образующиеся при этом гидроксид-ионы OH^- удерживаются зарядом катиона и остаются в гидратной оболочке, а катионы H^+ могут уходить в объем раствора:



Упрощенно первую стадию гидролиза AlCl_3 можно изобразить уравнениями в сокращенной и полной ионной формах, а также в молекулярной форме:



Диссоциацию второй молекулы воды, входящей в состав гидратной оболочки катиона Al^{3+} , т. е. вторую стадию гидролиза AlCl_3 , можно упрощенно изобразить в сокращенной ионной и молекулярной формах:



Третья ступень гидролиза AlCl_3 описывается уравнениями

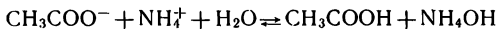


Какая же стадия гидролиза преобладает? В соответствии с принципом Ле Шателье по мере накопления в растворе катионов H^+ диссоциация молекул воды вследствие взаимодействия с катионом Al^{3+} подавляется. Как правило, гидролиз по второй и последующим ступеням происходит в значительно меньшей степени, чем гидролиз по первой ступени. Усилить гидролиз, т. е. сместить равновесие рассматриваемых выше обратимых реакций вправо, можно, удаляя из раствора ионы, определяющие реакцию среды (для гидролиза KCN — это гидроксид-ионы OH^- , для гидролиза AlCl_3 — это катионы H^+). Так, если в раствор AlCl_3 добавить щелочь, которая нейтрализует катионы H^+ , можно добиться полного превращения AlCl_3 в $\text{Al}(\text{OH})_3$. Следует отметить, что равновесия в растворах солей алюминия и состав частиц,

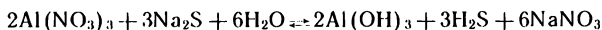
присутствующих в этих растворах, являются более сложными, чем в приведенных выше уравнениях.

Уравнения реакций гидролиза и по катиону и по аниону одновременно записываются аналогично рассмотренным реакциям, в которых гидролиз происходит с участием только одного из ионов.

Например, уравнение реакции гидролиза ацетата аммония в ионной форме выглядит так:



Реакции гидролиза, как правило, обратимы (обратные гидролизу реакции — это реакции нейтрализации слабых кислот и слабых оснований). *Необратимо гидролизуются только те соли, продукты гидролиза которых уходят из раствора в виде нерастворимых или газообразных соединений.* Необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакций обмена в водных растворах. Например, вместо ожидаемого Al_2S_3 при смешении растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяется газообразный сероводород:



Обратимые реакции гидролиза, как и прочие обратимые реакции, подчиняются закону действующих масс и характеризуются константой равновесия. Например, константа равновесия для реакции гидролиза KCN записывается так:

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (8.22)$$

В выражение этой и любой другой константы равновесия, характеризующей реакцию гидролиза, входит активность (равновесная концентрация) воды. В достаточно разбавленных растворах эту величину можно считать постоянной. Если умножить левую и правую части уравнения (8.22) на $[\text{H}_2\text{O}]$, то в левой части уравнения окажутся две постоянные K и $[\text{H}_2\text{O}]$. Произведение двух постоянных (константы равновесия гидролиза и концентрации воды) называется константой гидролиза:

$$K_1 = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (8.23)$$

Если в уравнении (8.23) числитель и знаменатель дроби умножить на одну и ту же величину $[\text{H}^+]$

$$K_1 = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} [\text{OH}^-][\text{H}^+], \quad (8.24)$$

то в числителе можно выделить ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+].$$

Отношение трех оставшихся концентраций равно величине, обратной константе диссоциации слабой кислоты HCN:

$$\frac{1}{K_{\text{HCN}}} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}. \quad (8.25)$$

Таким образом, константу гидролиза можно записать как отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{в}}/K_{\text{HCN}}. \quad (8.26)$$

В более общем виде это соотношение можно записать так:

$$K_{\text{г}} = K_{\text{в}}/K_{\text{кисл}}, \quad (8.27)$$

где $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации соответствующей слабой кислоты. Оно справедливо для всех солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями.

Нетрудно вывести аналогичные соотношения и для гидролизующихся солей других типов. Для солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами,

$$K_{\text{г}} = K_{\text{в}}/K_{\text{осн}}, \quad (8.28)$$

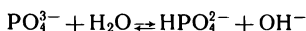
где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации соответствующего слабого основания.

Для солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами,

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}K_{\text{осн}}}. \quad (8.29)$$

Если реакция гидролиза идет в несколько ступеней, то каждая из ступеней характеризуется своей константой гидролиза. При расчете константы гидролиза для данной ступени нужно использовать константу диссоциации того слабого электролита, который на этой ступени образуется.

Так, на первой ступени гидролиза ортофосфата натрия Na_3PO_4



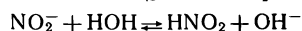
образуется гидрофосфат-анион. Константа диссоциации HPO_4^{2-} — это константа диссоциации ортофосфорной кислоты по третьей ступени K_3 (см. раздел 8.2).

Наряду с константой $K_{\text{г}}$ реакции гидролиза характеризуют другой величиной — степенью гидролиза.

Степень гидролиза h — это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу, $c_{\text{соли г}}$ к общей концентрации соли в растворе $c_{\text{соли}}$

$$h = \frac{c_{\text{соли г}}}{c_{\text{соли}}}. \quad (8.30)$$

Чтобы установить связь между h и $K_{\text{г}}$, рассмотрим уравнение гидролиза нитрита натрия NaNO_2 :



Из уравнения видно, что в результате взаимодействия одного нитрит-иона NO_2^- с молекулой воды образуется одна молекула слабой кислоты и один гидроксид-ион, поэтому концентрация гидролизованной соли равна, с одной стороны, концентрации образовавшейся слабой азотистой кислоты, а, с другой стороны, концентрации гидроксид-ионов:

$$c_{\text{соли г}} = [\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-]. \quad (8.31)$$

Учитывая это, степень гидролиза можно записать таким образом:

$$h = \frac{[\text{HNO}_2]}{c_{\text{соли}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{соли}}}. \quad (8.32)$$

Чтобы соотношение между константой и степенью гидролиза было простым, нужно сделать некоторые допущения. Так как в большинстве случаев $c_{\text{соли}} \gg c_{\text{соли г}}$, то часто (но не всегда) можно считать, что $h \ll 1$ и равновесная концентрация анионов равна общей концентрации соли:

$$[\text{NO}_2^-] = c_{\text{соли}}. \quad (8.33)$$

Заменив $[\text{NO}_2^-]$ на $c_{\text{соли}}$ в уравнении

$$K_1 = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

и умножив числитель и знаменатель этого уравнения на $c_{\text{соли}}$, получим

$$K_1 = \frac{[\text{HNO}_2]}{c_{\text{соли}}} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{соли}}} \cdot c_{\text{соли}} = h h c_{\text{соли}} = h^2 c_{\text{соли}}. \quad (8.34)$$

Отсюда

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_1}{c_{\text{соли}}}} \quad (8.35)$$

или после подстановки значения K_1 из уравнения (8.27)

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_{\text{ш}}}{K_{\text{кисл}} c_{\text{соли}}}} \quad (8.36)$$

Анализируя полученное выражение, можно отметить следующие общие закономерности гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований:

1) степень гидролиза уменьшается при увеличении концентрации раствора соли;

2) степень гидролиза зависит от силы кислоты (чем меньше $K_{\text{кисл}}$, т. е. чем слабее кислота, тем в большей степени гидролизует ее соль);

3) степень гидролиза зависит от температуры, так как в числителе подкоренного выражения (8.36) стоит $K_{\text{ш}}$, сильно зависящая от температуры, а константы диссоциации слабых кислот

зависят от температуры в меньшей степени, чем ионное произведение воды (см. табл. 8.2).

В результате гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания в растворе увеличивается концентрация гидроксид-ионов OH^- , и pH становится больше 7. Выведем уравнение, позволяющее вычислить pH растворов солей слабых кислот и сильных оснований.

Поскольку концентрации слабой кислоты и гидроксид-ионов OH^- , образующихся при гидролизе, равны, учитывая выражения (8.23) и (8.27) для константы гидролиза, можно записать:

$$\frac{K_{\text{ш}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{соли}}}, \quad (8.37)$$

отсюда концентрация гидроксид-ионов OH^-

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ш}} c_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл}}}}, \quad (8.38)$$

и так как

$$[\text{OH}^-] [\text{H}^+] = K_{\text{ш}}, \quad (8.39)$$

то

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{ш}}}{[\text{H}^+]} = \sqrt{\frac{K_{\text{ш}} c_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл}}}} \quad (8.40)$$

и

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{ш}} K_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}}. \quad (8.41)$$

Отсюда, после логарифмирования, получаем

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{ш}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} \quad (8.42)$$

или

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}. \quad (8.43)$$

Уравнения для расчета степени гидролиза и pH гидролизующихся солей двух других типов приведены в табл. 8.5.

Приведенные в табл. 8.5 соотношения справедливы при условии, что степень гидролиза намного меньше единицы, т. е. концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации соли, равны общей концентрации соли, а концентрация соли, подвергшейся гидролизу, пренебрежимо мала. Однако гидролиз многих солей, в особенности солей слабых кислот и слабых оснований, проходит достаточно глубоко. Степени гидролиза таких солей становятся близкими к единице. В таких случаях вычисление степени гидролиза следует проводить по формуле:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{c_{\text{соли}}}} / \left(1 - \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{c_{\text{соли}}}} \right). \quad (8.44)$$

Таблица 8.5. Уравнения для расчета констант, степеней гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей

Тип соли	Константа гидролиза K_r	Степень гидролиза h	pH раствора
Соль слабой кислоты и сильного основания	$\frac{K_{\Psi}}{K_{\text{кисл}}}$	$\sqrt{\frac{K_{\Psi}}{K_{\text{кисл}}c_{\text{соли}}}}$	$7 - \frac{1}{2}\lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{соли}}$
Соль сильной кислоты и слабого основания	$\frac{K_{\Psi}}{K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_{\Psi}}{K_{\text{осн}}c_{\text{соли}}}}$	$7 + \frac{1}{2}\lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2}\lg c_{\text{соли}}$
Соль слабого основания и слабой кислоты	$\frac{K_{\Psi}}{K_{\text{кисл}}K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_{\Psi}}{K_{\text{кисл}}K_{\text{осн}}}}$	$7 - \frac{1}{2}\lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2}\lg K_{\text{осн}}$

Термодинамика реакций гидролиза. При гидролизе солей типа KCN и AlCl_3 константы гидролиза выражаются соответственно уравнениями (8.27) и (8.28). Логарифмирование и применение уравнения (5.5) приводят к результату

$$\Delta G_r = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{кисл}} \quad (8.45)$$

по аниону

$$\Delta G_r = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{осн}} \quad (8.46)$$

по катиону

Уравнения (8.45) и (8.46) означают, что энтальпийный и энтропийный вклады в ΔG_r также являются разностями величин ΔH и $-T\Delta S$ реакций диссоциации воды и слабого электролита. Из табл. 8.1 видно, что диссоциация воды имеет гораздо большую по абсолютному значению положительную величину $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$, чем другие слабые электролиты. Именно поэтому для многих реакций гидролиза ΔH положительна и преобладает над вкладом $-T\Delta S$ (табл. 8.6). С ростом температуры увеличиваются числовые значения K_r и h большинства солей типа KCN и AlCl_3 .

Таблица 8.6. Термодинамические характеристики реакций гидролиза при 298 К (25 °С)

Реакция	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)	$-T\Delta S^\circ$, кДж/моль
Гидролиз по аниону				
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	+38,81	+54,56	+52,85	-15,75
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	+67,53	+61,33	-20,80	+6,20
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	+43,60	+44,90	+4,40	-1,31
$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$	+61,72	+62,84	+3,76	-1,12
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	+3,57	-3,84	-24,9	+7,41
Гидролиз по катиону				
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	+24,43	+47,1	+76	-22,67
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	+14,18	+26,8	+42,0	-12,62
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	+58,6	+54,8	-12,8	+3,80
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	+20,42	+30,25	+33,0	-9,83

8.8. Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии, геохимии

Среди неорганических кислот и оснований слабых электролитов намного больше, чем сильных. Почти все органические кислоты и основания также относятся к слабым электролитам. Особенно разнообразны по строению и свойствам слабые электролиты, входящие в состав клетки или являющиеся субстратами и продуктами жизнедеятельности растений и животных. Особую роль в живой природе играют аминокислоты, представляющие собой амфотерные электролиты.

Самый распространенный в природе слабый электролит — вода. Без нее не может проходить огромное число геохимических и агрохимических процессов и невозможно осуществление биохимических циклов клетки.

Значение слабых электролитов в геохимии, почвообразовании и жизнедеятельности клетки связано с важнейшими реакциями слабых электролитов: их способностью диссоциировать, участвовать в реакциях гидролиза, образовывать буферные растворы и системы.

В природе буферные растворы обеспечивают химическую устойчивость и нормальную работу ферментативных систем, так как многие ферменты могут функционировать только в определенных, достаточно узких диапазонах pH. Примеры некоторых природных буферных систем приведены в табл. 8.7.

Почвы благодаря содержащимся в них слабым электролитам обладают различной буферной емкостью. Почвенные буферные системы создают благоприятные условия для развития растений, большинство из которых не переносит больших колебаний pH и может вегетировать только на почвах, имеющих необходимые для них кислотнo-основные характеристики. При pH меньше 3 и больше 9 протоплазма клеток в корнях листостебельных растений сильно повреждается. Для почвенных микроорганизмов благоприятные диапазоны pH в ряде случаев уже, чем для растений. При повышении кислотности почвы жизнедеятельность бактерий угнетается, поэтому в кислых почвах нарушается микробное разложение органических веществ, гниение замедляется и происходит накопление аммония вместо нитратов.

Буферная емкость почвы определяет и ее экологическую устойчивость: несмотря на неблагоприятное действие кислотных дождей, почвы в определенных пределах могут сохранять постоянную концентрацию катионов H^+ .

Таблица 8.7. Природные буферные системы

Буферная система	pH	Буферная система	pH
Кровь человека	7,35...7,45	Молоко	6,6...6,9
Слюна	6,35...6,85	Морская вода	8,0
Желудочный сок	0,9	Томатный сок	4,3

Гидролиз солей — частный случай весьма распространенных в природе реакций гидролиза.

Гидролиз — это реакция обменного разложения между молекулами растворенного вещества и воды.

Гидролиз очень широко распространен в живой природе. Гидролиз белков, жиров и углеводов — одна из важнейших составных частей процесса усвоения продуктов питания организмами. Гидролиз аденозинтрифосфата с образованием аденозиндифосфата и неорганического фосфата является основой энергетики клетки. Реакции гидролиза — составные части цикла Кребса, занимающего центральное место в процессах обмена веществ в живых организмах.

В неживой природе гидролиз — один из важнейших процессов, в результате которых происходит разрушение одних горных пород и образование других, в том числе почвообразующих.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Составьте уравнения реакций диссоциации следующих слабых кислот: ортомышьяковой H_3AsO_4 , сернистой H_2SO_3 , сероводородной H_2S . Напишите для каждой ступени диссоциации уравнение закона действующих масс.

2. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе хлорной кислоты, содержащем $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л HClO_4 при 298,15 К. Изменится ли эта концентрация при нагревании раствора до 373,15 К?

3. Вычислите pH 3,6% ного раствора HCl с учетом и без учета коэффициентов активности (см. с. 61).

4. Объясните, почему не изменяется pH аммиачного буферного раствора при добавлении к нему небольших количеств: а) кислоты; б) щелочи?

5. Составьте уравнения реакций гидролиза следующих солей: нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, карбоната калия K_2CO_3 , гидросульфида натрия NaHS . Используя табл. 8.1, вычислите константы гидролиза этих солей.

Глава 9

Строение атома

Представления о строении атома необходимы для понимания двух последующих глав — «Периодический закон Д. И. Менделеева» и «Химическая связь».

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Основные принципы квантовой теории строения вещества: представления о корпускулярно-волновом дуализме явлений микромира, принципе неопределенности, уравнении Шредингера, волновой функции, атомной орбитали.

Квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое. Энергетические уровни и подуровни атома. Вид волновых функций, отвечающих различным орбитальным квантовым числам и распределение электронной плотности на различных атомных орбиталях.

Принципы заполнения электронных орбиталей атома в основном состоянии: принцип Паули, правило Хунда. Электронные емкости орбиталей, подуровней и уровней атома.

Способы записи электронных формул атома. Представления об электронном остове и орбиталях валентных уровней атома.

Т а б л и ц а 9.1. Сравнение характеристик объектов микро- и макромира

Частица	Заряд в единицах заряда электрона	Масса, а. е. м.**	Радиус, пм*
Электрон	-1	1/1837	0
Протон	+1	1	$6 \cdot 10^{-3}$
Нейтрон	0	1	$6 \cdot 10^{-3}$
Ядра	От +1 до +107	От 1 до 260	От $6 \cdot 10^{-3}$ до $30 \cdot 10^{-3}$
Атом Н	0	1	52,9
Атомы	0	От 1 до 260	От 52,9 до 240
Ионы	От -4 до +4	» 1 » 260	» 15 » 240
Пуля	0	$2,7 \cdot 10^{24}$	10^{10}

* 1 пм = 10^{-12} м.** а. е. м. — атомная единица массы, равная $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C (1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг).

9.1. Элементарные частицы и атомное ядро

Как известно, атомы состоят из ядра и электронов, а ядро — из протонов и нейтронов. Электроны, протоны и нейтроны являются элементарными частицами, т. е. мельчайшими известными частицами материи. Элементарные частицы, а также построенные из них атомные ядра, атомы и молекулы имеют чрезвычайно малые массы и геометрические размеры и поэтому обладают специфическими свойствами, отличающими их от объектов привычного нам мира вещей — макромира, и образуют свой мир — микромир. Сравнительные характеристики объектов микромира и одного из предметов макромира — пули — приведены в табл. 9.1.

Чрезвычайно большие отличия масс и геометрических размеров частиц микромира от предметов макромира приводят к тому, что в микромире перестают действовать некоторые законы классической механики. И, напротив, в микромире проявляются те действия законов квантовой механики, которые не ощущаются в повседневной жизни.

9.2. Квантово-механические принципы строения вещества

Квантовая механика. Это наука о строении и свойствах элементарных частиц, ядер, атомных и молекулярных объектов, об их превращениях и о явлениях, сопровождающих эти превращения. Квантовая механика дает исчерпывающее принципиальное объяснение атомных и молекулярных явлений. Для таких простых объектов, как атом водорода или молекула водорода, квантово-механические решения в настоящее время точнее и полнее, чем эксперимент. Для сложных атомов и молекул эти решения менее точны. Уменьшение точности происходит не по принципиальным причинам, а из-за сложности расчетов и недостаточных возможностей ЭВМ.

Специфика квантовой механики как науки сводится к тому, что в ней используют:

1) понятия, некоторые из которых не имеют аналогий в макромире;

2) более общие законы, частными случаями которых являются законы классической механики макромира;

3) сложный математический аппарат.

Корпускулярно-волновой дуализм. Для объяснения этой теории необходимо вспомнить классические определения понятий «частица» и «волна».

Частица (корпускула) — это сосредоточение вещества в малой части пространства. Движение частицы характеризуется траекторией, т. е. координатами и скоростью в каждый момент времени.

Волна — это процесс, занимающий значительный объем трехмерного пространства и развивающийся во времени, чаще всего как периодический процесс. Характеристиками волны являются ее длина, частота, скорость движения, амплитуда и знак амплитуды.

Л. де Бройль в 1924 г. предположил, что все тела в природе обладают одновременно и волновыми и корпускулярными свойствами. Уравнение де Бройля отражает этот дуализм (двойственность):

$$\lambda = h/(mv). \quad (9.1)$$

Оно объединяет характеристику волнового процесса — длину волны λ и характеристику корпускулярного движения — импульс mv , где m — масса частицы, v — ее скорость.

В макромире корпускулярно-волновой дуализм незаметен — движение тел хорошо описывается как движение частиц. Причина этого в том, что h — постоянная Планка очень мала ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж), поэтому *длины волн оказываются соизмеримыми с размерами частиц только в микромире*. Например, электрон атома водорода движется с такой скоростью, что его длина волны равна 332 пм, а радиус атома водорода равен 52,9 пм, поэтому электрон в атоме водорода проявляет волновые свойства. Напротив, пуля массой 9 г, вылетающая из ствола со скоростью 1000 м/с, обладает $\lambda = 3,3 \cdot 10^{-6}$ пм, при размере около 1 см (10^{10} пм). В размере пули уместится около 10^{16} длин волн. Иначе говоря, волны всегда будут оставаться внутри пули, они никак не будут проявляться, и пуля будет двигаться как частица.

Корпускулярно-волновой дуализм был подтвержден экспериментально интерференцией и дифракцией электронов, протонов, нейтронов, атомов, а также корпускулярным поведением фотонов.

Принцип неопределенности. В классической физике предполагается, что координату x и скорость v частицы можно определить с любой точностью, т. е. погрешности Δx и Δv могут быть сколь угодно малы. В. Гейзенберг (1927) установил, что для час-

тиц микромира это неверно. Координата и скорость всегда имеют погрешности определения. Погрешности определения координаты Δx и составляющей скорости вдоль оси x Δv_x связаны соотношением Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta v_x m \geq h/2\pi. \quad (9.2)$$

Из соотношения (9.2) следует, что координата и скорость для микрочастиц обладают некоторыми неопределенностями, они как бы размыты.

Принцип неопределенности означает, что движение микрочастиц нельзя характеризовать траекторией как точной линией. Движение электрона в атоме нельзя рассматривать как движение точечного заряда по строго определенной замкнутой траектории — орбите.

Волновая функция. Учитывая волновые свойства электрона, для описания его движения в квантовой механике пользуются волновой функцией, которая обозначается греческой буквой пси Ψ . Главные свойства волновой функции таковы:

1) в любой точке пространства с координатами x, y, z она имеет определенные знак и амплитуду: $\Psi(x, y, z)$;

2) квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x, y, z)|^2$ равен вероятности нахождения частицы в единице объема, т. е. плотности вероятности.

Плотность вероятности обнаружения электрона на различных расстояниях от ядра атома изображают несколькими способами. Часто ее характеризуют числом точек в единице объема (рис. 9.1, а). Точечное изображение плотности вероятности напоминает облако. Говоря об электронном облаке, следует иметь в виду, что электрон — это элементарная частица, проявляющая одновременно и корпускулярные и волновые свойства. Область вероятности обнаружения электрона не имеет четких границ. Однако можно выделить пространство, где вероятность его обнаружения максимальна.

На рис. 9.1, а показан «разрез» электронной плотности функции $1s$, проходящий через ядро, а штриховой линией обозначена сферическая поверхность, внутри которой вероятность обнаружения электрона составляет 90 %. На рис. 9.1, б приведено контурное изображение электронной плотности в атоме водорода. Ближайший к ядру контур охватывает область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона 10 %, вероятность же обнаружения электрона внутри второго от ядра контура составляет 20 %, внутри третьего — 30 % и т. д. На рис. 9.1, в электронное облако изображено в виде сферической поверхности, внутри которой вероятность обнаружения электрона составляет 90 %.

Наконец, на рис. 9.1, г двумя способами показана вероятность обнаружения электрона $1s$ на разных расстояниях r от ядра: вверху показан «разрез» этой вероятности, проходящий через ядро, а внизу — сама функция $4\pi r^2 |\Psi_{1s}|$.

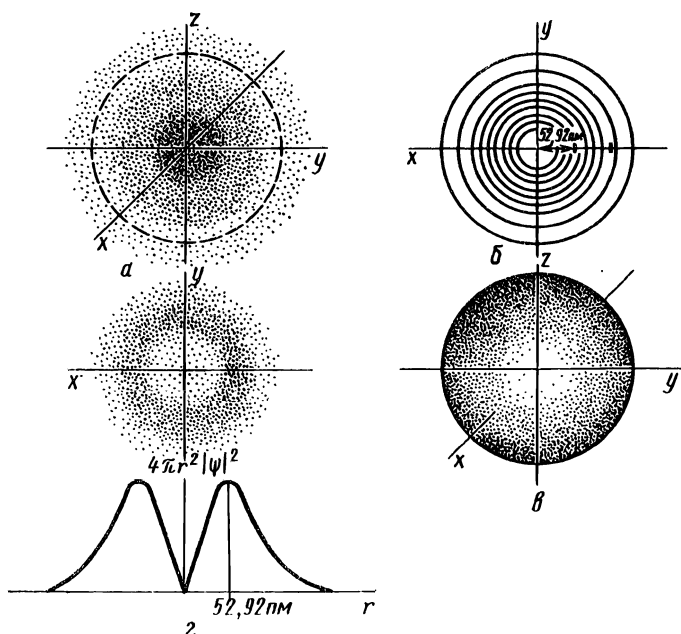


Рис. 9.1. Различные способы изображения электронного облака атома водорода в основном состоянии

Уравнение Шредингера. Это фундаментальное уравнение квантовой механики связывает полную энергию частицы E , равную сумме потенциальной и кинетической энергий, потенциальную энергию U , массу частицы m и волновую функцию Ψ . Для одной частицы, например электрона массой m_e , оно имеет следующий вид*:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (9.3)$$

С математической точки зрения это уравнение с тремя неизвестными: Ψ , E и U . Решить его, т. е. найти эти неизвестные, можно, если решать его совместно с двумя другими уравнениями (для нахождения трех неизвестных требуется три уравнения). В качестве таких уравнений используют уравнения для потенциальной энергии и граничных условий.

Уравнение потенциальной энергии не содержит волновую функцию Ψ . Оно описывает взаимодействие заряженных частиц

* Символы $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$ означают вторые частные производные от Ψ -функции. Это производные от первых производных. Смысл первой производной совпадает с тангенсом угла наклона функции Ψ от аргумента x , y , или z на графиках $\Psi = f_1(x)$, $\Psi = f_2(y)$, $\Psi = f_3(z)$.

по закону Кулона. При взаимодействии одного электрона с ядром, имеющим заряд $+z$, потенциальная энергия равна:

$$U = -\frac{ze^2}{r}, \quad (9.4)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Это случай так называемого одноэлектронного атома. В более сложных системах, когда заряженных частиц много, уравнение потенциальной энергии состоит из суммы таких же кулоновских членов.

Уравнением граничных условий является выражение

$$\Psi \rightarrow 0, \text{ если } r \rightarrow \infty. \quad (9.5)$$

Оно означает, что волновая функция электрона стремится к нулю на больших расстояниях от ядра атома.

Решение уравнения Шредингера позволяет найти волновую функцию электрона $\Psi(x, y, z)$ как функцию координат. Это распределение Ψ называется орбиталью. Другими словами, орбиталь — это заданная в пространстве волновая функция $\Psi(x, y, z)$.

Система уравнений, включающая уравнения Шредингера, потенциальной энергии и граничных условий, имеет не одно, а много решений. Каждое из решений одновременно включает $\Psi(x, y, z)$ и E , т. е. описывает электронное облако и соответствующую ему полную энергию. Каждое из решений определяется квантовыми числами.

Физический смысл квантовых чисел можно понять, рассмотрев колебания струны, в результате которых образуется стоячая волна (рис. 9.2).

Длина стоячей волны λ и длина струны b связаны уравнением

$$\lambda = 2b/n. \quad (9.6)$$

Длина стоячей волны может иметь лишь строго определенные значения, отвечающие числу n , которое принимает только целочисленные неотрицательные значения 1, 2, 3 и т. д. Как видно из рис. 9.2, число максимумов амплитуды колебаний, т. е. форма стоячей волны, однозначно определяется значением n .

Поскольку электронная волна в атоме представляет собой более сложный процесс, чем стоячая волна струны, значения волновой функции электрона определяются не одним, а четырьмя числами, которые называются квантовыми числами и обозначаются буквами n , l , m и s . Данному набору квантовых чисел n ,

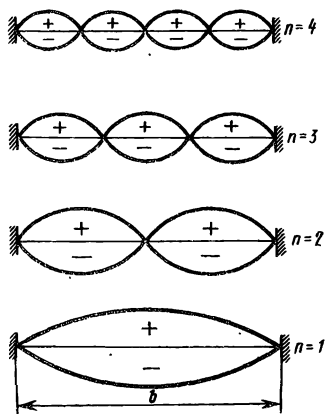


Рис. 9.2. Стоячие волны в натянутой струне

l, m одновременно отвечают определенной волновой функции $\Psi_{n,l,m}$ и полная энергия $E_{n,l}$. Квантовое число m при E не указывают, так как в отсутствие внешнего поля E от него не зависит. Квантовое число s не влияет ни на $\Psi_{n,l,m}$, ни на $E_{n,l}$.

9.3. Квантовые числа. Энергии и конфигурации электронных орбиталей атома

Главное квантовое число n . В одноэлектронном атоме, т. е. в системе, состоящей из двух заряженных частиц — ядра с зарядом $+z$ и одного электрона, главное квантовое число однозначно определяет полную энергию электрона:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m_e e^4 z^2}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad (9.7)$$

где m_e — масса электрона; e — заряд электрона; h — постоянная Планка.

Принято говорить, что главное квантовое число определяет энергетический уровень электрона в атоме.

Чем больше n , тем слабее электрон связан с ядром и больше его орбиталь. Графически связь между средним радиусом электронного облака уровня n и соответствующей энергией E_n изображается энергетической или потенциальной «ямой» одноэлектронного атома. На рис. 9.3 эта «яма» изображена с горизонталями, означающими энергетические уровни E_n , отсчитываемые вниз от уровня $E_\infty = 0$, который отвечает электрону, удалившемуся от ядра в бесконечность.

Поскольку величины E_n имеют знак «минус» [см. уравнение (9.7)], энергетический уровень E_1 дает минимальное значение полной энергии электрона. Ниже этого значения энергия электрона быть не может. Энергетический уровень E_1 называется основным или невозбужденным.

Остальные уровни являются возбужденными, так как электрон поднимается на них с основного уровня в результате воз-

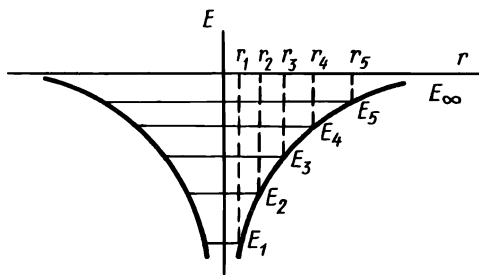


Рис. 9.3. Потенциальная «яма» одноэлектронного атома

буждения атома. Такое возбуждение, например, достигается поглощением кванта света с энергией:

$$h\nu = E_i - E_1,$$

где E_i — энергия электрона на любом i -м уровне.

С возбужденного уровня i электрон может перейти на более высокий уровень k опять-таки после поглощения кванта энергии:

$$h\nu = E_k - E_i.$$

Обратный переход происходит самопроизвольно с испусканием кванта света той же энергии:

$$h\nu = E_k - E_i = \frac{2\pi^2 m_e e^4 z^2}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right).$$

Каждый из подобных переходов происходит с излучением или поглощением кванта энергии, строго определенного квантовыми числами n_i и n_k :

$$\Delta E_{k \rightarrow i} = -\Delta E_{i \rightarrow k} = h\nu.$$

В многоэлектронном атоме полная энергия также в основном определяется главным квантовым числом и в меньшей степени зависит от другого квантового числа l .

Орбитальное квантовое число l . Это число определяет момент количества движения электрона и характеризует пространственную форму электронного облака.

В многоэлектронных атомах происходит расщепление энергетических уровней на подуровни (рис. 9.4), т. е. оказывается, что электроны при одинаковом n несколько различаются значениями полной энергии $E_{n,l}$. Расщепление энергетических уровней в многоэлектронных атомах можно объяснить тем, что энергия каждо-

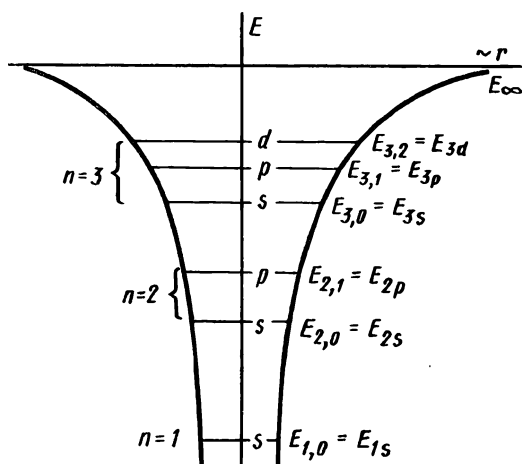


Рис. 9.4. Потенциальная «яма» многоэлектронного атома

ков. Существенно при этом, что в основных своих чертах конфигурация, форма электронных облаков, не зависит от главного квантового числа, а определяется значением l . Иными словами, $1s$, $2s$, $3s$ и т. д., то есть все s -облака, все Ψ_{ns} -функции подобны друг другу и различаются размерами, которые увеличиваются с ростом n (рис. 9.5). Если побочное квантовое число $l = 0$, то независимо от главного квантового числа волновые функции s -электронов имеют шаровую форму, шаровую симметрию. На рис. 9.6, *а* изображена волновая функция $\Psi_{1,0} = \Psi_{1s}$, отвечающая $n = 1$ и $l = 0$, ее квадрат, определяющий плотность электронного облака (рис. 9.6, *б*), и, наконец, функция $4\pi r^2 |\Psi|^2$, которая определяет вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра (рис. 9.6, *в*). Вероятность нахождения электрона максимальна для некоторого определенного расстояния $r_{\max}$. Это следствие того, что уменьшению плотности электронного облака $|\Psi_{1,0}|^2$ с ростом r противостоит увеличение поверхности шара, равной $4\pi r^2$.

Плотность электронного облака $1s$, как, впрочем, и любого другого, асимптотически приближается к нулю при росте расстояния r , у него отсутствует четкая граница. Другими словами, плотность $|\Psi_{1,0}|^2$ быстро уменьшается с ростом r , но сказать, где, при каком r , эта плотность равна нулю, нельзя так же, как нельзя сказать, где кончается земная атмосфера.

Подобно синусоидальной волне, амплитуда которой обладает знаком, электронное облако имеет области с различными знаками Ψ_{ns} . Это проявление волновых свойств электрона в атоме. Волновая функция Ψ_{1s} сохраняет знак при любых r (рис. 9.7). Волновые функции Ψ_{2s} и Ψ_{3s} имеют на разных удалениях от ядра

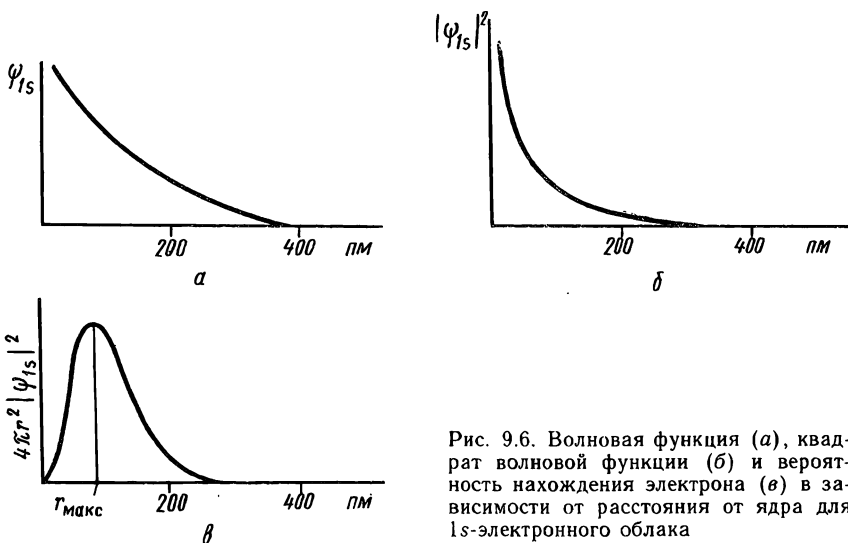


Рис. 9.6. Волновая функция (*а*), квадрат волновой функции (*б*) и вероятность нахождения электрона (*в*) в зависимости от расстояния от ядра для $1s$ -электронного облака

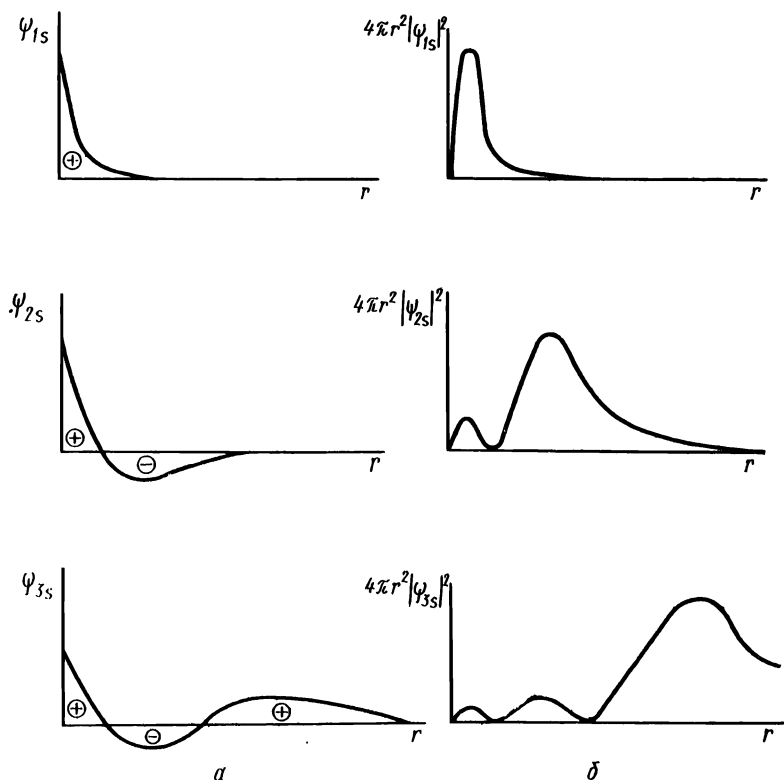


Рис. 9.7. Сравнение $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -волновых функций (а) и соответствующих им вероятностей нахождения электрона (б) на расстоянии r от ядра

различные знаки. Знак волновой функции важен при сложении волновых функций: при интерференции двух любых волн их положительные и отрицательные части могут взаимоуничтожаться или складываться, точно так же могут взаимоуничтожаться или суммироваться волновые функции.

На рис. 9.7 нетрудно увидеть, что характер изменения Ψ_{2s} и Ψ_{3s} означает существование у электронного облака $2s$ двух сферических областей, «слоев», с высокой электронной плотностью, а у электронного облака $3s$ — трех таких областей повышенной плотности.

Иную симметрию имеют облака p -электронов, для которых орбитальное квантовое число $l = 1$. Для этих облаков при любом главном квантовом числе n характерна конфигурация гантели (рис. 9.8, а). Если вместо размытого облака условно изображать его несуществующие границы (рис. 9.8, б), то символически p -облако можно представить в виде объемной «восьмерки», в центре которой находится ядро (рис. 9.8, в).

Еще сложнее конфигурация d -облаков ($l = 2$) (рис. 9.9).

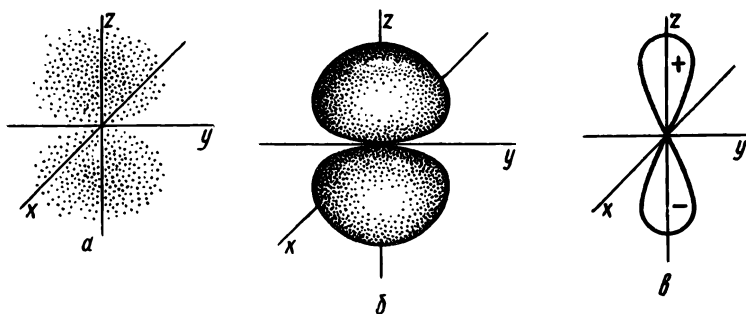


Рис. 9.8. Различные способы изображения p -электронного облака:

a — вид «снаружи»; b — изображение в виде поверхностей, внутри которых вероятность обнаружения электрона составляет 90 %; $в$ — условное изображение

Эти облака имеют форму четырехлепестковых розеток, т. е. двух объемных восьмерок, расположенных по отношению друг к другу под углом в 90° . Ядро находится в точке «пересечения» этих восьмерок. Другая возможная форма d -облаков — объемная восьмерка с кольцом, окружающим перемычку.

Магнитное квантовое число m . Это число определяет квантовый характер взаимодействия электронов атома с внешним магнитным полем. Им определяется число орбиталей на каждом подуровне и задается взаимное расположение электронных облаков на данном подуровне.

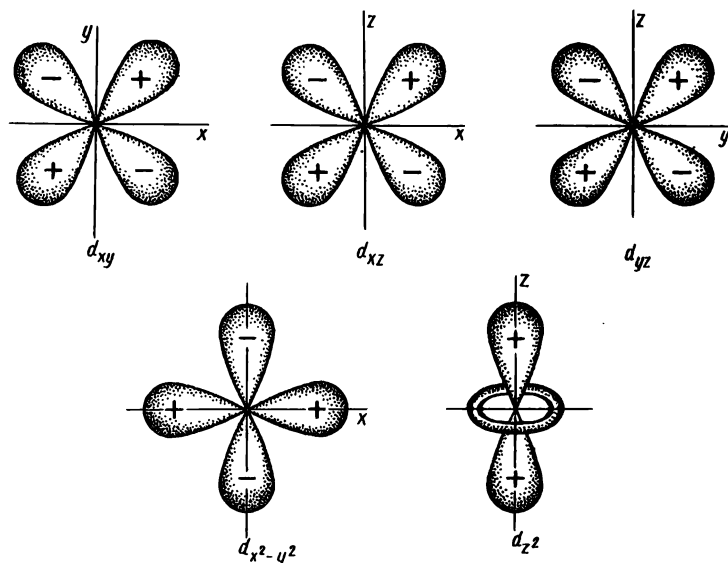


Рис. 9.9. Пять различных возможностей расположения в пространстве d -электронных облаков

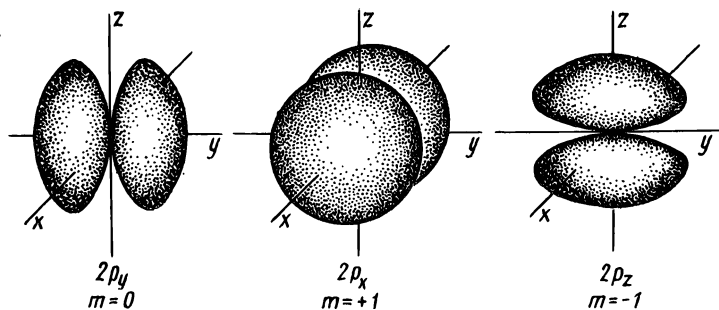


Рис. 9.10. Три возможности расположения p -электронных облаков в пространстве в соответствии с тремя различными значениями магнитного квантового числа

Величина m может принимать целочисленные отрицательные и положительные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Это означает, что каждому значению l соответствует свой набор магнитных квантовых чисел m , состоящий из $2l + 1$ таких чисел. Иными словами, на подуровне l , независимо от главного квантового числа n , всегда имеется $2l + 1$ атомных орбиталей.

Для s -подуровня $l = 0$ и потому m имеет единственное значение: $m = 0$. Таким образом, на s -подуровне всегда существует единственная s -орбиталь.

Для p -электронов или p -подуровня $l = 1$ и m приобретает три значения: $-1, 0, +1$, т. е. p -подуровень всегда имеет три p -орбитали.

Аналогично d -подуровень с $l = 2$ имеет $m = -2, -1, 0, +1, +2$ и, следовательно, пять орбиталей, а f -подуровень с $l = 3$ имеет $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, т. е. семь орбиталей.

Так как на p -, d - и f -подуровнях располагаются 3, 5 и 7 орбиталей соответственно, возникает вопрос о взаимном расположении их облаков в пространстве.

В случае p -подуровней орбитали — объемные восьмерки, число которых равно трем, располагаются на трех осях декартовых координат (рис. 9.10).

d -Орбитали не одинаковы по форме и взаимному расположению. Три d -орбитали располагают лепестки своих розеток по диагоналям декартовой системы координат. Это орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (см. рис. 9.9). Две другие d -орбитали различаются по форме. Одна из них также является четырехлепестковой розеткой, но с лепестками, лежащими на осях x и y , а другая — объемной восьмеркой (с кольцом), лежащей на оси z .

Подуровень f имеет еще более сложное взаимное расположение своих орбиталей.

Спиновое квантовое число. С п и н — это собственный момент количества движения электрона. Хотя спин — чисто квантовое явление и аналогий в классической теории не имеет, можно для наглядности считать, что как любое физическое тело элек-

трон может вращаться и иметь момент количества движения. В атоме этот момент количества движения квантуется и определяется спиновым квантовым числом s . Спиновое квантовое число может принимать только два численных значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Оно определяет число электронов, которое может находиться на орбитали. В соответствии с принципом Паули (см. раздел 9.4) на одной орбитали может находиться не более двух электронов.

9.4. Орбитали, энергетические подуровни и уровни электронов в атоме

Решение систем уравнений, состоящих из уравнений Шредингера, потенциальной энергии и граничных условий, описывает полные энергии E и волновые функции Ψ всех возможных орбиталей атома. Но это решение не отвечает на целый ряд вопросов, без ответов на которые нельзя представить строение многоэлектронного атома. Среди таких вопросов важнейшими являются два:

1. Сколько электронов способны вместить одна орбиталь, один подуровень и один уровень?

2. В какой последовательности заполняются орбитали, подуровни и уровни?

Ответы на эти вопросы дают принцип Паули, принцип минимума энергии, а также правило Хунда.

Принцип Паули. Этот принцип сформулирован в 1925 г. В. Паули:

в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули определяет прежде всего максимальную емкость по электронам одной орбитали N_m . Так как орбиталь определяется тремя первыми квантовыми числами n , l и m , электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом s . Но s может приобретать только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, поэтому максимальная емкость любой орбитали

$$N_m = 2,$$

т. е. на ней могут находиться два электрона, один электрон или же она может быть вакантной, пустой.

Этот же принцип определяет электронную емкость подуровней и уровней. Подуровень l имеет $2l + 1$ орбиталей, так как магнитное квантовое число может приобретать все целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Отсюда предельная, максимальная емкость подуровня N_l равна:

$$N_l = 2(2l + 1). \quad (9.8)$$

Максимальная емкость уровня по электронам суммируется из величин N_l подуровней этого уровня. Эти величины N_l образуют арифметическую прогрессию по величинам l . Как известно, сумма

Таблица 9.2. Предельная емкость подуровней и уровней по электронам

Главное квантовое число n — номер энергетического уровня	Возможные значения побочного квантового числа l	Обозначение энергетического подуровня	Возможные значения магнитного квантового числа m	Возможные значения спинового квантового числа s для орбитали	Емкость	
					под-уровня N_l	уровня N_n
1	0	1s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	2
2	0	2s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	8
	1	2p	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
3	0	3s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	18
	1	3p	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
	2	3d	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	10	
4	0	4s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	32
	1	4p	$-1, 0, +1$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
	2	4d	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	10	
	3	4f	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	14	

членов арифметической прогрессии равна половине произведения числа членов прогрессии на сумму первого и последнего членов:

$$N_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} N_l = \frac{1}{2}n\{2(2 \cdot 0 + 1) + 2[2(n-1) + 1]\} = \frac{1}{2}n \cdot 2 \cdot 2n = 2n^2.$$

Итак,

$$N_n = 2n^2. \quad (9.9)$$

Из соотношений (9.8) и (9.9) следует, что и подуровни s , p , d и f и уровни с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ всегда имеют одну и ту же предельную емкость по электронам (табл. 9.2).

Принцип минимума энергии. Этот общезначимый принцип определяет, что наиболее устойчивыми состояниями любой системы, в частности атома или молекулы, являются состояния с минимальным запасом энергии. Применительно к атому этот принцип означает, что электроны в атоме заполняют уровни с наименьшими значениями главного квантового числа n , а в пределах уровня сначала заполняются подуровни с наименьшими значениями орбитального квантового числа l . Этот порядок заполнения отвечает порядку возрастания величин $E_{n,l}$ в энергетической «яме» атома (см. рис. 9.4).

Правила Хунда. Если подуровень имеет не одну, а несколько орбиталей, то электроны атома, находящегося в основном сос-

тоянии, могут занимать эти энергетические равноценные орбитали лишь в определенном порядке, следуя правилам Хунда:

Электроны избегают занимать одну и ту же орбиталь настолько, насколько это совместимо с принципом минимума энергии.

Электроны, поодиночке занимающие орбитали одного и того же подуровня, имеют одинаковые спины.

Если учесть взаимное расположение орбиталей в пространстве (рис. 9.11), первое правило Хунда приобретает простой физический смысл: электроны одного подуровня, отталкиваясь друг от друга, стремятся занять по возможности удаленные друг от друга, т. е. разные, орбитали подуровня. Второе правило Хунда также имеет энергетическую основу, т. е. является проявлением принципа минимума энергии.

Электронные формулы. Они фиксируют занятые электронами подуровни и число электронов на них. В электронных формулах используют обозначения уровней и подуровней, введенные в разделе 9.3, т. е. первым, цифровым символом обозначают номер уровня, а вторым, буквенным, символом (s , p , d , f) обозначают номер подуровня. Число электронов на подуровне обозначают верхним правым индексом. Например, для основного невозбужденного состояния атома водорода электронная формула выглядит так: $1s^1$. Это обозначает, что на подуровне s первого энергетического уровня находится один электрон. Электронная формула азота: $1s^2 2s^2 2p^3$, т. е. на подуровнях $1s$ и $2s$ в атоме азота находится по два электрона, а на подуровне $2p$ находятся три электрона. Сумма верхних индексов электронной формулы должна быть равна общему числу электронов в атоме. Для атома азота эта сумма $2 + 2 + 3 = 7$.

Электронно-структурные формулы. Они изображают атом элемента в виде совокупности орбиталей, которые называют также квантовыми ячейками (рис. 9.12).

Орбитали группируются в подуровни и уровни с учетом значений полной энергии. Например, для всех атомов, имеющих в невозбужденном состоянии два энергетических уровня, электронно-структурные формулы включают пять орбиталей: одну s -орбиталь на первом энергетическом уровне, одну s - и три p -орбитали на втором энергетическом уровне (рис. 9.13).

В целом электронно-структурная формула повторяет расположение уровней и подуровней в энергетической «яме» (см. рис. 9.4).

Заполнение орбиталей-ячеек электронами осуществляется в соответствии с принципами Паули, минимизации энергии

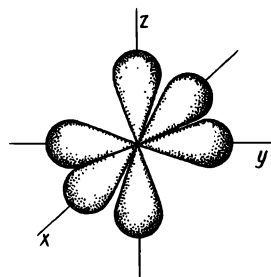


Рис. 9.11. Взаимное расположение в пространстве трех p -орбиталей одного энергетического подуровня

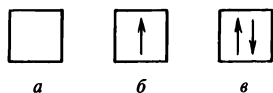


Рис. 9.12. Графические изображения вакантной орбитали (а); орбитали, занятой неспаренным электроном (б); орбитали, занятой электронной парой (в)

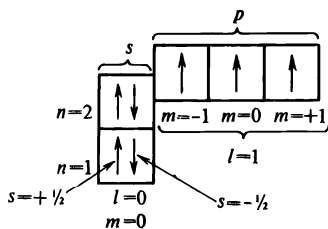


Рис. 9.13. Электронно-структурная формула атома азота

и правилами Хунда. Выполнение правила Хунда при заполнении орбиталей атома азота (рис. 9.13) можно проследить на примере p -подуровня, на трех орбиталях которого электроны размещаются по одному и имеют параллельные спины.

9.5. Электронный остов и орбитали валентных уровней атома

Химические свойства атомов определяются в основном строением наружных электронных уровней, которые называют валентными. Заполненные энергетические подуровни, соответствующие электронным структурам атомов благородных газов, называют электронным остовом. Например, для атома натрия, имеющего электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, электронный остов образуют целиком заполненные подуровни $1s$, $2s$, $2p$, которые соответствуют электронной структуре благородного газа неона: $1s^2 2s^2 2p^6$. Сокращенно электронную формулу благородного газа обозначают его химическим символом в квадратных скобках, например: $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$. Это позволяет упростить запись электронных формул, например, для калия вместо $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ можно написать $[\text{Ar}] 4s^1$. Одновременно сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

При написании электронно-структурных формул орбитали, отвечающие электронному остову, обычно не изображают. Например, для того, чтобы по электронно-структурной формуле оценить химические свойства фосфора, достаточно изобразить орбитали только наружного электронного слоя — валентные орбитали (рис. 9.14).

Следует отметить, что в электронно-структурных формулах в отличие от электронных изображают не только заполненные,

но и вакантные орбитали валентных подуровней. Это позволяет предсказать изменение валентности элемента в результате перехода его атома в возбужденное состояние. Атом в возбужденном состоянии обозначают символом соответствующего элемента со звездочкой, например P^* . При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов более низкого электронного подуровня и переход их на более высокий подуровень. Это хорошо видно на примере фосфора (рис. 9.14). В невозбужденном состоянии атом фосфора имеет три неспаренных электрона на p -подуровне. При переходе атома в возбужденное состояние электронная пара s -подуровня может разделяться и один из электронов с s -подуровня может переходить на d -подуровень. Валентность фосфора при этом меняется с трех в основном состоянии до пяти в возбужденном состоянии.

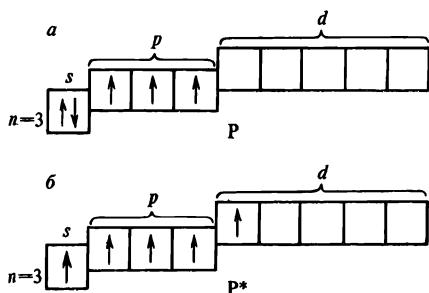


Рис. 9.14. Электронно-структурные формулы валентных оболочек атома фосфора в основном P (а) и возбужденном P^* (б) состоянии

9.6. Значение теории строения атома в химии и биологии

Представления о строении атома совершенно необходимы при изучении Периодического закона Д. И. Менделеева, химической связи и свойств молекул, ионов, комплексных соединений, кристаллов. Без знания строения атома невозможно материалистическое понимание химии, биохимии, бионеорганической химии и молекулярных принципов биологических наук.

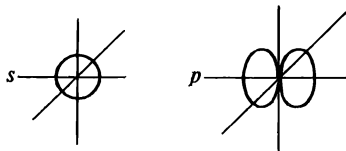
Один из важных результатов изучения строения атома — разработка меченых соединений, которые служат эффективным средством исследования обмена веществ в растительных и животных организмах, а также в экологических системах. Меченые соединения содержат изотопные индикаторы («метки») — радиоактивные атомы, отсутствующие в природе, или стабильные атомы, отличающиеся массовыми числами от атомов, которые преобладают в естественной изотопной смеси. Например, в качестве «метки» для соединений водорода можно использовать радиоактивные атомы трития ^3H или стабильные атомы дейтерия ^2H .

Контрольные вопросы и упражнения

1. Запишите русские наименования, химические символы и латинские корни наименований следующих элементов: $^1\text{Э}$, $^2\text{Э}$, $^{12}\text{Э}$, $^{13}\text{Э}$, $^{14}\text{Э}$, $^{19}\text{Э}$, $^{18}\text{Э}$, $^{16}\text{Э}$, $^{31}\text{Э}$, $^{32}\text{Э}$, $^{34}\text{Э}$, $^{35}\text{Э}$, $^{37}\text{Э}$. Объясните, почему у многих элементов при одном и том же заряде

ядра атома могут быть разные массовые числа. Почему у ряда элементов, например у хлора, нецелочисленные атомные массы?

2. Объясните физический смысл графических изображений s - и p -орбиталей:



3. Изобразите электронно-структурные формулы атомов углерода, азота и кислорода. Подсчитайте суммы спиновых квантовых чисел электронов в этих атомах. Как изменяются эти суммы при нарушении правил Хунда? Проанализируйте справедливость такой формулировки правил Хунда: «Заполнение электропами орбиталей с одинаковой энергией происходит таким образом, чтобы сумма спиновых квантовых чисел была максимальной».

4. Ученые Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) открыли в 1987 г. 110-ый элемент. Напишите его электронную формулу, используя способ записи, в котором для электронной структуры атомного остова используется символ соответствующего благородного газа.

5. Сравните электронную и электронно-структурную формулы атома бора. Какую дополнительную информацию содержит электронно-структурная формула по сравнению с электронной?

6. Почему трудно наглядно изобразить правильную картину строения атома на основании его квантово-механической модели?

7. Каково основное отличие p -орбиталей от d -орбиталей?

Глава 10

Периодический закон

Д. И. Менделеева

Периодический закон — наиболее общий закон химии — был открыт в 1869 г. Д. И. Менделеевым. Проявление некоторых периодических закономерностей рассмотрено в последующих главах.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Построение структуры периодической системы исходя из энергетической последовательности подуровней многоэлектронных атомов. Понятие периода и его формирование по правилам Клечковского. Причины различной длины периодов; s -, p -, d - и f -элементы и их расположение в структуре периодической системы. Современная формулировка периодического закона. Длинно- и короткопериодный варианты периодической системы. Их особенности. Расположение в них металлов и неметаллов. Значение периодического закона для химии.

Свойства атомов элементов: потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, радиусы Ван-дер-Ваальса.

Общие химические свойства элементов и периодический характер их изменения.

10.1. Структура периодической системы Д. И. Менделеева

Структура периодической системы элементов определяется строением электронных уровней и подуровней атомов. У атома с данным зарядом ядра $+Z$ уровни, подуровни и орбитали за-

полняются в полном соответствии с принципом Паули, принципом минимума энергии и правилами Хунда. Таким образом, для построения структуры периодической системы нужно знать энергетическую последовательность уровней и подуровней, справедливую для всех элементов от водорода до последнего из открытых — 110-го элемента. Эту последовательность до сих пор не удается вычислить методами квантовой механики, так как взаимодействия электронов в многоэлектронных атомах являются очень сложными. Однако из спектров излучения и поглощения изолированных атомов эта последовательность установлена. Энергия подуровней возрастает в следующем порядке (рис. 10.1):

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

Эта последовательность подуровней описывается правилами Клечковского*:

Уровни и подуровни атомов заполняются электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$).

При одном и том же значении суммы ($n + l$) заполнение подуровней происходит в порядке возрастания главного квантового числа n .

Например, для энергетического подуровня $4s$ сумма главного ($n = 4$) и орбитального ($l = 0$) квантового чисел равна 4, а для подуровня $3d$ сумма $n + l = 3 + 2 = 5$, поэтому в соответствии с первым правилом Клечковского электронами застраивается сначала подуровень $4s$ и лишь после него подуровень $3d$. Для подуровней $3d$ и $4p$ суммы главного и орбитального квантового чисел одинаковы и равны 5, но для подуровня $3d$ главное квантовое число меньше, поэтому в соответствии со вторым правилом Клечковского он раньше заполняется электронами.

Руководствуясь порядком заполнения подуровней электронами, можно объяснить структуру периодической системы.

Основной структурной единицей системы элементов является период.

Периодом с номером n называется совокупность химических элементов, начинающаяся ns -элементами и заканчивающаяся np -элементами.

Исключение составляет первый период, в котором нет p -элементов, так как на первом энергетическом уровне ($n = 1$) существует только $1s$ -подуровень.

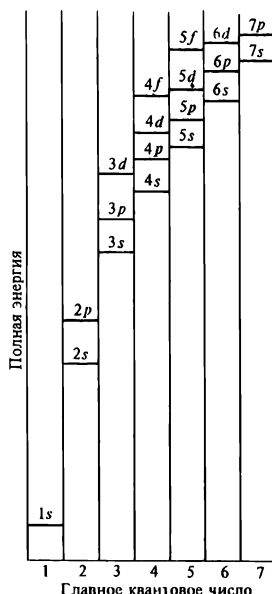


Рис. 10.1. Примерная схема расположения энергетических подуровней в многоэлектронных атомах

* В. М. Клечковский (1900—1972) более 40 лет был профессором Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева.

Для объяснения энергетической последовательности подуровней с помощью правил Клечковского нужно поместить под символом каждого подуровня соответствующие ему сумму $n + l$ и значение n . Если затем в соответствии с данным выше определением этого понятия выделить из последовательности периоды:

Период	1	2		3		4			5		
Подуровни	1s	<2s	<2p	<3s	<3p	<4s	<3d	<4p	<5s	<4d	<5p
($n + l$)	1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	4+0	3+2	4+1	5+0	4+2	5+1
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5

Период	6				7			
Подуровни	<6s	<4f	<5d	<6p	<7s	<5f	<6d	<7p
($n + l$)	6+0	4+3	5+2	6+1	7+0	5+3	6+2	7+1
n	6	4	5	6	7	5	6	7

то этот результат легко превратить в графическую схему (табл. 10.1), отражающую структуру периодической системы. Для этого достаточно расположить подуровни так, чтобы каждый горизонтальный ряд начинался ns - и заканчивался np -подуровнем и чтобы подуровни с одинаковым значением орбитального квантового числа были расположены друг под другом. Чтобы было удобно проследить выполнение правил Клечковского, у обозначения каждого подуровня в скобках указана соответствующая ему сумма ($n + l$).

Сравнение табл. 10.1 с длиннопериодным вариантом периодической системы элементов (второй форзац) показывает, что она в целом очень хорошо передает структуру системы элементов. Различие состоит лишь в том, что $4f$ - и $5f$ -элементы в шестом и седьмом периодах следуют не непосредственно за $6s$ - и $7s$ -элементами, а за лантаном, электронная формула которого $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$, и актинием $[\text{Rn}] 7s^2 6d^1$. Это отклонение от последовательности, представленной в табл. 10.1, является следствием крайне незначительной разницы в энергиях $5d$ - и $4f$ -подуровней, а также $6d$ - и $5f$ -подуровней (см. рис. 10.1).

Таблица 10.1. Структура периодической системы элементов

Период	Подуровни				Число элементов в периоде
	s -элементы	f -элементы	d -элементы	p -элементы	
I	1s (1)	—	—	—	2
II	2s (2)	—	—	2p (3)	8
III	3s (3)	—	—	3p (4)	8
IV	4s (4)	—	3d (5)	4p (5)	18
V	5s (5)	—	4d (6)	5p (6)	18
VI	6s (6)	4f (7)	5d (7)	6p (7)	32
VII	7s (7)	5f (8)	6d (8)	7p (8)	32

10.2. Периодический закон Д. И. Менделеева

Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Заряд ядра определяет порядковый номер элемента в периодической системе. С ростом порядкового номера усложняется структура периодов и увеличивается число элементов в них (см. табл. 10.1). Первый период образован только двумя s -элементами, второй и третий содержат по восемь элементов (по два s - и по шесть p -элементов), четвертый и пятый периоды включают, помимо того, по десять d -элементов, а шестой и седьмой периоды имеют в составе еще и по четырнадцать f -элементов. В периодах происходит повторение строения валентных электронных оболочек. Элементы с одинаковыми конфигурациями валентных оболочек образуют вертикально расположенные в периодической системе подгруппы и группы. Так как физические и химические свойства элементов определяются прежде всего их валентными электронными конфигурациями, эти свойства тоже периодически изменяются с ростом заряда ядра элемента.

Свойства химических элементов закономерно изменяются в периодах при переходе от щелочных металлов к благородным газам, а также в группах при переходе от элементов с малыми номерами периодов к элементам с большими номерами периодов, например при переходе от лития к цезию или от фтора к йоду. Оба типа переходов — по периоду и по группе — соответствуют росту зарядов ядер элементов.

Ко времени открытия Дмитрием Ивановичем Менделеевым периодического закона строение атома было неизвестно. Он открыл периодический закон, основываясь на закономерном изменении свойств элементов при увеличении массы атомов.

Значение периодического закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Существует много вариантов периодических таблиц химических элементов. Наиболее широкое распространение получили коротко- и длиннопериодный варианты, помещенные на первом и втором форзацах книги. Длиннопериодный вариант, являясь более наглядным, менее компактен. Он обладает такими особенностями:

- 1) вся совокупность элементов распадается на s -, p -, d - и f -элементы;
- 2) s -элементы образуют два вертикальных столбца — группы, p -элементы — шесть групп, d -элементы — десять групп, f -элементы — четырнадцать групп; в пределах групп соблюдается подобие элементов;

3) периоды сильно различаются по числу входящих в них элементов;

4) неметаллы образуют компактный «треугольник», состоящий из $1s$ - и части p -элементов:

				H	He	} s -элементы
B	C	N	O	F	Ne	
	Si	P	S	Cl	Ar	} p -элементы
		As	Se	Br	Kr	
			Te	I	Xe	
				At	Rn	

Элементы B, Si, As, Te и At, лежащие на диагональной границе треугольника, иногда называют полуметаллами из-за их двойственных свойств.

Короткопериодный вариант таблицы получен механическим выносом f -элементов в отдельную таблицу и совмещением d -элементов с s - и p -элементами, их внесением в группы с тем же числом внешних электронов. Особенности этого варианта состоят в следующем:

- 1) f -элементы выносятся в отдельную подтаблицу;
- 2) в каждом периоде, начиная с четвертого (т. е. в периодах, содержащих d -подуровни), появляются два ряда;
- 3) группы элементов раздваиваются, в результате чего появляется понятие «подгруппа». Подобие между элементами разных подгрупп одной группы очень поверхностно;
- 4) восьмая группа включает четыре подгруппы; подгруппу благородных газов и подгруппы железа, кобальта и никеля.

Чаще применяют короткопериодный вариант, так как его таблица компактнее.

Действие периодического закона проявляется в свойствах свободных атомов элементов, молекул и соединений.

10.3. Свойства атомов элементов и периодичность их изменения

К числу важнейших свойств атомов относятся потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, радиусы Ван-дер-Ваальса.

Потенциал ионизаций I — это энергия, которую необходимо затратить для удаления одного электрона с валентной орбитали изолированного, свободного атома в основном состоянии.

Различают первый, второй и последующие потенциалы ионизации, т. е. потенциалы, отвечающие удалению первого, второго и каждого из последующих электронов.

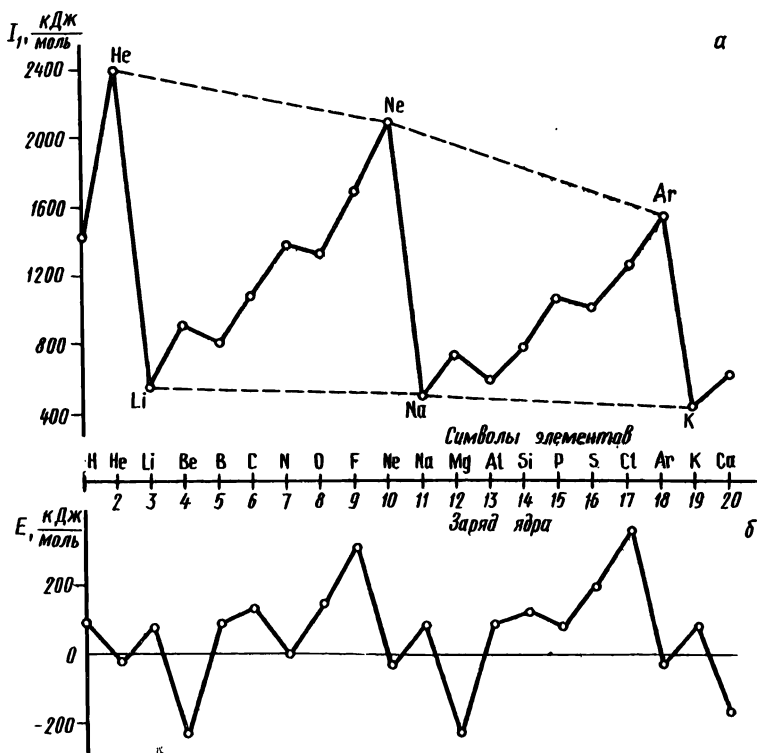


Рис. 10.2. Периодические зависимости первых потенциалов ионизации I_1 (а) и энергий сродства атомов к электрону (б) от заряда ядра для элементов первого, второго и третьего периодов

Удаление первого электрона с орбитали описывается уравнением

$$\Xi = \Xi^+ + e^- - I_1$$

где Ξ — атом элемента; Ξ^+ — однозарядный катион элемента; e^- — электрон; I_1 — первый потенциал ионизации.

Первые потенциалы ионизации с увеличением заряда атомного ядра Z изменяются периодически (рис. 10.2): в пределах периода I_1 в общем растет, после завершения периода I_1 резко падает, и с началом нового периода снова растет. По группам значения I_1 уменьшаются. Это уменьшение сильнее всего выражено в подгруппе благородных газов и слабо — в подгруппе щелочных металлов.

Зависимости I от Z несут большую информацию о характере взаимодействия электронов разных подуровней с ядром, о так называемом экранировании заряда ядра. Оно состоит в том, что в многоэлектронных атомах на электроны самых удаленных от ядра валентных подуровней действует не

полный заряд ядра Z , а значительно меньший эффективный заряд $Z_{\text{эф}}$. Находящиеся между валентными электронами и ядром электроны нижних подуровней становятся электрическим экраном.

Кроме экранирования проявляется значительное взаимное отталкивание электронов, если они занимают одну и ту же область пространства, например одну орбиталь.

В первом периоде I_1 атома Ne только на 40 % больше I_1 атома H из-за взаимного отталкивания двух электронов $1s^2$ -подуровня (см. рис. 10.2, а). У атома Li потенциал ионизации I_1 резко уменьшается, так как размеры $2s$ -электронного облака гораздо больше размеров $1s$ -облака, которое очень эффективно экранирует ядро и снижает $Z_{\text{эф}}$. При переходе к Be эффект экранирования остается тем же и значения $Z_{\text{эф}}$ и I_1 растут. Но у Bc завершается $2s$ -подуровень и возникает новый электронный экран, который лишь немного снижает I_1 у атома B, так как $2s$ - и $2p$ -облака имеют приблизительно одинаковые размеры. Далее до атома N происходит рост $Z_{\text{эф}}$ и I_1 .

У атома O начинается заполнение p -орбиталей вторыми электронами. Энергия взаимного отталкивания двух электронов в небольшом объеме гантелевидного $2p$ -облака проявляется в уменьшении I_1 у атома O. Затем снова идет рост $Z_{\text{эф}}$ и I_1 . После завершения $2p$ -подуровня (атом Ne) I_1 снова резко падает, так как у атома Na начинает заполняться $3s$ -подуровень. Дальнейшие изменения I_1 в третьем периоде повторяют второй период.

Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется в результате присоединения электронейтральным атомом электрона и превращения его в анион:



В целом с ростом порядкового номера элемента в периоде сродство к электрону растет, а при движении по группе падает (рис. 10.2, б). Наблюдаемые закономерности изменения E объясняются теми же причинами, что и изменения I_1 .

Электроотрицательность — это мера способности атома элемента к приобретению отрицательного заряда при образовании химической связи.

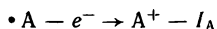
Электроотрицательность χ вычисляют на основе различных данных. Метод расчета χ , предложенный Р. Малликеном, основан на измерении значений потенциалов ионизации и сродства к электрону. Принципиальные основы метода можно объяснить на следующем примере.

Рассмотрим два крайних случая, которые возможны при образовании молекулы АВ из различных атомов А и В, отдающих на образование связи по одному электрону.

Если электронная пара целиком переходит к атому В, то этот атом превращается в анион, и присоединение электрона характеризуется сродством к электрону атома В:



Атом А в этом случае теряет электрон и превращается в катион; при этом затрачивается энергия I_A :



В целом энергия этой реакции характеризуется суммой $(-I_A + E_B)$:

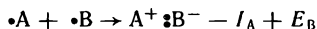
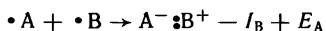


Таблица 10.2. Электроотрицательности *s*- и *p*-элементов

						H 2,1
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,3	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8

Если же электронная пара переходит к атому А, то энергия реакции характеризуется суммой ($-I_B + E_A$):



Известно, что из двух возможных реакций протекает та, в результате которой выделяется больше энергии. Таким образом, если сумма ($-I_A + E_B$) больше, чем сумма ($-I_B + E_A$), т. е. если

$$-I_A + E_B > -I_B + E_A,$$

то образуется $A^+ \bullet B^-$.

После прибавления к обеим сторонам этого неравенства суммы $I_A + I_B$ и сокращения величин I с разными знаками получаем условие образования $A^+ \bullet B^-$

$$E_B + I_B > E_A + I_A.$$

Таким образом, мерой способности атома к приобретению электронной пары, его электроотрицательности, может служить величина, пропорциональная $(I + E)$. Главный недостаток метода Малликена заключается в том, что далеко не всегда можно с высокой точностью определить значение сродства к электрону.

Широко распространенная шкала электроотрицательностей, основанная на термохимических данных, была предложена Л. Полингом (табл. 10.2).

Из табл. 10. 2 видно, что с ростом порядкового номера элемента электроотрицательности увеличиваются внутри периода и уменьшаются внутри группы.

Радиус атома по Ван-дер-Ваальсу — это половина кратчайшего расстояния, на которое могут сблизиться ядра двух одинаковых атомов, если они принадлежат разным молекулам.

Например, на рис. 10.3 показано кратчайшее расстояние между ядрами атомов хлора, принадлежащих разным молекулам.

Радиусы Ван-дер-Ваальса уменьшаются по периоду и увеличиваются по группе (табл. 10.3). Причина этого заключается в уменьшении размеров внешних электронных орбиталей при росте заряда ядра в периоде. В группе радиусы Ван-дер-Ваальса увеличиваются

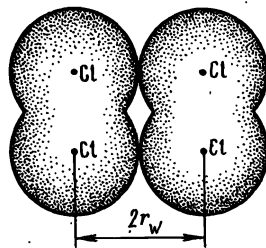


Рис. 10.3. Радиусы Ван-дер-Ваальса r_w атома хлора в молекуле Cl_2

Т а б л и ц а 10.3. Радиусы Ван-дер-Ваальса, r_w

Атом	r_w , пм	Атом	r_w , пм	Атом	r_w , пм	Атом	r_w , пм
H	120	N	155	O	150	F	155
		P	185	S	180	Cl	180
		As	200	Se	200	Br	190
		Sb	220	Te	220	I	204

из-за того, что с ростом номера элемента в подгруппе всегда увеличивается число экранирующих подуровней остова атома.

10.4. Общие химические свойства элементов и периодичность их изменения

Общими химическими свойствами элементов будем называть такие свойства, которые проявляются ими во многих соединениях и являются обычными, типичными для них. К числу общих свойств относят металличность или неметалличность элемента, его кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства и способность к участию в комплексообразовании.

Металлы и неметаллы. Понятие о металлической или неметаллической природе элемента является основным, так как оно очень тесно связано со всеми остальными общими химическими понятиями. Количественно металличность и неметалличность определяются электроотрицательностью элемента. Чем ниже электроотрицательность, тем больше электроположительность, тем ярче выражены металлические свойства. И наоборот, чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее выражены его неметаллические свойства. Характерные свойства металлов и неметаллов показаны в табл. 10.4.

По периодам металличность уменьшается, неметалличность увеличивается. По группам металличность возрастает. Самым ярко выраженным металлом является цезий, самым выраженным неметаллом — фтор.

Т а б л и ц а 10.4. Характерные свойства металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
Металлический блеск, отсутствие окраски	Отсутствие блеска, наличие окраски
Пластичность в кристаллическом состоянии	Отсутствие пластичности, хрупкость в кристаллическом состоянии
Электрическая проводимость и теплопроводность	Электро- и теплоизоляционные свойства
В кристаллических солях, солеобразных соединениях и в водных растворах существуют в виде катионов	В кристаллических солях, солеобразных соединениях и в водных растворах существуют в виде анионов
Образуют сильные или слабые основания	Образуют сильные и слабые кислоты

Кислотно-основные свойства. Наиболее электроположительные металлы — щелочные — образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислотные кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно из свойств следующих соединений элементов третьего периода:

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
сильное основание	слабое основа- ние	амфотер- ное осно- вание	очень слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	очень сильная кислота

По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот.

В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований: Be(OH)₂ является амфотерным соединением, Ba(OH)₂ — сильное основание.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот: H₂O — амфолит, H₂Te — довольно сильная кислота.

Окислительно-восстановительные свойства. Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается, в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности: P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl — шесть (табл. 10.5).

По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во второй группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в седьмой группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель — иод.

Комплексообразование. Способность к комплексообразованию (см. гл. 13) изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

Контрольные вопросы и упражнения

1. По содержанию в живых организмах макроэлементами считают O, H, C, N, Ca, S, P, K, Si, Mg, Fe, Na, Cl. Назовите среди них *s*-, *p*- и *d*-элементы. Проанализируйте распределение биогенных макроэлементов по периодам и группам периодической системы.

2. Запишите электронные и электронно-структурные формулы следующих атомов

B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg

Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca

и сравните их. Объясните изменения физических свойств атомов в пределах

Таблица 10.5. Степени окисления элементов третьего периода

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
			-4			
				-3		
					-2	
						-1
0	0	0	0	0	0	0
+1		(+1)		(+1)		(+1)
	+2		(+2)		+2	
		+3		+3		+3
			+4		+4	
				+5		+5
					+6	
						+7

каждого из рядов на основе электронного строения атомов. Что отличает Na, Mg, K, Ca, Ne и Ar от остальных элементов? Как связаны химические свойства этих элементов с их электронным строением?

3. Что позволяет считать некоторые элементы химическими аналогами? В чем проявляется близость химических свойств элементов-аналогов? Рассмотрите этот вопрос на примерах: C — Si, N — P, O — S, F — Cl, Na — K, Mg — Ca. Для этого запишите и сравните электронные и электронно-структурные формулы этих элементов.

4. Атомы щелочных металлов можно считать водородоподобными, так как их валентные оболочки имеют лишь по одному электрону. Объясните, почему первые потенциалы ионизации I_1 и энергии сродства к электрону E у них меньше, чем у атома водорода. Почему I_1 и E у атомов галогенов гораздо больше, чем у атомов водорода и щелочных металлов?

Глава 11

Химическая связь

Теория химической связи (квантовая химия) — это раздел химии, в котором методы квантовой механики используются для количественного описания любых свойств химических соединений, но важнейшая роль среди этих свойств принадлежит свойствам связи. Квантовая химия чаще всего использует приближенные вычислительные методы и ЭВМ. Приближенные математические методы применяют потому, что точных методов решения уравнения Шредингера для большинства молекулярных и атомных систем еще нет. В теории ковалентной связи наибольшее распространение получили два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Типы связей: ковалентная, ионная, полярная, координационная, металлическая, водородная.

Характеристики связей: электрические дипольные моменты, эффективные заряды атомов, степень ионности, направленность и насыщенность, энергия и длина связи.

Метод валентных связей и особенности используемой в нем волновой функции. Сигма- и пи-связи. Типы гибридизации атомных орбиталей и геометрия молекул. Неподделанные электронные пары молекул.

Метод молекулярных орбиталей и особенности используемой в нем волновой функции. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Их заполнение электронами, порядок и энергия связей. Связи в двухатомных гомоядерных молекулах.

Проявление свойств химических связей в твердом состоянии вещества. Особенности ионной связи и строение ионных кристаллов с одноатомными и многоатомными ионами. Свойства ионных кристаллов. Металлическая связь и строение металлических кристаллов. Специфические свойства металлов. Молекулярные и каркасные кристаллы, их свойства.

Применение теории химической связи в химии и биологии. Энергия ковалентных связей и энергетика химических реакций. Предсказание геометрии молекул. Каркасные и пространственные изображения молекул. Гибкость биомолекул как результат свободного вращения вокруг σ -связей. Взаимодействие биомолекул с водой как следствие образования водородных связей и взаимодействия диполей воды с атомами, имеющими значительные заряды.

11.1. Типы и характеристики химической связи

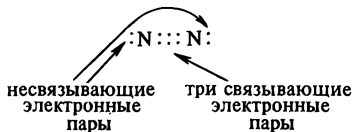
Квантовая химия описывает химическую связь как результат электростатического взаимодействия между электронами валентных подуровней и положительно заряженными остовами атомов. Многие физические и все химические свойства веществ определяются типами химических связей. Можно выделить следующие типы связей: ковалентная, ионная, полярная, координационная, металлическая, водородная.

Важнейшими характеристиками связи являются степень ионности и эффективные заряды атомов, насыщенность и направленность, энергия и длина связи.

Типы связей. Одинарная ковалентная связь образуется двумя атомами одного и того же элемента, если каждый из них предоставляет для обобществления один неспаренный электрон своих валентных орбиталей. В результате обобществления двух электронов двух атомов возникает связывающая электронная пара. Электронная плотность связывающей пары имеет сгущение, располагающееся строго симметрично относительно связанных одинаковых атомов. Это сгущение стягивает положительно заряженные остовы атомов, энергия системы из двух атомов уменьшается, возникает связь. Чтобы отличить связывающую электронную пару, в графических формулах ее изображают двумя точками, расположенными между символами элементов, например $\text{H}:\text{H}$. Другие, несвязывающие, т. е. не участвующие в образовании связи, электронные пары атомов также изображают двумя точками, но их располагают не между символа-

ми элементов, а вблизи символа того атома которому принадлежат несвязывающие электронные пары: $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$.

В некоторых молекулах ковалентная химическая связь может образовываться не одной, а двумя или тремя электронными парами. В таких случаях говорят об образовании кратной — двойной или тройной — химической связи. Например, в молекуле азота образуется тройная связь:



Ионная связь образуется противоположно заряженными ионами, притягиваемыми друг к другу электростатическими силами. Так, электростатическое взаимодействие в вакууме катиона Na^+ и аниона Cl^- приводит к образованию существующей в парах двухатомной молекулы Na^+Cl^- . Взаимодействие этих молекул приводит к их конденсации и образованию ионных кристаллов хлорида натрия NaCl . И в молекуле Na^+Cl^- и в кристаллах NaCl почти не происходит обобществления электронов: атом натрия почти полностью отдает свой электрон атому хлора. Оба атома при этом приобретают устойчивые электронные конфигурации благородных газов.

Полярная связь является промежуточной между ковалентной и ионной. Сгущение электронной плотности между связанными одинарной связью атомами смещено к более электроотрицательному из них. Другими словами, связывающая электронная пара в большей мере принадлежит более электроотрицательному атому. Полярные связи могут быть кратными.

Координационная связь в простейшем случае эквивалентна полярной связи, образуемой одной электронной парой. Ее отличие состоит лишь в механизме возникновения: она образуется, если один из атомов (донор) предоставляет для обобществления электронную пару, а второй (акцептор) — вакантную орбиталь, т. е. она является донорно-акцепторной.

Металлическая связь близка по природе к ковалентной, но отличается от нее тем, что обобществление электронов при ее образовании осуществляется сразу многими атомами.

Водородная связь является дополнительной связью атома водорода, уже входящего в состав соединения (см. раздел 14.1).

Эффективные заряды атомов и степень ионности связи. Суммарное действие всех отрицательных зарядов в молекуле можно рассматривать как действие точечного заряда q^- , который называют электрическим центром тяжести отрицательных зарядов, а суммарное действие всех положительных зарядов — как действие точечного заряда q^+ , который называют электриче-

ским центром тяжести положительных зарядов. Если электрические центры тяжести отрицательного и положительного зарядов не совпадают, то молекула представляет собой электрический диполь и может быть охарактеризована электрическим дипольным моментом.

Электрический дипольный момент молекулы μ равен произведению положительного заряда диполя q на длину диполя l (расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов) и направлен от отрицательного полюса диполя к положительному:

$$\mu = ql. \quad (11.1)$$

Например, в двухатомной молекуле HF центр тяжести положительного заряда совпадает по положению с ядром атома H, а центр тяжести отрицательного заряда — с ядром атома F. Длина диполя равна межъядерному расстоянию. Числовое значение q равно эффективному заряду атома H.

Аналогично электрическому дипольному моменту двухатомной молекулы можно описать электрический дипольный момент связи.

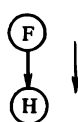
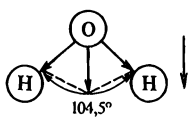
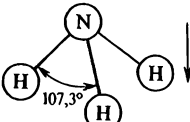
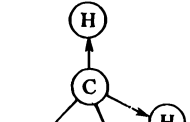
Например, в молекуле H₂O каждая из связей O—H имеет свой дипольный момент, равный произведению эффективного заряда атома H на расстояние между ядрами O и H и направленный от ядра O к ядру H.

Электрические дипольные моменты — векторные величины, поэтому дипольные моменты связей можно суммировать как векторы. В табл. 11.1 показано, как в результате суммирования векторов дипольных моментов связей формируется дипольный момент многоатомной молекулы. В молекуле HF, как и в любой двухатомной молекуле, дипольные моменты молекулы и связи совпадают. Дипольные моменты полярных молекул H₂O и NH₃ представляют собой векторные суммы дипольных моментов связей O—H и N—H. В молекуле CH₄ дипольные моменты связей направлены таким образом, что их векторная сумма равна нулю. В результате молекула CH₄ неполярна, хотя каждая из связей C—H обладает дипольным моментом.

Дипольный момент молекулы и межъядерное расстояние можно определить экспериментально, и на этой основе вычислить значения эффективных зарядов атомов. В молекулах с чисто ковалентной связью H₂, N₂, O₂ и т. п. эффективные заряды атомов равны нулю. В молекулах, состоящих из атомов разных химических элементов, эффективные заряды не равны нулю, но не равны и расчетным зарядам, которые приписываются атомам, если химические связи рассматриваются как чисто ионные*. Например, в молекуле HF, если ее рассматривать как ионное соединение, заряд атома фтора должен быть равен -1 , а заряд атома водорода $+1$. Определенный же экспериментально эффективный заряд атома фтора равен $-0,42$,

* Расчетные заряды совпадают по значению со степенями окисления.

Таблица 11.1. Электрические дипольные моменты молекул HF, H₂O, NH₃, CH₄ как векторы суммы дипольных моментов связей

Молекула*	Дипольный момент молекулы $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м**	Дипольный момент связи $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Эффективный заряд атома водорода	Степень ионности связи, %
	6,42	6,42	+0,42	42
	5,52	5,04	+0,33	33
	4,44	4,37	+0,27	27
	0	~1,33	+0,065	6,5

* Стрелками показаны направления дипольных моментов связей и молекул в целом.

** Единицей измерения электрического дипольного момента является произведение кулон·м = Кл·м.

а заряд атома водорода +0,42. Такие значения эффективных зарядов атомов свидетельствуют о том, что в молекуле HF электронная плотность смещена в сторону атома F, но полной передачи электрона от атома Н к атому F нет. Другими словами, химическая связь в молекуле фтороводорода является промежуточной по характеру распределения электронной плотности между чисто ионной и чисто ковалентной и называется полярной связью. Для оценки вклада ионного и ковалентного механизмов в образование полярной связи можно воспользоваться значением эффективного заряда атома.

Степень ионности связи i равна отношению эффективного $Z_{\text{эф}}$ и расчетного $Z_{\text{расч}}$ зарядов атома:

$$i = \frac{Z_{\text{эф}}}{Z_{\text{расч}}} 100 \%. \quad (11.2)$$

Степень ионности связи равна нулю для чисто ковалентных гомоядерных молекул типа H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , P_4 , S_8 . Но нет молекул, у которых она равна 100 %, — чисто ионные молекулы не существуют. Близкими к 100 % степенями ионности обладают связи между самыми электроположительными и самыми электроотрицательными элементами. Это связи в молекулах галогенидов щелочных металлов, аналогичных существующей в парах молекуле LiF . Степень ионности этой связи равна 84 %.

Большинство молекулярных соединений, например HF , H_2O , NH_3 , CH_4 , существующих при обычных температурах, имеют полярные связи. Наибольшей ионностью среди таких молекул обладает HF . Как показано в табл. 11.1, степень ионности связи $H-F$ составляет 42 %.

Эффективные заряды атомов и степени ионности связей во многих соединениях неизвестны. Для приблизительной оценки ионности связи используют эмпирическую зависимость степени ионности от разности электроотрицательностей образующих связь атомов (рис. 11.1). Эта зависимость не является точной. Степень ионности равная 50 %, соответствует разности электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B \approx 1,7$. Условно принимают, что связи с меньшей разностью электроотрицательностей являются преимущественно ковалентными, а с большей разностью — преимущественно ионными.

Направленность и насыщенность связей. Преимущественно ковалентные связи являются направленными (см. табл. 11.1), например, молекулы CH_4 , NH_3 , H_2O имеют строго определенные значения валентных углов между связями. Точно так же строго определенными углами можно характеризовать любые ковалентные соединения. Различные экспериментальные методы нахождения валентных углов дают очень близкие результаты, валентные углы удается измерять с большой точностью: до $0,1^\circ$.

Помимо направленности, преимущественно ковалентные связи характеризуются насыщенностью. Это свойство состоит в том, что образование связывающей два атома электронной пары исключает участие этой связывающей пары в каких-либо других химических взаимодействиях. Поэтому, например, существуют молекулы H_2 , N_2 , CH_4 , но не существуют и не могут существовать молекулы H_3 , H_4 , N_3 , CH_5 и т. д.

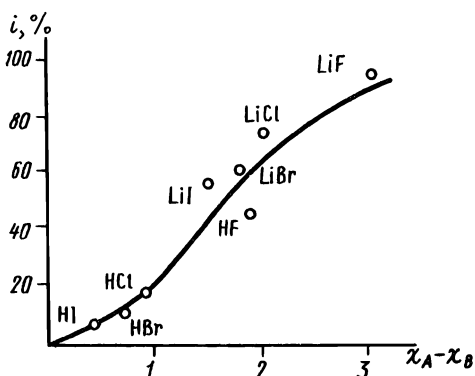


Рис. 11.1. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$ образующих ее атомов

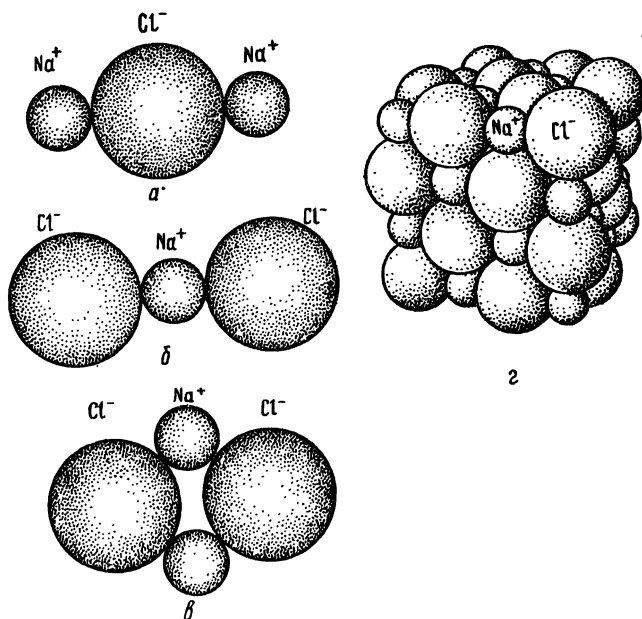


Рис. 11.2. Строение трехатомных ионов Na_2Cl^+ , NaCl_2^- , молекул Na_2Cl_2 и ионных кристаллов NaCl

Полностью противоположными свойствами обладают преимущественно ионные связи. Им не свойственна ни направленность, ни насыщаемость, так как кулоновское, электростатическое поле катионов и анионов направлено во все стороны (сферически симметрично) и его действие лишь ослабевает с расстоянием, но не исчезает и не насыщается.

Образование ионной молекулы Na^+Cl^- не исключает сильного кулоновского взаимодействия составляющих ее ионов с другими ионами. Поэтому в парах кристаллического хлорида натрия обнаруживаются трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , а также димеры Na_2Cl_2 и тримеры Na_3Cl_3 . Взаимное расположение ионов определяется их электростатическим взаимодействием. Так, трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- являются линейными, так как два катиона Na^+ и два хлорид-иона Cl^- стремятся в них занять положения наибольшего удаления друг от друга (рис. 11.2, а и б). По тем же причинам молекула Na_2Cl_2 имеет форму, показанную на рис. 11.2, в. Ненасыщенность и ненаправленность ионных связей проявляется и в образовании ионных кристаллических соединений типа NaCl , в которых каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака (рис. 11.2, г).

Энергия и длина связи. Любая молекула может образоваться из свободных атомов только при условии, что ее полная энергия E меньше суммы полных энергий свободных атомов.

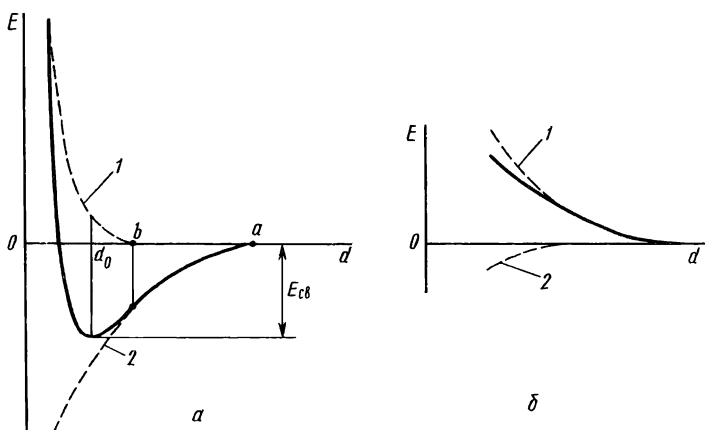


Рис. 11.3. Зависимость полной энергии E от межъядерного расстояния между произвольными атомами А и В:

1 — увеличение энергии системы в результате отталкивания, 2 — уменьшение энергии системы в результате притяжения

Сила, вызывающая образование химической связи, является равнодействующей сил притяжения и отталкивания. Силы притяжения начинают действовать между двумя произвольными атомами на расстояниях, в несколько раз превышающих их диаметры. Это силы взаимодействия валентных электронов каждого из атомов с положительно заряженным остовом другого атома. Силы отталкивания проявляются на гораздо меньших расстояниях, чем силы притяжения, но они гораздо быстрее возрастают, так как обусловлены взаимодействием двух положительно заряженных атомных остовов.

Построим качественный график зависимости полной энергии E системы из двух атомов от расстояния между ядрами этих атомов d (рис. 11.3, а). За начало координат примем ядро одного из атомов и представим, что ядро второго атома приближается к нему по оси абсцисс. Полную энергию этой системы примем равной нулю при больших расстояниях между атомами. Пусть силы притяжения становятся заметными, когда ядро второго атома оказывается в точке a . Стягивая атомы, силы притяжения совершают работу и уменьшают E по мере сближения атомов на участке ab . Но, начиная с точки b , становятся заметными также и силы взаимного отталкивания электронных остовов, препятствующие слиянию атомов. Они постепенно возрастают при дальнейшем сближении атомов и на расстоянии d_0 между ядрами уравнивают силы притяжения. Межъядерное расстояние d_0 называется длиной связи. В точке d_0 кривая полной энергии E имеет минимум. Разность энергий, отвечающая минимуму кривой $E - d$, называется энергией связи $E_{св}$. При дальнейшем сближении атомов преобладающими

становятся силы отталкивания, и полная энергия системы E резко возрастает.

Связь образуется только при наличии минимума на кривой $E-d$. Если при любых расстояниях между двумя атомами силы отталкивания между ними преобладают над силами притяжения, то кривая $E-d$ не имеет минимума (рис. 11.3, б) и связь не образуется.

Химическая связь, таким образом, отвечает наиболее энергетически выгодному состоянию системы из двух атомов. Она характеризуется двумя экспериментально измеряемыми величинами — энергией связи $E_{\text{св}}$ и межъядерным расстоянием d_0 . Энергии связи и межъядерные расстояния определяются природой взаимодействующих атомов.

11.2. Метод валентных связей

Основные положения метода валентных связей были предложены В. Гейтлером и Ф. Лондоном, которые в 1927 г. впервые нашли приближенное решение уравнения Шредингера для молекулы H_2 . Позднее Л. Полинг, Дж. Слейтер и другие распространили этот метод на более сложные молекулы.

Уравнение Шредингера для молекулы H_2 можно записать в следующей форме:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} = -\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - U) \Psi, \quad (11.3)$$

где x_1, y_1, z_1 — координаты первого электрона; x_2, y_2, z_2 — координаты второго электрона, остальные обозначения те же, что и в уравнении 9.3.

Отличие уравнения 11.3 от уравнения 9.3 состоит в том, что оно описывает поведение сразу двух электронов, которые находятся в поле двух ядер — протонов (рис. 11.4), а не одного электрона в поле одного ядра, как это было у атома водорода. При этом поведение двух электронов описывается одной общей для них волновой функцией Ψ . Потенциальная энергия U суммируется из шести слагаемых, четыре из которых характеризуют электростатическое взаимодействие противоположно заряженных частиц — взаимное притяжение, а два других — взаимное отталкивание частиц с одинаковым знаком заряда:

$$U = \underbrace{\frac{e^2}{R_{ab}}}_{\text{энергия отталкивания}} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{энергия отталкивания}} - \underbrace{\left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right)}_{\text{энергия притяжения}}. \quad (11.4)$$

Как и для атомов, каждое из решений уравнения Шредингера должно состоять из волновой функции Ψ и полной энергии E и определяться набором квантовых чисел. Однако даже для такой простой системы, какой является молекула водорода, чисто математическое решение уравнения Шредингера невоз-

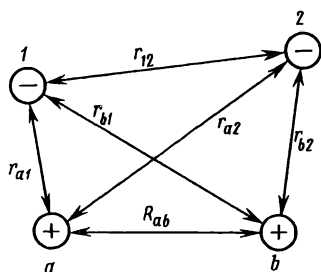


Рис. 11.4. Схематическое изображение молекулы водорода

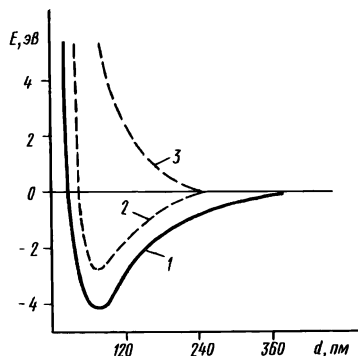


Рис. 11.5. Зависимость полной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния:

1 — экспериментальная; 2 — рассчитанная с помощью функции Ψ_S ; 3 — рассчитанная с помощью функции Ψ_A

можно. Поэтому решают уравнение Шредингера путем подбора такой волновой функции, при подстановке которой в уравнение 11.3 получаются значения энергии связи $E_{св}$ и равновесного межъядерного расстояния d_0 , точно соответствующие экспериментальным значениям этих величин. Величины $E_{св}$ и d_0 можно определить, например, из спектров молекулы H_2 .

В. Гейтлер и Ф. Лондон предложили использовать в качестве приближенной общей волновой функции двух электронов молекулы H_2 линейную комбинацию (т. е. сумму или разность) произведений волновых функций двух атомов водорода:

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1). \quad (11.5)$$

Оба произведения включают в себя волновые функции двух независимых атомов водорода. Волновые функции $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$, входящие в первое произведение, описывают ситуацию, когда электрон 1 принадлежит только ядру a , а электрон 2 — только ядру b . Волновые функции $\Psi_a(2)$ и $\Psi_b(1)$ получаются в результате так называемого электронного обмена, т. е. они означают, что электрон 2 полностью переходит к ядру a , а электрон 1 наоборот — к ядру b . Каждое из произведений в правой части уравнения (11.5) в отдельности не отражает реального состояния электронов в системе из двух сблизившихся атомов водорода. Так как различить электроны невозможно, в молекуле водорода вообще нельзя определить, какому же из двух ядер принадлежит каждый из электронов: оба электрона в равной мере принадлежат обоим ядрам. Это обобществление электронов в молекуле водорода и отражает волновая функция Гейтлера и Лондона.

Выражение (11.5) равноценно двум волновым функциям: Ψ_S , называемой с и м м е т р и ч н о й, так как она не изменяется при замене электрона 1 на электрон 2, и Ψ_A , называемой а н т и-

Т а б л и ц а 11.2. Результаты экспериментальных и теоретических определений энергии и длины связи в молекуле Н₂

Метод определения	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, пм
Спектроскопические эксперименты	432,07	74,116
Расчет Гейтлера и Лондона (1927)	303,0	86,9
Точный расчет с волновой функцией из 50 членов (1951)	431,80±1,20	74,127

с и м м е т р и ч н о й, так как она при такой замене меняет свой знак:

$$\Psi_S = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1), \quad (11.6)$$

$$\Psi_A = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1). \quad (11.7)$$

Решение уравнения 11.3 с использованием волновой функции Ψ_S приводит к получению зависимости полной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ними. Эта зависимость изображена на рис. 11.5 кривой 2. Минимум этой кривой означает уменьшение полной энергии системы при сближении атомов, т. е. образование химической связи. Рассчитанные с помощью волновой функции Ψ_S энергия связи и равновесное межъядерное расстояние довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 11.2).

Волновая функция Ψ_S , общая для двух электронов, описывает электронную пару. В соответствии с принципом Паули эти электроны различаются значениями спиновых квантовых чисел, так как три других квантовых числа для одной и той же волновой функции совпадают. Отсюда можно сделать вывод: *образование химической связи за счет спаривания электронов возможно только тогда, когда взаимодействующие электроны имеют антипараллельные спины.*

Позже для расчета молекулы водорода были использованы волновые функции, состоящие из нескольких десятков членов, посредством которых удалось гораздо точнее описать электронное облако молекулы Н₂. Одновременно было достигнуто весьма хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений (см. табл. 11.2) энергии и длины связи в этой молекуле.

Зависимость полной энергии системы от межъядерного расстояния, полученная при использовании волновой функции Ψ_A , изображена на рис. 11.5 кривой 3. На этой кривой отсутствует минимум. Это означает, что химическая связь образоваться не может, так как между атомами действуют только силы отталкивания. Волновая функция Ψ_A описывает систему из двух электронов с параллельными спинами. В соответствии с принципом Паули такая система не может быть устойчивой, электронные облака не перекрываются, а, наоборот, отталкиваются одно от другого.

Метод, использованный для расчета молекулы водорода,

явился обоснованием метода валентных связей. Основные положения метода валентных связей можно сформулировать следующим образом.

1. Одинарная ковалентная химическая связь между двумя атомами образуется обобществленной электронной парой. Электронная пара — это два электрона, имеющих общую волновую функцию и отличающихся значениями спинового квантового числа.

2. Связывающая электронная пара образуется при обобществлении, «перекрывании» орбиталей двух взаимодействующих атомов. Перекрываться могут только орбитали валентных электронных уровней. Перекрывание атомных орбиталей приводит к образованию связи только при совпадении знаков волновых функций для перекрывающихся частей орбиталей. Электронные остовы атомов участия в образовании связи не принимают.

3. Уменьшение энергии системы при образовании ковалентной химической связи вызвано действием сил электрической природы: остовы взаимодействующих атомов притягиваются к зоне повышенной электронной плотности, которая возникает в пространстве между ядрами при перекрывании электронных орбиталей. Чем больше перекрываются орбитали, тем прочнее связь и тем она короче.

Кратные связи. Если два атома обобществляют две или три электронные пары, то образуется кратная (двойная или тройная) связь. При образовании кратных связей электронные облака могут перекрываться разными способами.

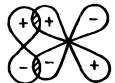
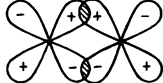
Если перекрывание атомных орбиталей происходит на межъядерной оси, то образуется сигма-связь (σ -связь).

Варианты перекрывания атомных орбиталей, приводящие к образованию σ -связи, таковы:

Атомные орбитали	s, s	s, p	p, p	s, d	p, d
Символ σ -связи	$\sigma_{s, s}$	$\sigma_{s, p}$	$\sigma_{p, p}$	$\sigma_{s, d}$	$\sigma_{p, d}$
Схема перекрывания					

Если перекрывание атомных орбиталей происходит по обе стороны от линии связи, то образуется π -связь.

Вариантов образования π -связей немного:

Атомные орбитали	p, p	p, d	d, d
Символ π -связи	$\pi_{p, p}$	$\pi_{p, d}$	$\pi_{d, d}$
Способ перекрывания			

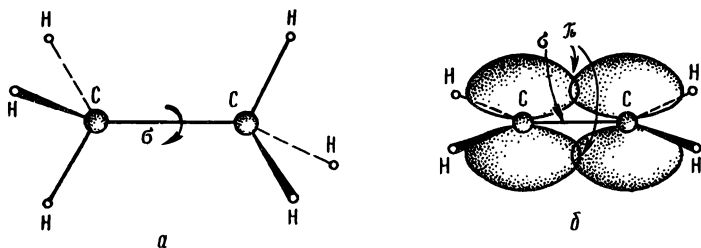
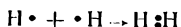


Рис. 11.6. Свободное вращение вокруг оси одинарной σ -связи в молекуле C_2H_6 (а) и невозможность вращения вокруг оси двойной связи в молекуле C_2H_4 (б)

π -Связи никогда не образуются, если нет σ -связи. Иными словами, π -связи могут быть лишь в молекулах с двойными и тройными связями. Например, в молекуле N_2 тройная связь включает одну $\sigma_{p,p}$ - и две $\pi_{p,p}$ -связи. Между σ - и π -связями есть очень существенное различие. Оно состоит в том, что вокруг σ -связи возможно практически свободное осевое вращение (рис. 11.6, а). Напротив, вращение вокруг π -связи, невозможно, так как каждая π -связь имеет две области перекрывания, и осевое вращение привело бы к исчезновению перекрывания и связи (рис. 11.6, б).

Валентность. В методе валентных связей валентность атома элемента определяется числом его химических связей в соединении. При этом учитывают связи, образованные как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизмам.

При образовании химической связи по обменному механизму каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по одному неспаренному электрону для образования связывающей электронной пары. Так образуется, например, молекула водорода:



При определении числа химических связей, которые атом элемента может образовать по обменному механизму, следует учитывать, что при переходе атома в возбужденное состояние число его неспаренных электронов может увеличиваться в результате разделения некоторых электронных пар и перехода электронов на более высокие энергетические подуровни. Если энергия, затраченная на возбуждение атома, не очень велика, то она может компенсироваться энергией образующейся химической связи, и возбужденное состояние атома стабилизируется. Небольшими затратами энергии сопровождаются переходы электронов на более высокие подуровни внутри одного и того же энергетического уровня. Переходы электронов с подуровней одного энергетического уровня на подуровни другого могут требовать больших затрат энергии. Поэтому возбужденные состояния ато-

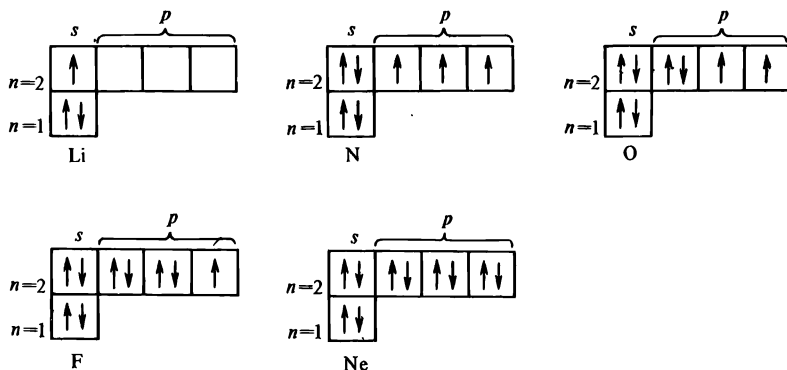
мов, возникающие в результате таких переходов у элементов первых трех периодов, не могут стабилизироваться химической связью.

Определим валентности атомов элементов первого и второго периодов в основном и возбужденном состояниях.

Атом водорода имеет единственный электрон, поэтому его валентность всегда равна единице*.

В атоме гелия два электрона занимают $1s$ -орбиталь. Переход одного из этих электронов на более высокий энергетический уровень требует больших затрат энергии, поэтому атом гелия является химически инертным.

Валентности атомов лития, азота, кислорода, фтора, неона равны числу неспаренных электронов в основном состоянии, так как разделение любой из электронных пар в этих атомах возможно только при переходе электрона на новый, более высокий энергетический уровень:

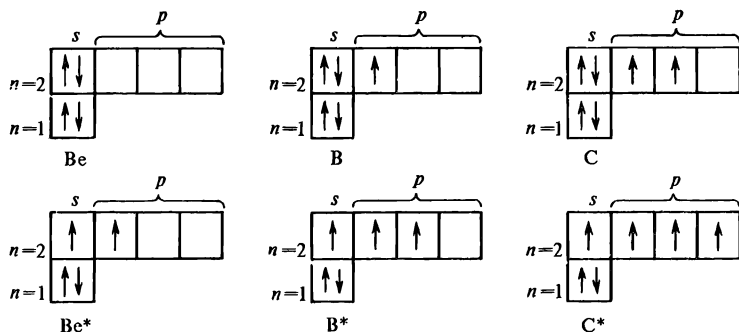


Из приведенных электронно-структурных формул видно, что валентность лития равна 1, азота 3, кислорода 2, фтора 1, неона 0.

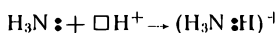
В атомах бериллия, бора, углерода может происходить разделение электронных пар за счет перехода электронов с $2s$ -подуровня на $2p$ -подуровень, так как в атомах этих элементов на $2p$ -подуровне имеются вакантные орбитали. Такой переход на более высокий энергетический подуровень внутри данного энергетического уровня не требует больших затрат энергии и осуществляется в условиях обычных химических реакций. Поэтому валентности 2, 3 и 4, присущие атомам Be, B, C, в возбужденном состоянии более характерны для этих элементов, чем валентно-

* Водородные связи атома H не учитывают, так как они во много раз слабее обычных химических связей водорода.

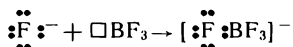
сти, определяемые числом неспаренных p -электронов в основном состоянии:



При образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму один из взаимодействующих атомов (донор) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой (акцептор) — вакантную орбиталь, электронная пара обобществляется и при перекрывании орбиталей становится связывающей. Число связей, которые атом образует по донорно-акцепторному механизму, зависит от числа имеющихся на его валентных подуровнях несвязывающих электронных пар или вакантных орбиталей. Например, атом азота может образовать четыре химических связи: три — за счет трех неспаренных электронов и еще одну — за счет электронной пары. Так образуется катион аммония NH_4^+ из молекулы аммиака, в которой донорный атом азота имеет несвязывающую электронную пару, и катиона водорода, предоставляющего в качестве акцептора свободную орбиталь:



Атом бора образует молекулу фторида бора BF_3 за счет перекрывания электронных орбиталей, занятых в возбужденном состоянии неспаренными электронами, с электронными орбиталями фтора. При этом у атома бора сохраняется одна вакантная орбиталь, за счет которой по донорно-акцепторному механизму может образоваться четвертая химическая связь:



Гибридизация атомных орбиталей и геометрия молекул. Геометрия молекулы — это взаимное пространственное расположение ее атомов, которое определяется длинами связей и валентными углами. От геометрии молекулы зависят физические и химические свойства вещества. Представления метода валентных связей позволяют объяснить геометрию многих молекул. Например, элементы VIA-подгруппы в основном состоянии имеют по два неспаренных p -электрона. Вследствие электростатического отталкивания два p -облака всегда располагаются перпендику-

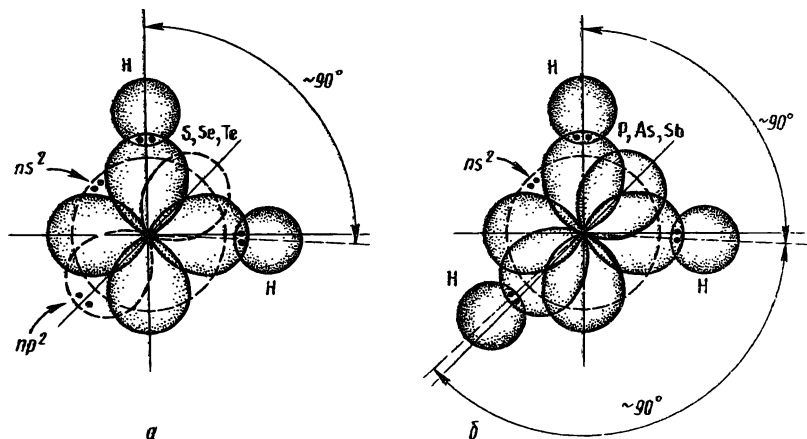


Рис. 11.7. Схема перекрывания электронных облаков в молекулах водородных соединений:

a — серы, селена и теллура; *б* — фосфора, мышьяка, сурьмы; пунктирными линиями изображены орбитали ns и np , на которых находятся несвязывающие электронные пары

лярно друг другу (рис. 11.7, *a*). При образовании молекул водородных соединений H_2S , H_2Se , H_2Te p -облака атомов элементов VIA-подгруппы перекрываются с s -облаками атомов водорода, образуя две ковалентных связи, угол между которыми близок к 90° . Исключение составляет молекула воды, у которой угол HOH равен $104,5^\circ$ (табл. 11.3).

Близки к 90° и углы в молекулах водородных соединений элементов VA-подгруппы (PH_3 , AsH_3 , SbH_3), что хорошо согласуется с взаимным расположением трех p -орбиталей, занятых, несвязывающими электронами. И в этой подгруппе также есть исключение. Это молекула аммиака, у которой углы HNH равны $107,3^\circ$ (см. табл. 11.3).

Труднее объяснить с помощью метода валентных связей геометрию молекул, образуемых водородом с элементами подгруппы IVA. Атомы этих элементов в возбужденном состоянии имеют по четыре неспаренных электрона: один на s -орбитали и три на

Таблица 11.3. Углы между связями в молекулах водородных соединений элементов VIA-, VA- и IVA-подгрупп

VIA-подгруппа		VA-подгруппа		IVA-подгруппа	
Формула	Угол между связями, $^\circ$	Формула	Угол между связями, $^\circ$	Формула	Угол между связями, $^\circ$
H_2O	104,5	NH_3	107,3	CH_4	109,5
H_2S	92,2	PH_3	93,3	SiH_4	109,5
H_2Se	91,0	AsH_3	91,5	GeH_4	109,5
H_2Te	88,5	SbH_3	91,3	SnH_4	109,5

p-орбиталях. При образовании гидридов CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 должны образоваться четыре ковалентные связи. Три из них должны быть *s*—*p*-связями, образованными за счет перекрывания *p*-облаков элементов четвертой группы и *s*-облаков водорода. Эти связи должны иметь равную длину, энергию и располагаться под углами 90° друг к другу. Четвертая связь должна образоваться за счет перекрывания *s*-облака атома углерода и *s*-облака атома водорода. В результате этого перекрывания должна образоваться связь, отличающаяся от трех других длиной и энергией и расположенная к любой из *s*—*p*-связей под углом около 125° . Однако точно установлено, что молекулы водородных соединений элементов подгруппы IVA имеют форму тетраэдра с углом между связями $109,5^\circ$, причем все связи равноценны по длине и энергии.

Таким образом, структуру молекул водородных соединений элементов IVA-подгруппы, воды, аммиака и многих других молекул невозможно объяснить исходя только из положений метода валентных связей. Для объяснения геометрии этих молекул привлекается концепция *гибридизации атомных орбиталей*. Суть концепции гибридизации атомных орбиталей заключается в том, что *атомные орбитали могут геометрически видоизменяться и смешиваться друг с другом таким образом, чтобы обеспечить наибольшее перекрывание с орбиталями других атомов*, и, следовательно, наибольший выигрыш энергии. Это достигается в том случае, если вместо орбиталей, имеющих разные форму и энергию, появляются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали, представляющие собой линейные комбинации исходных атомных орбиталей.

***sp*-Гибридизация.** Рассмотрим в качестве примера гибридизацию одной *s*-орбитали и одной *p*-орбитали атома Be. Составим гибридные волновые функции из атомных *s*- и *p*-волновых функций:

$$\Psi_{s+p} = \Psi_s + \Psi_p, \quad (11.8)$$

$$\Psi_{s-p} = \Psi_s - \Psi_p. \quad (11.9)$$

Очевидно, что *число гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных орбиталей*. Графически линейную комбинацию *s*- и *p*-орбиталей можно изобразить схемой, приведенной на рис. 11.8.

Два образующих гибридных *sp*-электронных облака имеют асимметричную форму, которая обеспечивает большее перекрывание с электронными облаками других атомов, чем перекрывание, возникающее с участием чистых негибридизованных *s*- и *p*-облаков. Тем самым гибридизация электронных облаков приводит к выигрышу энергии в результате образования более прочных химических связей. Этот выигрыш в энергии покрывает и затраты энергии на гибридизацию.

Два гибридных *sp*-облака в результате взаимного отталкивания располагаются относительно ядра атома таким образом, что угол между ними составляет 180° (рис. 11.9). В результате такого расположения гибридных облаков молекулы состава AB_2 ,

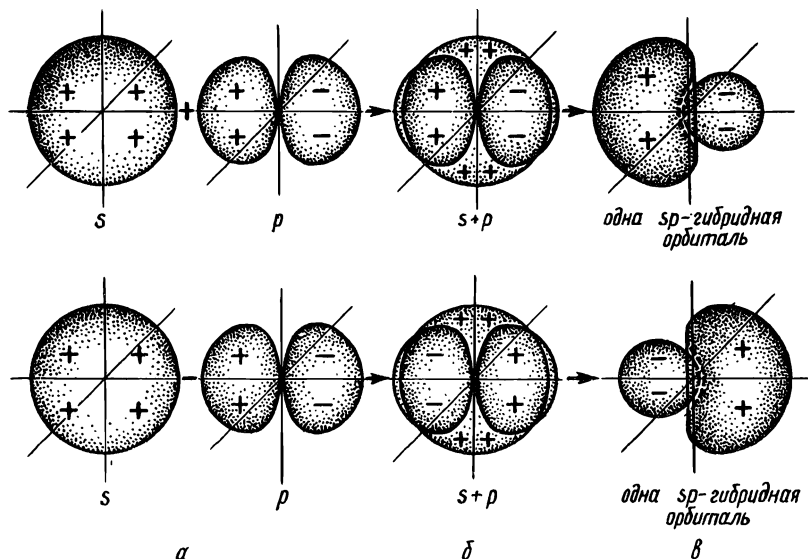


Рис. 11.8. Графическое изображение образования двух гибридных sp -орбиталей в результате линейной комбинации s - и p -орбиталей:

a -- негибридизованные s - и p -орбитали одного и того же атома, для наглядности показанные раздельно; b -- те же негибридизованные орбитали в том виде, как они располагаются относительно ядра атома (обратите внимание на знак волновой функции); β -- две sp -гибридные орбитали одного и того же атома, для наглядности показанные раздельно

где A является центральным атомом, имеют линейную конфигурацию, т. е. ядра всех взаимодействующих атомов располагаются на одной прямой. Например, находятся в состоянии sp -гибридизации валентные электронные орбитали атома бериллия в линейной молекуле BeCl_2 (рис. 11.10). Линейную конфигурацию вследствие sp -гибридизации валентных электронных орбиталей имеют также молекулы BeBr_2 , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, ZnCl_2 , CO_2 и ряд других.

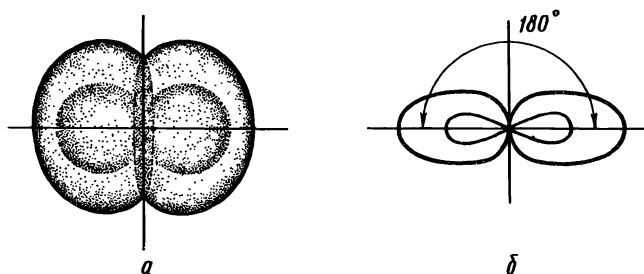


Рис. 11.9. Взаимное расположение в пространстве двух sp -орбиталей одного атома:

a -- поверхности, охватывающей области пространства, где вероятность пребывания электрона составляет 90 %; b -- условное изображение

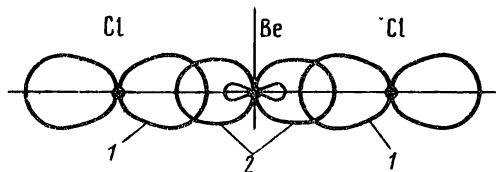


Рис. 11.10. Трехатомная линейная молекула BeCl_2 :

1 — $3p$ орбитали хлора, 2 — две sp -гибридные орбитали бериллия

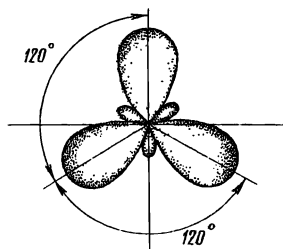


Рис. 11.11. Взаимное расположение в пространстве трех sp^2 -гибридных орбиталей

sp^2 -Гибридизация. Рассмотрим гибридизацию одной s -орбитали и двух p -орбиталей. В этом случае в результате линейной комбинации трех исходных орбиталей возникают три гибридные sp^2 -орбитали. Они располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 11.11). sp^2 -Гибридизация характерна для многих соединений бора, который, как было показано выше, имеет в возбужденном состоянии три неспаренных электрона: один s - и два p -электрона. При перекрывании sp^2 -орбиталей атома бора с орбиталями других атомов образуются три связи, равноценные по длине и энергии. Молекулы, в которых валентные орбитали центрального атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, имеют форму плоского треугольника. Углы между связями равны 120° . В состоянии sp^2 -гибридизации находятся валентные орбитали атомов В в молекулах BF_3 , BCl_3 , атомов С и N в анионах CO_3^{2-} , NO_3^- .

sp^3 -Гибридизация. Очень большое распространение имеют молекулы, в которых центральный атом содержит четыре sp^3 -орбитали, образующиеся в результате линейной комбинации одной s -орбитали и трех p -орбиталей. Четыре sp^3 -орбитали располагаются под углом $109,5^\circ$ друг к другу. Они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома (рис. 11.12, а).

Образование четырех равноценных химических связей за счет перекрывания sp^3 -орбиталей с орбиталями других атомов характерно для атома углерода (CH_4 , CF_4 , CCl_4), что очень важно в органической химии. Тетраэдрическую структуру имеют также молекулы других соединений элементов подгруппы IVA: SiH_4 , GeH_4 , SiF_4 , SiBr_4 , GeCl_4 и т. п.

Неподеленные электронные пары гибридных орбиталей. Во всех рассмотренных примерах гибридные орбитали были заселены неспаренными электронами. Однако нередки случаи, когда гибридная орбиталь оказывается занятой несвязывающей электронной парой. Это оказывает влияние на геометрию молекул. Поскольку несвязывающая электронная пара испытывает воздей-

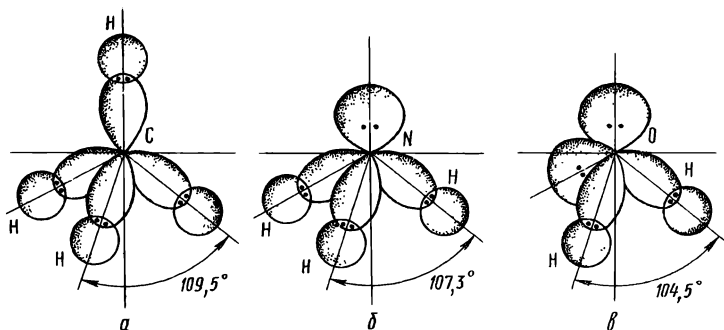


Рис. 11.12. Влияние несвязывающих электронных пар на геометрию молекул: *а* — метан, несвязывающих электронных пар нет; *б* — аммиак, одна несвязывающая электронная пара, *в* — вода, две несвязывающие пары

ствие ядра только своего атома, а связывающие пары находятся под действием двух ядер, несвязывающая электронная пара находится ближе к ядру, чем связывающие. В результате этого несвязывающая электронная пара сильнее отталкивает связывающие электронные пары, чем те отталкивают друг друга. Графически для наглядности большую отталкивающую силу, действующую между несвязывающей электронной парой и связывающими электронными парами, можно изобразить большим по объему электронным облаком несвязывающей пары. Несвязывающая электронная пара имеется, например, у атома азота в молекуле аммиака (рис. 11.12, *б*). В результате ее взаимодействия со связывающими парами углы между связями Н—Н—Н сокращаются до $107,3^\circ$ по сравнению со $109,5^\circ$, характерными для правильного тетраэдра.

Еще большее отталкивание испытывают связывающие электронные пары в молекуле воды, где у атома кислорода имеется две несвязывающие электронные пары. В результате этого угол Н—О—Н в молекуле воды равен $104,5^\circ$ (рис. 11.12, *в*).

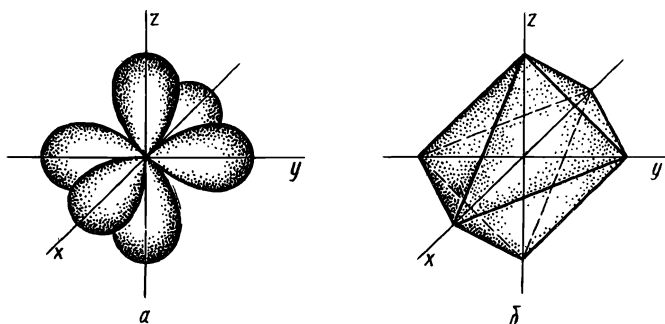
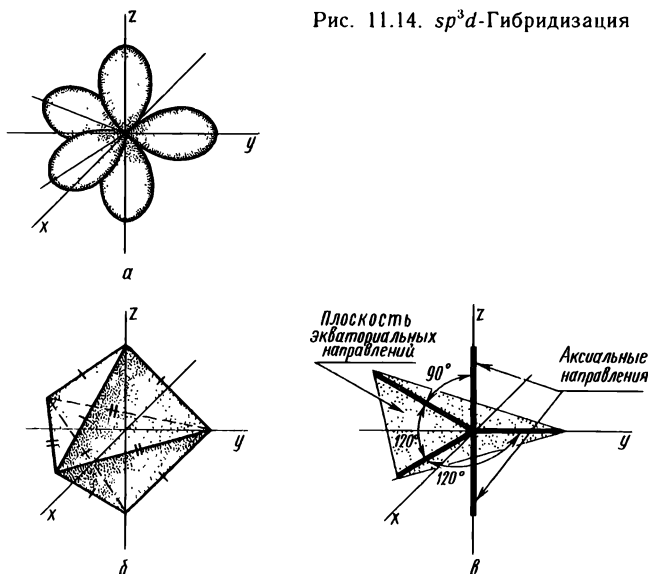


Рис. 11.13. sp^3d^2 -Гибридизация



Если несвязывающая электронная пара в результате образования донорно-акцепторной связи превращается в связывающую, то силы отталкивания между этой новой связью и другими связями в молекуле становятся одинаковыми, выравниваются и углы между связями. Это происходит, например, при образовании катиона аммония из молекулы аммиака.

Участие в гибридизации d -орбиталей. Если энергии орбиталей одного из d -подуровней атома не очень сильно отличаются от энергий s - и p -орбиталей, то d -орбитали также могут участвовать в гибридизации. Самым распространенным типом гибридизации с участием d -орбиталей является sp^3d -гибридизация, в результате которой образуется шесть равноценных по форме и энергии гибридных облаков (рис. 11.13, а), направленных к вершинам октаэдра, в центре которого находится ядро атома. Октаэдр (рис. 11.13, б) — правильный восьмигранник. Все ребра в нем равной длины, все грани — правильные треугольники.

Реже встречается sp^3d -гибридизация, в результате которой образуется пять гибридных облаков (рис. 11.14, а), направленных к вершинам тригональной бипирамиды (рис. 11.14, б). Тригональная бипирамида — это две равнобедренные пирамиды, соединенные общим основанием. Основание — правильный треугольник. Черточками на рис. 11.14, б отмечены ребра равной длины. Геометрически и энергетически sp^3d -гибридные орбитали неравноценны: три экваториальные орбитали направлены к вершинам треугольника, а две аксиальные — вверх и вниз перпендикулярно плоскости треугольника (рис. 11.14, в).

11.3. Метод молекулярных орбиталей

Основное положение метода молекулярных орбиталей отражено в его названии. Этот метод предполагает, что при образовании химической связи из атомных орбиталей (АО) возникают молекулярные орбитали (МО). *Условием образования химической связи в методе молекулярных орбиталей является уменьшение энергии системы атомов при переходе электронов с атомных на молекулярные орбитали.* Разница между атомной и молекулярной орбиталями заключается в том, что атомная орбиталь принадлежит ядру одного атома, и поэтому является одноцентровой орбиталью, а молекулярная орбиталь принадлежит сразу двум или нескольким ядрам, и поэтому является двух- или гораздо чаще многоцентровой орбиталью. Центрами молекулярных орбиталей являются ядра атомов молекулы. Таким образом, электроны, находящиеся на молекулярных орбиталях, обобществляются двумя, тремя или всеми атомами молекулы, а не только двумя соседними атомами, как это предполагает метод валентных связей. Молекулу в методе молекулярных орбиталей рассматривают как единую частицу, электронное строение которой подобно электронному строению многоэлектронного атома. Волновая функция и энергия каждой молекулярной орбитали так же, как и атомных орбиталей, определяются значениями молекулярных квантовых чисел.

Для построения молекулярных орбиталей обычно пользуются линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО), т. е. волновую функцию молекулярной орбитали представляют как алгебраическую сумму двух или нескольких атомных волновых функций. В качестве простейшего примера ЛКАО рассмотрим построение молекулярных орбиталей молекулы водорода из атомных $1s$ -орбиталей, принадлежащих атомам водорода, обозначенным буквами А и В. При линейной комбинации двух атомных волновых функций Ψ_A и Ψ_B получаются две молекулярные волновые функции:

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B, \quad (11.10)$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B. \quad (11.11)$$

Молекулярная волновая функция Ψ , образующаяся в результате сложения атомных волновых функций, описывает связывающую молекулярную орбиталь (рис. 11.15, а). Для связывающей молекулярной орбитали характерна большая вероятность обнаружения электронов в пространстве между ядрами (рис. 11.16, а). Когда электроны находятся в межъядерном пространстве, действуют силы взаимного притяжения между электронами и ядрами, в результате чего энергия системы уменьшается. Таким образом, при нахождении электронов на связывающей молекулярной орбитали полная энергия системы из двух атомов становится меньшей, чем при нахождении электронов на исходных атомных орбиталях. На энергетической диа-

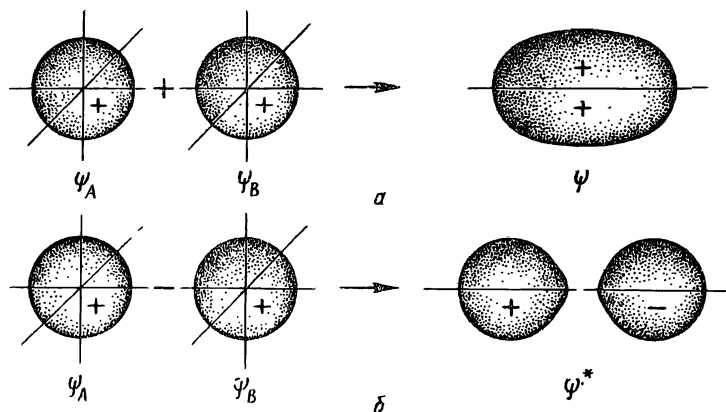


Рис. 11.15. Образование связывающей Ψ и разрыхляющей Ψ^* молекулярных σ -орбиталей в результате сложения (а) и вычитания (б) двух атомных $1s$ орбиталей

грамме (рис. 11.17) это отражено тем, что связывающая орбиталь располагается ниже соответствующих орбиталей.

Молекулярная волновая функция Ψ^* , образующаяся в результате взаимного вычитания атомных волновых функций, описывает разрыхляющую орбиталь (см. рис. 11.15, б). Для разрыхляющей орбитали характерна малая вероятность нахождения электронов в пространстве между ядрами (см. рис. 11.16, б). Поэтому при пребывании электронов на разрыхляющей орбитали увеличиваются силы отталкивания между ядрами, в результате чего энергия системы возрастает. На энергетической диаграмме разрыхляющая орбиталь находится выше соответствующих атомных орбиталей (рис. 11.17).

Итак, в результате линейной комбинации двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая.

Молекулярные орбитали обозначают греческими буквами: σ , π , δ . После символов молекулярных орбиталей записывают сим-

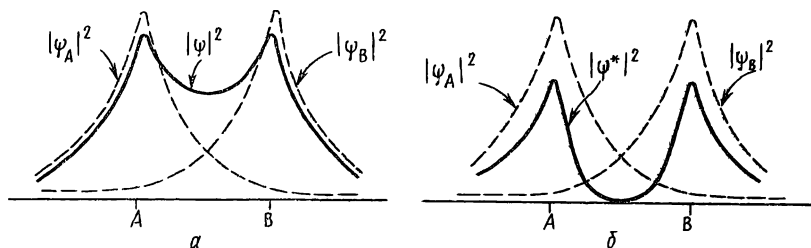


Рис. 11.16. Вероятность нахождения электрона на атомных $|\psi_A|^2$ и $|\psi_B|^2$ и на связывающей $|\Psi|^2$ (а) и разрыхляющей $|\Psi^*|^2$ (б) молекулярных орбиталях в зависимости от межъядерного расстояния

волы атомных орбиталей, участвующих в образовании данной молекулярной орбитали. Например, молекулярные орбитали, образующиеся в результате линейной комбинации двух $1s$ -орбиталей, обозначаются так: $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$.

Последовательность заполнения молекулярных орбиталей электронами определяется, как и в атомах, принципом минимума энергии: сначала заполняется та орбиталь, которой соответствует наиболее низкая энергия, затем орбитали с большими значениями полной энергии. Максимальное число электронов на любой молекулярной орбитали определяется, как и в атоме, принципами Паули. В соответствии с этими принципами в молекуле водорода оба электрона находятся на связывающей орбитали. Так как нахождение электронов на связывающей орбитали приводит к уменьшению энергии системы, молекула водорода является устойчивой.

Вместо понятия «валентность», используемого в методе валентных связей, в методе молекулярных орбиталей вводится понятие «порядок связи».

Порядок связи равен разности чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, деленной на два.

В молекуле водорода порядок связи ω равен единице:

$$\omega = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

Энергетическую диаграмму для молекулярных орбиталей, полученную при рассмотрении молекулы водорода, можно использовать и для анализа возможности существования других двухатомных молекул и ионов элементов первого периода.

Так называемый молекулярный ион водорода H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Этот единственный электрон, переходя с атомной $1s$ -орбитали на связывающую молекулярную орбиталь, обеспечивает выигрыш энергии, достаточный для стабилизации иона H_2^+ . В данном случае образуется частица, в которой связь обусловлена не электронной парой, а единственным электроном. С помощью метода валентных связей существование такого соединения объяснить нельзя.

В ионе He_2^+ имеется три электрона. Два из них занимают связывающую орбиталь, а третий находится на разрыхляющей орбитали. На связывающей орбитали электронов больше, чем на разрыхляющей, поэтому ион может существовать. Порядок связи в ионах H_2^+ и He_2^+ равен $1/2$. В соответствии с этим прочность связей в ионах примерно в два раза меньше, чем в молекуле водорода (табл. 11.4).

В гипотетической молекуле He_2 должно быть четыре электрона: по два на связывающей и разрыхляющей орбиталях, поэтому порядок связи в ней равен нулю. Молекула He_2 не образуется.

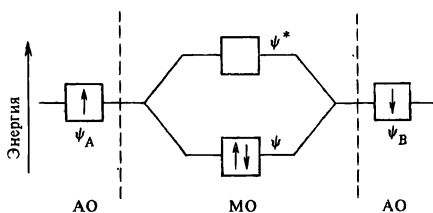


Рис. 11.17. Энергетические диаграммы образования молекулярных орбиталей МО молекулы водорода из атомных орбиталей АО двух атомов водорода

Таблица 11.4. Характеристики простейших двухатомных молекул и ионов

Молекула	Электронная конфигурация	Энергия связи, кДж/моль	Порядок связи
H_2	$(\sigma 1s)^2$	436	1
H_2^+	$(\sigma 1s)^1$	256	$1/2$
He_2^+	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^1$	243	$1/2$
He_2	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$	Молекула не образуется	0

Двухатомные гомоядерные молекулы. Молекулярные орбитали, возникающие из атомных орбиталей $2s$ и $2p$, образуют следующую «энергетическую лестницу» (рис. 11.18):

$$\sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Атомные орбитали $1s$ не участвуют в образовании молекулярных.

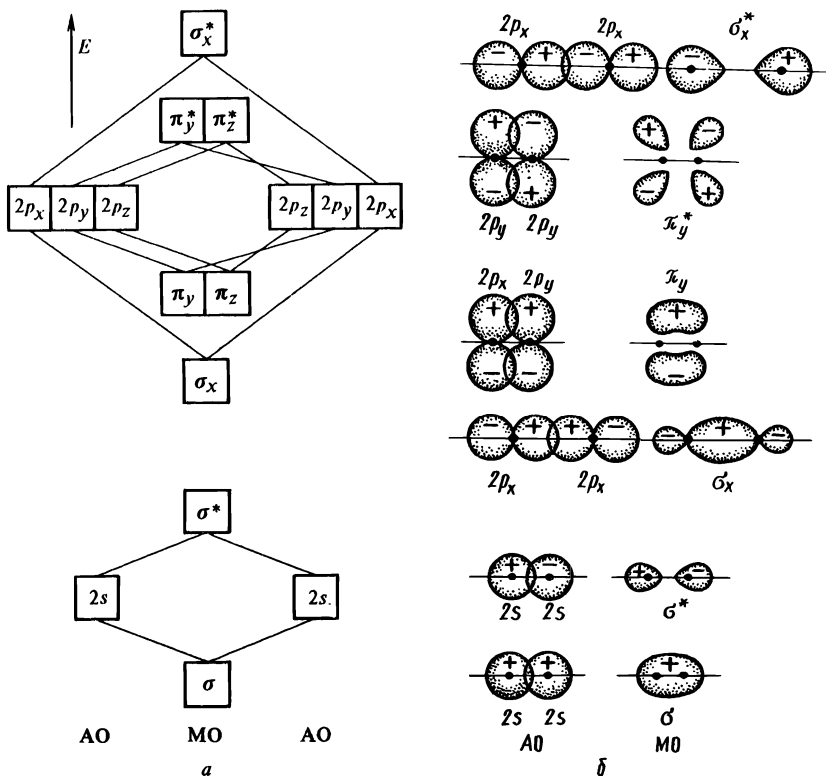
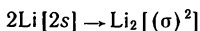


Рис. 11.18. Энергетическая диаграмма расположения атомных и молекулярных орбиталей (а) и схема образования молекулярных орбиталей (б) из атомных орбиталей

В приведенной «энергетической лестнице» энергии $\sigma 2p$ - и $\pi 2p$ -орбиталей близки, и их взаимное расположение зависит от заселенности предыдущих орбиталей. Поэтому в молекулах B_2 , C_2 , N_2 орбиталь $\sigma 2p_x$ лежит выше орбиталей $\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$.

Определим кратности связей и числа неспаренных электронов в гомоядерных молекулах элементов второго периода. При этом запись молекулярных орбиталей упростим, опустив символы атомных орбиталей, из которых они образуются.

Образование молекулы Li_2 из двух атомов Li означает заполнение связывающей σ -орбитали двумя электронами:



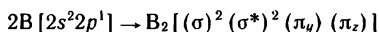
Молекула Li_2 имеет таким образом одинарную σ -связь.

Молекула Be_2 может образовываться только путем заполнения орбиталей σ и σ^* двумя электронными парами:



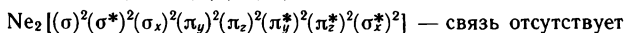
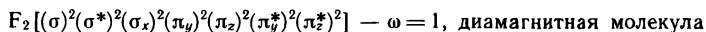
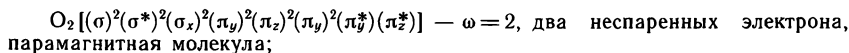
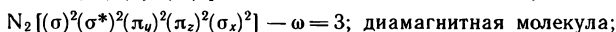
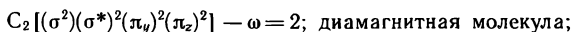
но при таком заполнении числа электронов на связывающей и разрыхляющей орбиталях равны, энергия системы не уменьшается, и молекула Be_2 не образуется, что подтверждено экспериментально.

В образовании молекулы B_2 участвуют шесть электронов двух атомов бора:

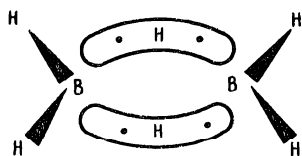


В молекуле B_2 , согласно правилу Хунда, два электрона попадают по одному на две энергетически равноценные связывающие орбитали: π_y и π_z . Порядок связи в молекуле B_2 равен 1. Наличие двух неспаренных электронов с параллельными спинами придает ей парамагнитные свойства*. Это свойство, предсказываемое методом молекулярных орбиталей, обнаружено экспериментально.

Продолжая заполнение молекулярных орбиталей электронами, нетрудно определить электронные формулы, кратности связей и магнитные характеристики других гомоядерных молекул:



* Парамагнитные молекулы обладают значительным магнитным моментом и втягиваются в магнитное поле. В магнитном поле диамагнитные молекулы преобретают небольшой магнитный момент, направленный против внешнего поля, и поэтому слабо выталкиваются из поля.



Полученные результаты качественного характера интересно сравнить с количественными характеристиками прочности связи — энергиями и длинами связей:

Рис. 11.19. Строение диборана

Молекула	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
Порядок связи	1	1	2	3	2	1
Энергия связи, кДж/моль	105	289	602	941	494	155
Длина связи, пм	267	159	124	110	121	142

Представление о многоцентровых молекулярных орбиталях. Молекула диборана B₂H₆ относится к числу электронодефицитных. Число электронов, участвующих в образовании связей, меньше удвоенного числа связей. Четыре концевых связи В—Н, лежащие в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка (рис. 11.19), являются обычными двухэлектронными. Группы же ВНВ, лежащие в плоскости рисунка, связываются трехцентровыми связями с одной электронной парой на каждой такой орбитали. У каждого из атомов бора благодаря этим орбиталям возникает тетраэдрическое окружение из четырех атомов Н.

11.4. Твердое состояние

Вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. В данном разделе рассматривается влияние особенностей химических связей на свойства твердых веществ. Температурный интервал существования вещества в твердом состоянии характеризуется температурами плавления и кипения. Твердые вещества делятся на кристаллические и аморфные.

Кристаллы — твердые тела, атомы или молекулы которых образуют упорядоченную структуру — кристаллическую решетку.

Кристаллическая решетка — это схема взаимного расположения частиц в кристалле. Ее изображают в виде пространственного каркаса, образуемого пересекающимися друг с другом прямыми линиями. Точки пересечения этих прямых называют узлами решетки. В зависимости от типа связи между частицами, образующими кристаллическую решетку, различают ионные, ковалентные, металлические кристаллы. Для объяснения структур любых кристаллических решеток привлекаются представления о плотнейших упаковках шаров: кубической гранецентрированной и гексагональной (рис. 11.20). В этих упаковках каждый из шаров окружен двенадцатью другими. Степень заполнения пространства в этих двух упаковках максимальна и составляет 74,05 %. Свободный объем пространства между шарами представлен тет-

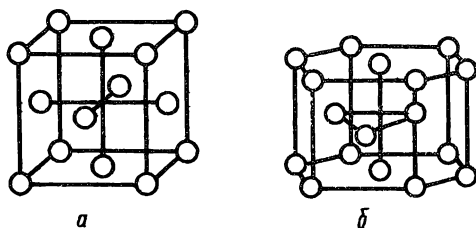


Рис. 11.20. Плотнейшие упаковки шаров:

a — гранецентрированная кубическая; *b* — гексагональная

раздирческими и октаэдрическими полостями, в которых могут размещаться другие шары с меньшими размерами. В каждой тетраэдрической полости может располагаться шар с радиусом, равным 0,225 радиуса шаров, образующих плотнейшую упаковку. Октаэдрические полости крупнее: в них могут размещаться шары с радиусом 0,414 радиуса шаров плотнейшей упаковки.

Число ближайших к данному атому или иону соседних атомов или ионов называется его координационным числом.

Атомы, образующие кристаллы с кубической гранецентрированной и гексагональной структурами, имеют координационные числа 12.

Ионные кристаллы. В узлах ионной кристаллической решетки чередуются катионы и анионы (рис. 11.21). Расстояния между

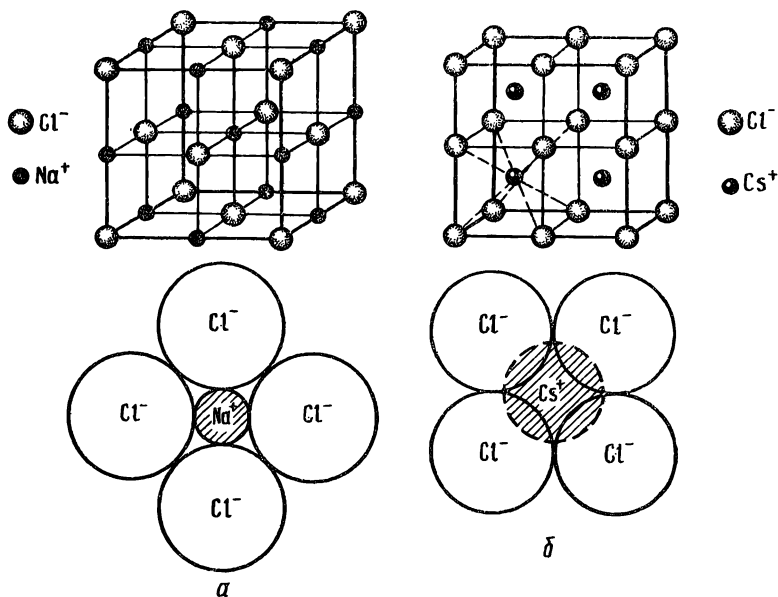


Рис. 11.21. Кристаллические решетки NaCl (*a*) и CsCl (*b*) и модели взаимного расположения катионов и анионов в них

Таблица 11.5. Эффективные заряды $Z_{эф}$ катионов в некоторых ионных кристаллах

Соединение	Катион	$Z_{эф}$	Соединение	Катион	$Z_{эф}$
LiF	Li^+	+0,83	$MgCl_2$	Mg^{2+}	+1,50
NaCl	Na^+	+0,87	$MgBr_2$	Mg^{2+}	+1,38
NaBr	Na^+	+0,83	MgO	Mg^{2+}	+1,01
KCl	K^+	+0,80	Al_2O_3	Al^{3+}	+1,97
KBr	K^+	+0,76	AlN	Al^{3+}	+1,38

противоположно заряженными ионами в кристаллах меньше, чем расстояния между одноименными ионами, поэтому электростатические силы межионного притяжения преобладают над силами отталкивания. Так как электростатические силы не обладают ни насыщенностью, ни направленностью, каждый ион взаимодействует не только с ионами своего непосредственного окружения, но и со всеми другими ионами кристалла. Рассмотренная картина электростатического межионного взаимодействия не учитывает того, что валентные электроны атомов частично обобществляются и связь не является чисто ионной. Эффективные заряды (табл. 11.5) однозарядных катионов в кристаллах довольно близки к $1+$, а у двух- и трехзарядных катионов гораздо меньше, чем $2+$ и $3+$. При этом, однако, эффективные заряды в ионных кристаллах всегда остаются большими. Их кулоновское взаимодействие остается сильным и создает строго упорядоченное чередование катионов и анионов в пространстве, т. е. ионную решетку.

К числу важнейших типов ионных кристаллических решеток

относятся решетки типа NaCl (рис. 11.21, а) и решетки типа CsCl (рис. 11.21, б). В кристалле NaCl восемь хлорид-ионов образуют восемь вершин куба, а шесть других хлорид-ионов лежат в центрах шести граней этого куба. Таким образом, хлорид-анионы образуют кубическую гранецентрированную решетку. Меньшие по размерам катионы натрия ($r_{Cl^-} = 167$ пм, $r_{Na^+} = 116$ пм) занимают октаэдрические пустоты в решетке, образованной хлорид-анионами. Решетка, образованная катионами натрия, также является кубической гранецентрированной. Поэтому кристалли-

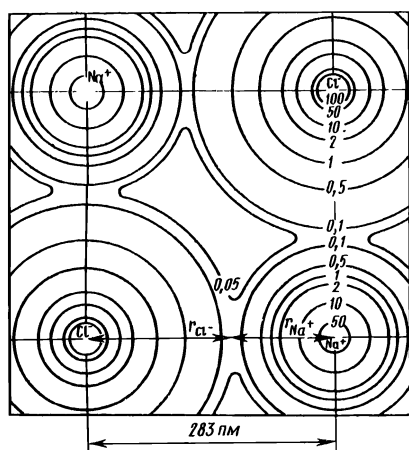


Рис. 11.22. Диаграмма электронной плотности в кристалле NaCl: числами указана электронная плотность в относительных единицах

Таблица 11.6. Ионные радиусы*

Ион	$r_{\text{ион, пм}}$	Ион	$r_{\text{ион, пм}}$	Ион	$r_{\text{ион, пм}}$	Ион	$r_{\text{ион, пм}}$
O^{2-}	126	S^{2-}	170	Se^{2-}	184	Te^{2-}	207
F^-	119	Cl^-	167	Br^-	182	I^-	206
Na^+	116	K^+	152	Rb^+	166	Cs^+	181
Mg^{2+}	86	Ca^{2+}	114	Sr^{2+}	132	Ba^{2+}	149
Al^{3+}	67	Sc^{3+}	88	Y^{3+}	104	La^{3+}	117
Si^{4+}	54	Ge^{4+}	67	Sn^{4+}	83	Pb^{4+}	92

* Ионы имеют электронные оболочки благородных газов, координационное число 6.

ческие решетки типа NaCl можно рассматривать как результат взаимного проникновения двух кубических гранецентрированных решеток. Так как каждый катион натрия в решетке NaCl окружен шестью хлорид-анионами, а каждый хлорид-анион окружают шесть катионов натрия, то координационные числа обоих ионов равны 6.

Радиус катиона цезия (181 пм) немного больше радиуса хлорид-аниона (167 пм). В результате этого CsCl образует кристаллы другого типа, чем NaCl. И катионы цезия и хлорид-анионы образуют кубические решетки, так что в центре куба, образованного восемью хлорид-ионами, находится катион цезия, и наоборот. Для обоих ионов в решетке хлорида цезия координационные числа равны 8.

Радиусы ионов в кристаллах (ионные радиусы) определяются экспериментально в результате изучения межъядерных расстояний и электронной плотности в кристаллах (рис. 11.22).

Ионный радиус равен расстоянию от ядра до точки с минимальной электронной плотностью, лежащей на оси, которая соединяет ядра катиона и аниона.

Ионные радиусы уменьшаются с ростом заряда иона (табл. 11.6) и увеличиваются с возрастанием координационного числа.

Так как в ионной решетке каждый ион взаимодействует со всеми другими, понятие энергии связи в ионном кристалле не имеет смысла и вместо него применяется иная характеристика — энергия кристаллической ионной решетки.

Энергия ионной решетки — это энергия, необходимая для превращения 1 моль кристаллического вещества в бесконечно удаленные друг от друга газообразные противополоны.

В табл. 11.7 энергии кристаллических решеток некоторых ионных кристаллов сопоставлены с температурами плавления и кипения и с константой упругости, которая характеризует твердость ионных кристаллов.

Из табл. 11.7 видно, что ионные кристаллы с одноатомными ионами типа NaCl, MgO, Al_2O_3 имеют высокие температуры плавления и кипения. Эти температуры тем выше, чем больше энергия кристаллической решетки. При увеличении энергии ион-

Т а б л и ц а 11.7. Энергии ионных решеток, температуры плавления и кипения и константы упругости некоторых ионных кристаллов

Соединение	Энергия решетки, кДж/моль	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	Константа упругости, ГН/м ²
LiF	1 033	1143	1850	70
NaCl	787	1073	1685	25
CaF ₂	2 586	1630	2770	83
MgO	3 933	2070	3870	153
BeO	4 519	2840	4170	180
Al ₂ O ₃	15 140	2325	3770	251

ной решетки возрастает и твердость кристаллов. NaCl, MgO и Al₂O₃ обладают большой твердостью, но одновременно они характеризуются таким механическим свойством, как хрупкость. Твердость α -Al₂O₃ очень велика, и это вещество (корунд) используют в часовых и других механизмах, а также в качестве абразивного материала для обработки твердых материалов.

Ионные кристаллы образуются не только одноатомными ионами. Разнообразные соли и комплексные кристаллические соединения включают многоатомные анионы и (или) катионы, взаимодействующие друг с другом также электростатически. К числу солей с многоатомными ионами относятся соли аммония, нитраты, карбонаты, сульфаты, фосфаты и многие другие. А кристаллические комплексные соединения настолько многочисленны, что составляют большую часть неорганических соединений. Среди них следует выделить комплексы типа $[Al(OH_2)_6]_2(SO_4)_3$, в которых катионы представлены аквакомплексами. Нередко сочетание стехиометрии и радиусов многоатомных ионов в подобных соединениях оказывается таким, что в их кристаллах содержится вода, занимающая пустоты кристаллической решетки. Например, сульфат алюминия, помимо 12 молекул воды, образующих координационные сферы катионов Al^{3+} (см. гл. 13), может включать еще 6 молекул воды и образовывать кристаллогидрат $[Al(OH_2)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Многоатомные и тем более комплексные ионы имеют гораздо большие радиусы, чем одноатомные ионы. Возрастание межъядерных расстояний в кристаллах со сложными ионами приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия. Энергии их кристаллических решеток ниже.

Для ионных кристаллов с многоатомными ионами и кристаллогидратов характерны специфические свойства. Например, кристаллогидрат $[Al(OH_2)_6](SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ при 86 °С теряет 6 молекул H₂O и превращается в $[Al(OH_2)_6](SO_4)_3$. При температурах выше 340 °С это соединение постепенно теряет воду координационных сфер катионов Al^{3+} и превращается в безводный Al₂(SO₄)₃. При 770 °С начинается разложение сульфат-иона, происходящее с выделением SO₃ и образованием Al₂O₃. Эта

последовательность превращений характерна для кристаллогидратов с многоатомными анионами SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} . Фосфаты, силикаты и некоторые другие анионы при высоких температурах ведут себя иначе. Они образуют полимерные неорганические анионы, которые будут рассмотрены в последующих главах.

Связь в кристаллических металлах. Структурной единицей кристаллической решетки металлов является атом. Самые распространенные кристаллические решетки металлов — это уже рассмотренные кубическая гранецентрированная и гексагональная решетки (см. рис. 11.21), а также кубическая объемноцентрированная решетка (рис. 11.23). В кубической объемноцентрированной решетке каждый атом металла окружен восемью равноценными ему, а в двух других — двенадцатью. Таким образом, каждый из атомов может образовать со своими непосредственными соседями 8 или 12 связей, располагая для этого обычно небольшим числом валентных электронов. В этих условиях возникает большое число многоцентровых орбиталей с малым числом электронов на них. Орбитали охватывают значительное число атомов, они делокализованы. Электроны на этих орбиталях обобществлены сразу многими атомами.

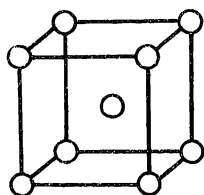


Рис. 11.23. Кубическая объемноцентрированная решетка

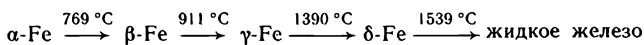
Эта картина строения металлов очень близка к такому качественному представлению: кристаллические решетки металлов образуются положительно заряженными ионами и «погружены» в электронный газ. Валентные электроны в пределах металлического кристалла перемещаются почти свободно. Электронный газ компенсирует силы электростатического отталкивания положительных ионов и является причиной термодинамической и механической устойчивости металлического состояния. Концентрация свободных электронов в электронном газе металлов составляет $10^{22} \dots 10^{23}$ электронов в 1 см^3 .

Представление об электронном газе позволяет объяснить специфические свойства металлического состояния, а именно, высокие электрическую проводимость и теплопроводность металлов, их металлический блеск. Электроны электронного газа очень легко перемещаются в металле под действием разности потенциалов. Высокая теплопроводность металлов обусловлена способностью электронов переносить кинетическую энергию. Металлический блеск есть следствие способности электронного газа хорошо отражать световые волны.

Металлы в целом характеризуются пластичностью, а многие из них также прочностью и часто высокими температурами плавления и кипения. Эти свойства также определяются особенностями многоцентровой металлической связи.

Пластичность металлов является проявлением легкости изменения многоцентровых связей. Многоцентровый характер этой

связи придает металлам способность легко перестраивать свои кристаллические решетки с сохранением большого числа таких связей. При повышении температуры в большинстве металлов происходит перестройка структуры кристаллической решетки. Например, железо имеет четыре кристаллические модификации, устойчивые в разных температурных интервалах:



Объемно-центрированные структуры α -, β - и δ -Fe немного различаются межъядерными расстояниями, а γ -Fe обладает гранецентрированной решеткой.

Высокие или низкие температуры плавления и кипения металлов определяются прочностью металлических связей. Мерой прочности связей в металлах служит энергия атомизации, т. е. энергия, необходимая для превращения 1 моль металла в атомный пар. Эта энергия изменяется от 76,6 кДж/моль у цезия ($t_{\text{пл}} = 28,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 690^\circ\text{C}$) до 851 кДж/моль у вольфрама ($t_{\text{пл}} = 3387^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 5927^\circ\text{C}$). Понятие энергии связи к металлическим связям не применяется из-за их многоцентровой природы.

Молекулярные кристаллы. Структурными единицами кристаллических решеток молекулярных кристаллов являются электро-нейтральные молекулы. Взаимное притяжение молекул в кристаллах обусловлено или слабыми вандерваальсовыми силами, или водородными связями, которые гораздо слабее сил, действующих в ионных и металлических кристаллах. Вещества, образующие молекулярные кристаллы, обладают очень низкими температурами плавления и кипения, малыми разностями $t_{\text{пл}}$ — $t_{\text{кип}}$, т. е. небольшими температурными интервалами существования жидкого состояния по сравнению с ионными соединениями и металлами. Особенно низкими температурами плавления и кипения обладают вещества, молекулы которых имеют нулевые электрические дипольные моменты. Например, кислород O_2 становится жидким при -219°C и кипит при -193°C . А озон O_3 , молекула которого обладает малым электрическим дипольным моментом, имеет более высокие температуры фазовых переходов и более широкий интервал существования в виде жидкости: $t_{\text{пл}} = -192^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -112^\circ\text{C}$. Увеличение размеров молекулы и особенно ее электрического дипольного момента приводит к росту температур плавления и кипения вещества. Например, температуры кипения метана CH_4 , пропана C_3H_8 и формальдегида CH_2O , имеющего значительный электрический дипольный момент, равны: $t_{\text{кип}}(\text{CH}_4) = -162^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{C}_3\text{H}_8) = -42^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{CH}_2\text{O}) = -19^\circ\text{C}$. Вещества, молекулы которых способны образовывать водородные связи, имеют гораздо более высокие температуры плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых сравнимы по размерам, но не образуют этих связей. Например, температура кипения воды на 262°C выше, чем

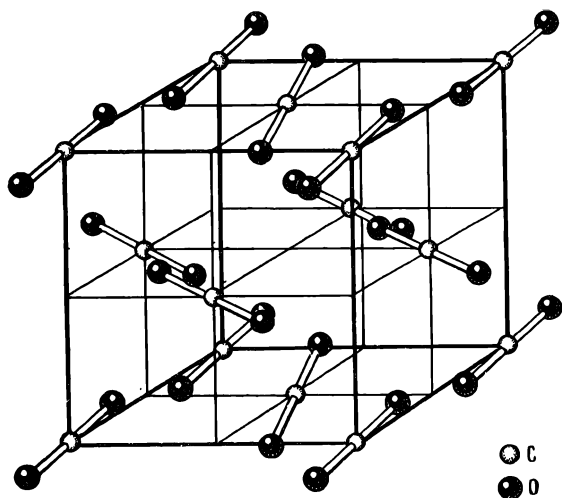


Рис. 11.24. Гранецентрированная молекулярная решетка кристаллического CO_2

температура кипения метана. Подробнее вопросы о свойствах водородной связи и свойствах веществ, способных ее образовывать, рассмотрены в гл. 14.

Кристаллические структуры молекулярных кристаллов с вандерваальсовыми силами взаимодействия подчиняются принципу плотнейшей упаковки. Примером осуществления подобной упаковки является гранецентрированная кристаллическая решетка CO_2 «сухого» льда, показанная на рис. 11.24.

Каркасные кристаллы. Свойства веществ с каркасными кристаллами очень сильно отличаются от свойств молекулярных кристаллов. Связь в каркасных кристаллах может быть чисто ковалентной, как в алмазе и графите, и может обладать заметной полярностью, как связь Si—O , существующая в кварце. На рис. 11.25 изображена структура кварца. Она близка к структуре алмаза и отличается от нее только тем, что между двумя любыми атомами кремния на равных расстояниях от них всегда находится атом кислорода. Каркас, образуемый связями Si—O в кварце, является пространственным (трехмерным) и бесконечным. Поэтому невозможно говорить о существовании в кристалле кварца молекулы SiO_2 . Плавление и

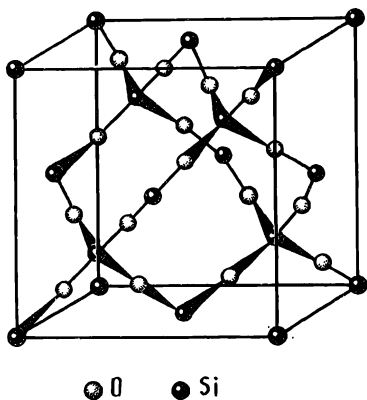


Рис. 11.25. Структура кварца

тем более испарение каркасных кристаллов может происходить только ценой разрыва химических связей. Поэтому температура плавления и кипения у веществ с каркасными кристаллами очень велики. Высокой является также прочность каркасных кристаллов. Алмаз и кварц относятся к числу наиболее твердых веществ.

Особенностью каркасных кристаллов с гибкими малополярными связями является отсутствие у них определенной температуры кристаллизации из расплава. При охлаждении расплава кварца образуется стекловидная форма этого вещества, обладающая многочисленными нарушениями регулярной структуры, показанной на рис. 11.25.

Помимо рассмотренных типов кристаллов, существуют и другие. В частности, существуют кристаллы силикатов смешанного типа. Они имеют большие каркасные анионы и одноатомные катионы. Их структуры рассмотрены в гл. 18. Свойства донорно-акцепторной связи и структурные характеристики комплексных соединений рассматриваются в гл. 13.

11.5. Применение теории химической связи в химии и биологии

Энергия связей и энергетика реакций. По своему термодинамическому смыслу энергия связи является электронной составляющей энтальпии соединения при абсолютном нуле Кельвина. Стандартные энтальпии образования химических веществ, вычисляемые для 298,15 К (25 °С) и давления 101,3 кПа, включают энергии связей независимо от их природы. Энергии связей являются устойчивыми (почти постоянными) характеристиками лишь ковалентных связей, поэтому их можно использовать для приближенной оценки ΔH только тех реакций, в которых все реагенты и продукты обладают ковалентными связями.

В табл. 11.8 приведены результаты вычисления ΔH_{298}° и ΔE ,

Таблица 11.8. Значения ΔG° , ΔH° , $-T\Delta S^\circ$ и ΔE для некоторых газовых реакций при 298 К (25 °С)

Реакция	ΔG_{298}° , кДж	$-T\Delta S_{298}^\circ$, кДж	ΔH_{298}° , кДж	ΔE , кДж
1. Реакция горения водорода $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-457,32	+26,44	-483,76	486
2. Реакция синтеза аммиака $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	-16,71	+29,48	-46,19	48,5
3. Реакция окисления пропана $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г}) + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-2109,13	+106,44	-2215,57	2052
4. Реакция нитрификации $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	-286,72	+44,37	-331,10	237

определяемые как разность между суммой энергий связей продуктов и суммой энергий связей реагентов.

Из табл. 11.8 видно, что между числовыми значениями ΔH_{298}° и ΔE имеется количественное соответствие, которое иногда (реакция 4) оказывается очень грубым. Отрицательным значениям ΔH° , в соответствии с физическим смыслом этих величин, отвечают положительные значения ΔE . Количественные различия между ΔH_{298}° и ΔE должны быть отнесены частично за счет отклонений E связей в реальных молекулах от средних энергий связи, частично — за счет вкладов в ΔH колебательных, вращательных и поступательных движений молекул. В табл. 11.8 приведены реакции со значительными тепловыми эффектами, для которых соответствие между ΔH_{298}° и ΔE является неслучайным. При малых значениях ΔH_{298}° расхождение с ΔE резко возрастает, поэтому энергии связи пригодны лишь для оценок значительных тепловых эффектов, хотя они довольно точно отражают действительную энергию связи. Ошибки в значениях ΔE оказываются большими потому, что ΔE являются малыми разностями больших сумм E — суммы E продуктов в суммы E реагентов, в которых суммируются, накапливаются погрешности.

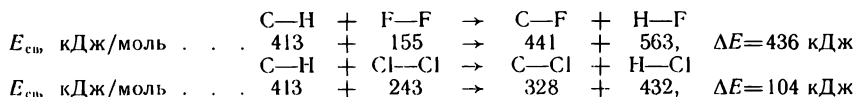
В табл. 11.8 приведена реакция окисления пропана, которая относится к широко распространенным реакциям кислородного окисления углеводородов, которые используются для получения энергии и живыми организмами (окисление жиров) и в технике (сжигание нефти и продуктов ее переработки). Тепловые эффекты ΔH_{298}° подобных реакций велики, так как в этих реакциях связи C—H, C—C и O=O превращаются в связи C=O и O—H простых молекул CO₂ и H₂O с большими энергиями связей. Из рассмотренного примера можно сделать вывод, что продукты

Таблица 11.9. Средние энергии связей, кДж/моль

Связь	$E_{св.}$ кДж/моль	Связь	$E_{св.}$ кДж/моль	Связь	$E_{св.}$ кДж/моль	Связь	$E_{св.}$ кДж/моль
Одинарные связи							
H—H	436	C—C	348	N—N	163	F—F	155
C—H	413	C—N	292	N—O	201	F—Si	541
N—H	391	C—O	352	N—F	272	F—P	490
O—H	463	C—F	441	N—P	209	F—S	327
F—H	563	C—Si	290	N—Cl	200	F—Cl	253
Si—H	323	C—P	272	O—O	139	Si—Si	226
P—H	322	C—S	259	O—F	192	Si—S	293
S—H	339	C—Cl	328	O—Si	368	Si—Cl	360
Cl—H	432	S—S	213	O—P	415	P—P	201
		S—Cl	276	O—S	387	P—S	230
		Cl—Cl	243	O—Cl	205	P—Cl	320
Кратные связи							
C=C	607	N=N	418	P=O	584	C≡N	891
C=N	615	N=O	607	S=O	502	C≡O	1072
C=O	724	O=O	494	C≡C	839	N≡N	941

и реагенты реакций кислородного окисления любых органических соединений всегда имеют равные числа связей (в расчете на одинарные связи). Энергии же связей продуктов (CO_2 , H_2O , N_2) всегда больше, чем энергии связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и т. п. реагентов (табл. 11.9). Поэтому реакции кислородного окисления органических соединений всегда должны иметь значительные экзотермические эффекты.

Аналогичный подход возможен для получения обобщающих заключений для реакций фторирования и хлорирования органических соединений. Рассмотрев данные табл. 11.9, легко убедиться, что реакции окислительного замещения водорода фтором или хлором являются экзотермическими:



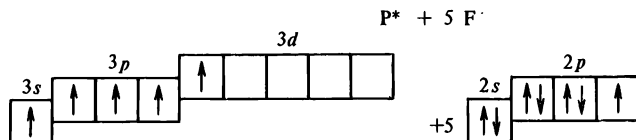
Из табл. 11.9 легко увидеть причины, по которым, например, F_2 является самым сильным из окислителей-элементов. В молекуле F_2 связь очень слаба (155 кДж/моль), а энергии связей фтора со всеми другими элементами-неметаллами больше и притом часто — намного. Из-за меньшего различия энергий связи в молекуле Cl_2 и энергий одинарных связей хлора с другими элементами хлор уступает фтору по окислительной способности.

Сравнение средних энергий связи в любой конкретной молекуле позволяет выделить ее устойчивые фрагменты и слабые связи, которые должны подвергаться превращениям в первую очередь.

Предсказание геометрии молекул. Для предсказания геометрии молекулы надо знать тип гибридизации каждого из атомов молекулы, длины образуемых ковалентных связей и вандерваальсовы радиусы образующих молекулу атомов.

Рассмотрим для примера молекулы PF_5 и NH_3 .

В PF_5 атом фосфора отдает на образование связей 5 своих валентных электронов, которые образуют пять связывающих электронных пар с пятью неспаренными электронами пяти атомов фтора:



Образующимся пяти связям $\text{P}-\text{F}$ в молекуле PF_5 отвечает sp^3d -гибридизация атома фосфора, так как только путем передачи одного из электронов на $3d$ -подуровень атом фосфора может образовать 5 неспаренных электронов. Гибридизации sp^3d отвечает геометрия тригональной бипирамиды (рис. 11.26, а), которая задает валентные углы этой молекулы. Валентные углы между экваториальными связями $\text{P}-\text{F}$ составляют 120° , а валентные углы между экваториальными и аксиальными связями равны 90° .

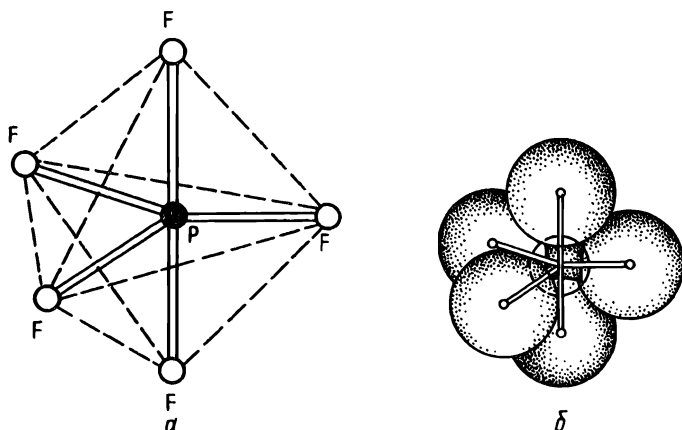


Рис. 11.26. Каркас из связей и валентных углов молекулы PF_5 (а) и ее объемное изображение (б)

Для более полного описания геометрии этой молекулы нужно знать ковалентные радиусы атомов, т.е. вклады атомов в длину ковалентной связи, а также вандерваальсов радиус атома F. Ковалентные радиусы приведены в табл. 11.10, вандерваальсовы радиусы — в табл. 10.3.

Сумма ковалентных радиусов фосфора и фтора равна длине связи P—F и составляет 174 пм. Эксперимент же дает длины аксиальных и экваториальных связей в PF_5 равные 158 и 154 пм. Таким образом, применение ковалентных радиусов атомов только приблизительно передает действительные длины связей.

Длины связей и углы между ними определяют каркас молекулы PF_5 . Чтобы представить ее как реальный трехмерный объект, необходимо построить объемы атомов фтора, используя вандерваальсовы радиусы. Получающаяся трехмерная фигура показана на рис. 11.26, б.

Каркасное и пространственное изображение молекулы аммиака можно построить аналогично. Отличие молекулы NH_3 состоит только в том, что ее тетраэдрическая пространственная фигура должна показывать несвязывающую электронную пару (см. рис. 11.12). Радиус электронного облака неподеленной электронной пары азота составляет ~ 80 пм.

Рассмотрим геометрию более сложных молекул, например простейшей из аминокислот — глицина $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$. Построим его каркасную модель. Для этой модели приближенное определение валентных углов и межъядерных расстояний осуществить легко. Карбоксильный атом углерода так же, как в кар-

Таблица 11.10. Ковалентные радиусы неметаллов

Атом	$r_{\text{ков}},$ пм	Атом	$r_{\text{ков}},$ пм	Атом	$r_{\text{ков}},$ пм	Атом	$r_{\text{ков}},$ пм
H	37	B	88	C	77	N	70
O	66	F	64	Si	117	P	110
S	104	Cl	99	Ge	122	As	121
Se	117	Br	114	Te	137	I	133

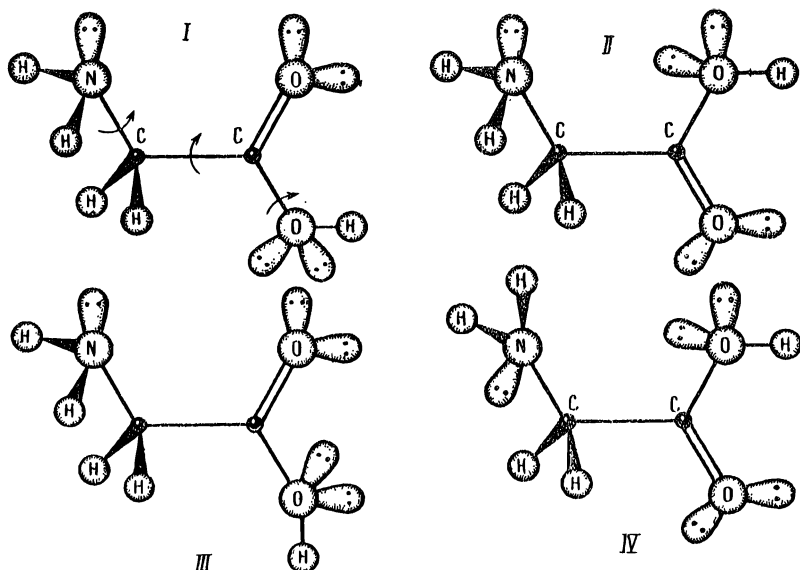


Рис. 11.27. Поворотные изомеры глицина: стрелками показаны оси свободного вращения

бонат-анионе CO_3^{2-} , имеет sp^2 -гибридизацию, а остальные атомы (средний атом молекулы С, азот аминогруппы и кислород гидроксильной группы) имеют sp^3 -гибридизацию. Но, как видно из рис. 11.27, валентные углы и длины связей, которые можно оценить по ковалентным радиусам, не определяют геометрию молекулы глицина полностью: одинарные связи $\text{N}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{O}-\text{C}$ в этой молекуле обладают незатрудненным, практически свободным осевым вращением. Если условимся располагать два атома С и атомы N и O этой молекулы в плоскости рисунка, то даже при таком жестком ограничении за счет трех осей вращения получается четыре поворотных изомера этой самой простой из аминокислот. Практически же свобода вращения вокруг нескольких осей означает и гибкость молекулы, ее способность принимать энергетически оправданную форму. Это свойство молекул цепочечного строения имеет огромное значение. Благодаря ему биомолекулы могут приобретать форму, необходимую для тех или иных биохимических процессов на ферментах. Этому же свойству молекулы белков обязаны способностью сворачиваться в глобулы и образовывать молекулы с изменяющейся геометрией — ферменты.

Биомолекулы в растворах. Большинство ковалентных связей является слабополярными или полярными. Это значит, что эффективные заряды атомов большинства ковалентных связей не равны нулю. Благодаря небольшим зарядам или их практическому отсутствию разные фрагменты молекул или приобретают

способность взаимодействовать с молекулами воды по диполь-дипольному механизму, или лишаются этой способности. Кроме того, с водой биомолекулы могут взаимодействовать и с образованием водородных связей, если у этих молекул есть электроотрицательные атомы с неподеленными электронными парами.

Рассмотрим с этой точки зрения молекулу глицина, которая имеет одну аминогруппу, одну карбоксильную группу, а также фрагмент CH_2 (рис. 11.27). Аминогруппа имеет одну неподеленную электронную пару, а два атома кислорода карбоксильной группы — по две неподеленные пары каждый. Всего, таким образом, у молекулы глицина 5 неподеленных электронных пар, и поэтому глицин должен образовывать с водой водородные связи и хорошо растворяться в воде. Но это не единственная причина хорошей растворимости глицина. Атом О его карбонильной группы имеет отрицательный эффективный заряд $Z_{\text{эф}} = -0,37$, а атом О его гидроксильной группы $Z_{\text{эф}} = -0,11$. Атом Н его гидроксильной группы имеет $Z_{\text{эф}} = +0,33$, а два атома Н аминогруппы имеют $Z_{\text{эф}} = +0,27$. Все эти заряды взаимодействуют с диполями воды и также способствуют растворимости глицина в воде. Только метиленовая группа CH_2 с очень малыми положительными зарядами атома Н ($Z_{\text{эф}} = +0,06$) не способствует растворимости. Но фрагмент CH_2 мал, его влияние не может преобладать. В результате растворимость глицина в воде составляет около 3,4 моль/л.

Пример глицина, естественно, является лишь иллюстрацией общих причин высокой растворимости и биохимической активности биомолекул в водных растворах. Однако он верно передает общие особенности взаимодействия биомолекул с водой как внутриклеточной средой.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Используя данные табл. 10.3 и 11.10, рассчитайте суммы вандерваальсовых и ковалентных радиусов в соединениях: H_2O , CF_4 , CO_2 , P_4O_{10} . Почему суммы ковалентных радиусов всегда меньше, чем суммы вандерваальсовых радиусов?

2. Обоснуйте предположения, что ковалентными являются вещества со следующими свойствами: а) молекулы с небольшим числом атомов, которые в обычных условиях являются газами, жидкостями или легкоплавкими кристаллами, которые легко сублимируют; б) большие и небольшие биоактивные молекулы, разлагающиеся при нагревании и растворимые в воде; в) молекулы, которые в водных растворах или не диссоциируют на ионы, или диссоциируют только с отщеплением иона водорода.

3. Почему в образовании химических связей участвуют только электроны валентных энергетических подуровней?

4. Почему при взаимодействии свободных атомов в образовании химической связи выделяется энергия? Можно ли это явление объяснить с позиций теории молекулярных орбиталей?

5. Используя рассмотренный в разделе 11.5 пример, в котором дана оценка геометрических характеристик молекулы PF_5 , определите эти характеристики для молекул SF_6 , SiCl_4 , CO_2 , BF_3 .

6. Используя данные табл. 11.9, оцените $\Delta H_{\text{г}}^\circ$ образования соединений CH_4 , SiCl_4 , CO_2 , SiO_2 . Учтите, что SiO_2 является ковалентным кристаллом с sp^3 -гибридизованными орбиталями атома кремния.

7. Вещества с ионными связями обладают высокими температурами плавления и кипения, их водные растворы проводят электрический ток, они имеют слабую теплопроводность в кристаллическом состоянии. Какими свойствами отличаются от них металлы, т. е. вещества с металлическими связями?

Окислительно-восстановительные реакции

Реакции окисления — восстановления широко распространены в природе и часто используются в практике. В данной главе рассмотрены только общие подходы к процессам, связанным с принятием или отдачей электронов. Многочисленные примеры окислительно-восстановительных процессов рассмотрены в главах, посвященных химии элементов.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Степень окисления и правила ее нахождения. Окислители и восстановители. Стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы.

Зависимость потенциала от активностей потенциалопределяющих веществ. Уравнение Нернста.

Определение направления и глубины протекания окислительно-восстановительных реакций с помощью окислительно-восстановительных потенциалов.

Роль окислительно-восстановительных реакций в природе.

12.1. Степень окисления. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов.

Поскольку чисто ионных связей не существует, действительные (эффективные) заряды атомов в соединениях часто сильно отличаются по числовым значениям от степеней окисления. Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и нахождения стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций.

Для вычисления неизвестных степеней окисления используют следующие правила:

1) атомы в молекулах простых веществ имеют степень окисления, равную нулю;

2) степени окисления катионов металлов равны: для щелочных металлов $+1$, для щелочно-земельных металлов $+2$, для алюминия $+3$;

3) водород во всех своих соединениях, кроме гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов, имеет степень окисления $+1$. В гидридах щелочных и щелочно-земельных металлов степень окисления водорода равна -1 ;

4) кислород почти всегда имеет степень окисления -2 . Исключения составляют пероксиды, надпероксиды, озониды, фториды кислорода;

5) фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1 ;

6) сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав электронейтрального соединения или молекулы, равна нулю;

7) сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав многоатомного или комплексного иона, равна заряду этого иона.

Продemonстрируем применение этих правил на примерах.

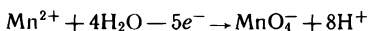
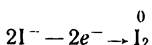
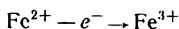
1. Вычислим степень окисления хлора в молекуле хлорной кислоты $\text{H}\overset{\text{X}}{\text{Cl}}\overset{\text{O}}{\text{O}}_4$. В соответствии с правилом 6 сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав этой молекулы, равна нулю. Просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления хлора через x и подставив степени окисления водорода (правило 3) и каждого из четырех атомов кислорода (правило 4): $1 + x + 4(-2) = 0$. Отсюда степень окисления хлора в HClO_4 равна $+7$.

2. Проведем аналогичный расчет и определим степень окисления хрома в дихромат-ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В соответствии с правилом 7 сумма степеней окисления двух атомов хрома и семи атомов кислорода равна -2 , т. е. заряду иона. В виде уравнения это можно записать так: $2x + 7(-2) = -2$. Из этого уравнения находим степень окисления хрома, равную $+6$.

Перечисленные в правилах 2...5 элементы почти всегда, кроме нулевой, проявляют единственную степень окисления. Однако многие другие элементы существуют в разных степенях окисления. У каждого такого элемента есть характерные для него высшая и низшая степени окисления. Эти значения определяются индивидуальными химическими свойствами элементов, но для большинства элементов А-подгрупп высшая степень окисления C.O._{max} равна номеру группы, а низшая степень окисления C.O._{min} равна разности $\text{C.O.}_{\text{max}} - 8$. Так, например, для серы, находящейся в шестой группе периодической системы, $\text{C.O.}_{\text{max}} = 6$, а $\text{C.O.}_{\text{min}} = 6 - 8 = -2$.

Если в результате реакции степень окисления атома увеличивается, то говорят, что он окисляется.

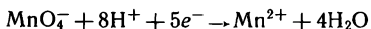
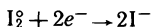
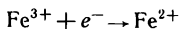
Примерами окисления служат процессы:



Из них видно, что окисление связано с отщеплением — потерей — электронов.

Если же в результате реакции степень окисления атома уменьшается, то говорят, что он восстанавливается.

В качестве примеров восстановления могут служить процессы, обратные записанным выше:



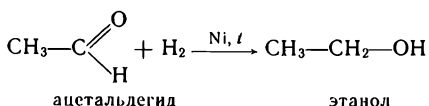
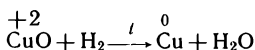
Из них видно, что восстановление связано с присоединением электронов восстанавливаемым атомом.

Окисление — это отдача электронов, восстановление — присоединение электронов.

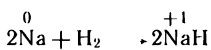
Атом, молекула или ион, принимающие электроны, называются окислителями. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, называются восстановителями.

Понятие «окислитель» и «восстановитель» часто используют как совершенно однозначные характеристики окислительно-восстановительных свойств соединений. В действительности эти понятия относительны.

Так, например, молекулярный водород в огромном числе реакций используется как восстановитель. К числу таких реакций относятся:



Но в реакциях образования гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов тот же водород играет роль окислителя:



Целесообразно запомнить важнейшие окислители и восстановители.

К важнейшим окислителям относятся:

1) свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы;

2) кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^-);

3) одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Ce^{4+} , Fe^{3+} , Ag^+ , H^+).

Важнейшими восстановителями являются:

1) свободные металлы, а из неметаллов — углерод и водород;

2) многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления (H_2S , NH_3 , SO_3^{2-} , NO_2^- , CrO_2^-);

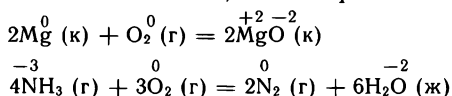
3) одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+}).

Таким образом, вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления, могут быть только окислителями, т. е. только принимать электроны. Вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления, могут быть только восстановителями, т. е. только отдавать электроны. Вещества, же, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями.

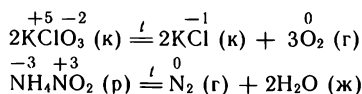
Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на следующие четыре группы:

1. Реакции межмолекулярного окисления — восстановления — реакции, в которых окислитель и вос-

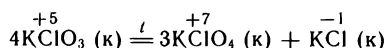
становитель — разные вещества, причем эти вещества могут быть как сложными, так и простыми:



2. Реакции внутримолекулярного окисления — восстановления — реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов одного и того же соединения:



3. Реакции диспропорционирования (реакции самоокисления — самовосстановления), — реакции в которых происходит одновременное увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента. Реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления:



В этой реакции хлор из промежуточной степени окисления +5 окисляется до степени окисления +7 и восстанавливается до степени окисления —1.

4. Реакции компропорционирования — реакции, в которых участвуют два вещества, содержащих атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. В результате реакций компропорционирования получается вещество, содержащее атомы того же элемента в промежуточной степени окисления:

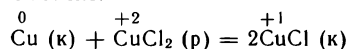


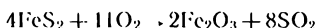
Таблица 12.1. Значения ΔG° , ΔH° и $-T\Delta S^\circ$ реакций, представляющих различные типы окисления — восстановления при 298 К (25 °С)

Типы реакций и их примеры	ΔG_{298}° , кДж	ΔH_{298}° , кДж	$-T\Delta S^\circ$, кДж
Межмолекулярные			
$\text{Mg}(\text{к}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{MgO}(\text{к})$	—569,6	—601,8	+32,2
$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	—1356,6	—1530,2	+173,6
Внутримолекулярные			
$2\text{KClO}_3(\text{к}) = 2\text{KCl}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г})$	—236,2	—44,7	—191,5
$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{р}) = \text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	—357,7	—334,3	—23,4
Диспропорционирования			
$4\text{KClO}_3(\text{к}) = 3\text{KClO}_4(\text{к}) + \text{KCl}(\text{к})$	—149,6	—161,4	+11,8
Компропорционирования			
$\text{Cu}(\text{к}) + \text{CuCl}_2(\text{р}) = 2\text{CuCl}(\text{к})$	—68,8	—59,0	—9,8

Энергетические характеристики реакций окисления — восстановления колеблются в очень широких пределах. Многие из реакций образования оксидов, сульфидов и галогенидов (см. табл. 5.3), а также реакций окисления углеводородов, соединений водорода имеют чрезвычайно большие тепловые эффекты и очень большие отрицательные приращения ΔG° . В табл. 12.1 представлены ΔG° , ΔH° и $-T\Delta S^\circ$ тех реакций, которые приведены выше как примеры различных типов реакций окисления — восстановления. Из этих примеров видно, что ΔH° и ΔG° межмолекулярных и внутримолекулярных реакций значительно больше, чем ΔH° и ΔG° реакций диспропорционирования и компропорционирования.

12.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

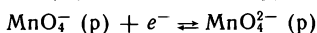
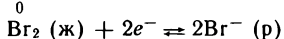
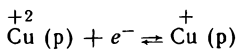
Для реакций, не связанных с изменением степеней окисления элементов, характерны небольшие стехиометрические коэффициенты, нахождение которых обычно не вызывает трудностей. Напротив, реакции окисления — восстановления часто имеют сложную стехиометрию. Примером может служить окисление минерала пирита FeS_2 кислородом:



Поэтому нахождение стехиометрических коэффициентов реакций окисления — восстановления часто оказывается непростой задачей, которую решают с применением специально разработанных приемов. Рассмотрим метод полуреакций, обычно применяемый к реакциям в водных растворах.

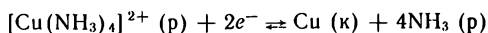
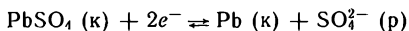
Ключевая задача этого метода — составление уравнений полуреакций. При использовании этого метода каждая окислительно-восстановительная реакция представляется как алгебраическая сумма двух полуреакций: полуреакции восстановления окислителя и полуреакции окисления восстановителя. Составляя уравнения полуреакций, используют те же правила, что и при составлении обычных ионных реакций в растворах: для неэлектролитов и слабых электролитов записывают формулы их молекул, а для сильных электролитов — формулы только тех ионов, в состав которых входят атомы элементов, изменяющих в результате реакции степени окисления. От обычных ионных уравнений уравнения полуреакций отличаются наличием в них символов электронов.

Уравнения многих полуреакций очень просты. В них присутствуют всего три вида частиц: электроны и две формы соединений одного и того же элемента:



Одна из них — окисленная форма — содержит атомы элемента в более высокой степени окисления. В приведенных примерах окисленными формами являются Cu^{2+} , Br_2 и MnO_4^- . Другая — восстановленная форма — содержит атомы этого же элемента в более низкой степени окисления. В приведенных примерах восстановленные формы — это Cu^+ , Br^- и MnO_4^{2-} .

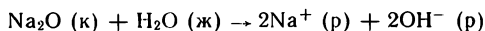
Немного сложнее уравнения полуреакций типа:



В этих полуреакциях наряду с атомами элементов, изменяющих степени окисления, присутствуют сульфат-ионы SO_4^{2-} и молекулы NH_3 , все атомы которых сохраняют постоянные степени окисления, а сами эти ионы и молекулы имеют одинаковый состав в левой и правой частях уравнения.

Сложнее других полуреакции с участием кислородсодержащих анионов (оксоанионов) типа NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В результате восстановления оксоанионы могут терять все входящие в их состав атомы кислорода или часть этих атомов. Например, перманганат-ион в результате восстановления в кислой среде превращается в катион Mn^{2+} , теряя четыре атома кислорода. При восстановлении перманганат-иона в нейтральной и слабощелочной среде образуется оксид марганца (IV) MnO_2 , в ходе этой реакции MnO_4^- отдает два атома кислорода.

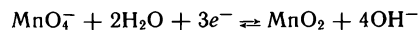
Составляя полуреакции восстановления оксоанионов, принимают, что атомы кислорода в оксоанионах имеют формальную степень окисления —2, хотя даже в ионных кристаллах оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов действительный заряд оксид-анионов O^{2-} не достигает этого значения. В соответствии со степенью окисления —2 предполагают, что атомы кислорода, отщепляющиеся от оксоанионов, реагируют с водой так же, как оксид-анионы, попадающие в раствор при разрушении кристаллических решеток ионных оксидов:



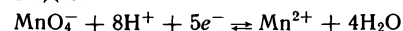
т. е. предполагают, что при взаимодействии одного иона O^{2-} с молекулой воды образуются два иона OH^- :



В соответствии с этим предположением полуреакцию восстановления перманганат-иона в нейтральной среде можно записать так:



При разрушении оксоанионов в кислой среде, где имеется избыток катионов H^+ , образуются не гидроксид-ионы, а молекулы воды:



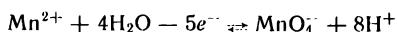
Т а б л и ц а 12.2. Примеры электродных полуреакций и их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Электродная полуреакция	E° , В
$S(к) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}(р)$	—0,447
$SO_4^{2-}(р) + 4H^+(р) + 2e^- \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O(р) + H_2O(ж)$	+0,172
$O_2(г) + 2H_2O(ж) + 2e^- \rightleftharpoons 4OH^-(р)$	+0,401
$I_2(к) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(р)$	+0,536
$MnO_4^-(р) + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}(р)$	+0,564
$MnO_4^-(р) + 2H_2O(ж) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(к) + 4OH^-(р)$	+0,588
$Fe^{3+}(р) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(р)$	+0,771
$NO_3^-(р) + 3H^+(р) + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2(ж) + H_2O(ж)$	+0,94
$NO_3^-(р) + 4H^+(р) + 3e^- \rightleftharpoons NO(г) + 2H_2O(ж)$	+0,96
$O_2(г) + 4H^+(р) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(ж)$	+1,229
$MnO_4^-(р) + 8H^+(р) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(р) + 4H_2O(ж)$	+1,51
$Co^{3+}(р) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(р)$	+1,808
$F_2(г) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(р)$	+2,87

Для связывания одного атома кислорода в степени окисления —2 при этом расходуются два катиона H^+ .

Полуреакции, составленные с использованием описанных приемов, приведены в справочниках, где они записаны как полуреакции восстановления, т. е. в левой части уравнения — окисленная форма, а в правой — восстановленная (табл. 12.2). Это сделано для того, чтобы не повторять в таблицах одну полуреакцию дважды, сначала как полуреакцию окисления, а затем как полуреакцию восстановления.

Например, с помощью рассмотренного выше уравнения восстановления перманганат-иона в кислой среде можно описать не только этот процесс, но и окисление катиона Mn^{2+} . Для этого достаточно поменять местами левую и правую части уравнения:



Как же, используя полуреакции, составить уравнение реакции окисления — восстановления? Рассмотрим процесс составления уравнения на примере реакции между перманганатом калия $KMnO_4$ и сульфитом натрия Na_2SO_3 в присутствии H_2SO_4 .

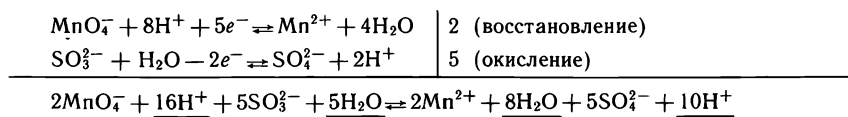
Прежде чем приступить к составлению уравнений, следует определить, какую роль играют каждая молекула и ион в данной реакции, т. е. назвать окислитель и восстановитель, а также те молекулы и ионы, атомы которых не изменяют степеней окисления. Если хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции, содержит атом в высшей или низшей возможной для данного элемента степени окисления, то предсказать роль этого вещества можно, пользуясь перечнем, приведенным в разделе 12.1. Если оба вещества, участвующих в реакции, содержат атомы в промежуточных степенях окисления, то определить, какое из веществ будет окислителем, а какое — восстановителем, можно с по-

мощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. раздел 12.3).

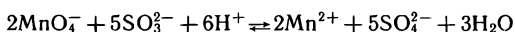
В рассматриваемом примере перманганат калия содержит марганец в высшей степени окисления +7, и поэтому он может играть только роль окислителя. Сульфит натрия содержит серу в промежуточной степени окисления +4 и может быть и окислителем, и восстановителем. В данном случае в присутствии сильного окислителя — перманганата калия — сульфит натрия является восстановителем. Разбавленная серная кислота окислительно-восстановительными свойствами не обладает. Она играет роль источника ионов водорода, т. е. обеспечивает кислую реакцию среды.

После этого следует составить или найти в справочнике нужные уравнения полуреакций, а затем получить их алгебраическую сумму. Для этого обе полуреакции нужно записать одну под другой. Причем ту полуреакцию, которая описывает восстановление окислителя, следует привести в табличной форме, а вторую полуреакцию нужно преобразовать: перенести все члены уравнения из левой части в правую и наоборот так, чтобы она превратилась в полуреакцию окисления восстановителя. Перед сложением надо все члены уравнения первой полуреакции умножить на число электронов, отдаваемых восстановителем во второй полуреакции, а все члены второй полуреакции следует умножить на число электронов, присоединяемых окислителем в первой полуреакции. После этого все члены левых и правых частей уравнения полуреакций суммируются. Таким образом, получается уравнение реакции окисления — восстановления в сокращенной ионной форме.

Для рассматриваемой реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде уравнение полуреакции восстановления MnO_4^- переписываем без изменений, уравнение полуреакции окисления SO_3^{2-} получаем из табличного уравнения (см. табл. 12.2, уравнение 2)*, меняя местами его левую и правую части:



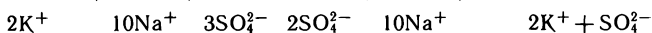
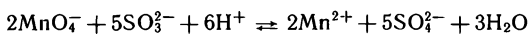
Справа от вертикальной черты записываем множители — числа электронов. После приведения однородных членов уравнения (катионы H^+ , молекулы H_2O) получаем сокращенное ионное уравнение реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде:



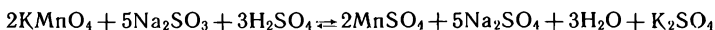
Для получения молекулярной формы уравнения под формулой каждого иона записываем формулу иона противоположного знака (противоиона), указывая стехиометрическим коэффициентом число противоионов, необходимое для полной нейтрализации

* Здесь для простоты в качестве восстановленной формы приведен сульфит-ион SO_3^{2-} . Уравнение в табл. 11.2 отражает тот факт, что преобладающей формой существования серы (IV) в водных растворах являются гидратированные молекулы SO_2 .

заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении:



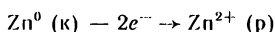
Объединяя формулы ионов в формулы солей или молекул, получаем уравнение в молекулярной форме:



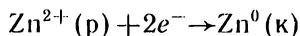
12.3. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы

Особенностью всех полуреакций является участие электронов. Электроны могут выступать в качестве химических реагентов и продуктов, а полуреакции, которые до сих пор рассматривались только как прием для расчета стехиометрических коэффициентов, часто практически используют в устройствах, называемых гальваническими полужелениями или электродами.

Самый простой электрод состоит из металлической пластинки и раствора, содержащего гидратированные катионы этого металла. Примером такого электрода может служить пластинка из кристаллического цинка, погруженная в раствор сульфата цинка (рис. 12.1). После погружения пластинки в раствор на ее поверхности происходят два взаимно противоположных процесса: атомы кристаллического цинка теряют электроны и переходят в раствор:



а катионы цинка осаждаются на поверхности кристаллов пластинки и приобретают электроны, превращаясь в атомы:



В результате первого процесса пластинка приобретает отрицательный заряд, так как электроны, первоначально уравновешивавшие заряд катионов, остаются в кристаллической решетке пластинки. По мере того как число переходящих в раствор катионов увеличивается, отрицательный заряд пластинки возрастает. Увеличение отрицательного заряда пластинки замедляет переход катионов в раствор и ускоряет их осаждение из раствора. Через не-

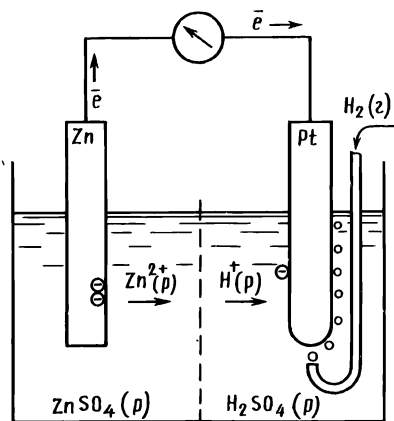
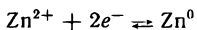


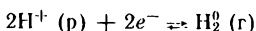
Рис. 12.1. Гальванический элемент, состоящий из цинкового и водородного электродов

которое время после погружения пластинки в раствор скорости обеих реакций выравниваются, наступает равновесие, описываемое уравнением



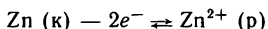
а пластинка приобретает некоторый электрический потенциал. Абсолютное значение потенциала одного, отдельно взятого электрода измерить нельзя. Оценить числовое значение этого потенциала можно только путем измерения разности потенциалов между рассматриваемым электродом и каким-то другим электродом, потенциал которого известен. Измерение электродного потенциала можно сравнить с измерением высоты гор и глубины морских впадин, где за нулевую точку условно принят уровень моря. Абсолютную высоту точки на поверхности Земли, т. е. расстояние между этой точкой и центром земного шара, определить невозможно, так же как невозможно измерение абсолютного значения электродного потенциала. В соответствии с международным соглашением электродные потенциалы отсчитывают относительно потенциала стандартного водородного электрода.

Водородный электрод представляет собой более сложное устройство, чем цинковый. Для его изготовления платиновую пластинку погружают в водный раствор серной кислоты, через который пропускают газообразный водород (рис. 12.1). На поверхности платиновой пластинки устанавливается равновесие:



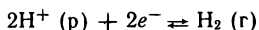
Это равновесие устанавливается потому, что молекулярный водород растворяется в металлической платине с диссоциацией на атомы и протоны с переходом части электронов в кристаллическую решетку самой платины. Поскольку в реакции, определяющей потенциал водородного электрода, участвуют катионы H^+ и газообразный водород, его потенциал определяется как активностью (концентрацией) катионов H^+ в растворе H_2SO_4 , так и давлением газообразного водорода. Если a_{H^+} в растворе равна 1 моль/л, а давление газообразного водорода равно 101,3 кПа, такой электрод называют стандартным водородным электродом. Потенциал стандартного водородного электрода принят равным 0 (нулю) при всех температурах.

Цинковый электрод можно соединить с водородным так, как это показано на рис. 12.1, и получить гальванический элемент. На цинковом электроде этого элемента будет проходить полуреакция окисления металлического цинка:



Катионы цинка будут уходить в раствор, а цинковая пластинка в результате накопления электронов приобретет отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда заставит электроны

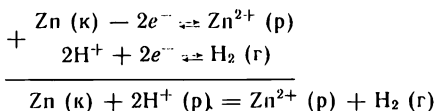
переходить по внешней электрической цепи на платиновую пластину водородного полуэлемента. Получив электроны, платиновая пластинка превратится в их источник и на ней будет проходить полуреакция восстановления гидратированных протонов:



Из-за этого в растворе H_2SO_4 водородного электрода будут накапливаться избыточные анионы SO_4^{2-} . Эти избыточные анионы будут переходить в раствор ZnSO_4 цинкового электрода сквозь разделяющую растворы мембрану, а им навстречу будут двигаться избыточные катионы Zn^{2+} .

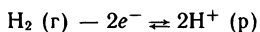
Если измерить электродвижущую силу ЭДС этого элемента при стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2} = 101,3 \text{ кПа}$, $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$, $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$), то окажется, что ЭДС $= -0,763 \text{ В}$, т. е. будет измерен стандартный электродный потенциал цинкового электрода $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$.

Рассмотрим суммарную реакцию, происходящую в гальваническом элементе, который состоит из цинкового и водородного полуэлементов. Она есть результат сложения полуреакций этих полуэлементов-электродов:

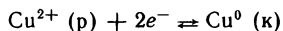


Таким образом, эта реакция является окислительно-восстановительной реакцией растворения металлического цинка в водных растворах кислот.

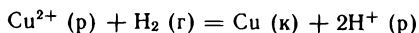
Заменим стандартный цинковый электрод на стандартный медный электрод, т. е. на аналогичное устройство, в котором вместо цинковой пластины взята медная, а вместо 1 М раствора ZnSO_4 — 1 М раствор CuSO_4 . Соединив медный электрод со стандартным водородным, получим новый гальванический элемент. В его полуэлементах будут проходить иные реакции: в водородном полуэлементе — полуреакция окисления H_2 с получением гидратированных протонов:



а в медном — полуреакция восстановления гидратированных катионов Cu^{2+} в металлическую медь:

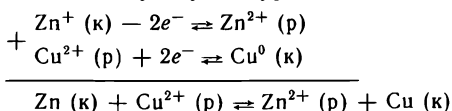


Измерение ЭДС этого элемента позволяет определить стандартный потенциал медного электрода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,337 \text{ В}$. Суммирование полуреакций дает реакцию восстановления катиона $\text{Cu}^{2+}(\text{р})$ газообразным H_2 до металлической меди:



Отличие медного электрода от цинкового состоит в том, что его стандартный потенциал положителен, а у цинкового электрода — отрицателен.

Если составить гальванический элемент из цинкового и медного электродов, то происходящую в нем реакцию можно представить как сумму полуреакций:



Электродвижущая сила этого элемента равна разности $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, т. е. $0,337 - (-0,763) = 1,100$ В. Значит, ЭДС гальванических элементов (окислительно-восстановительных реакций) можно вычислять, вычитая из алгебраически большего стандартного потенциала алгебраически меньший стандартный потенциал. Другими словами,

электродвижущая сила окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях равна разности стандартных окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл}}^{\circ} - E_{\text{восст.}}^{\circ} \quad (12.1)$$

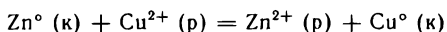
В рассматриваемом гальваническом элементе, составленном из медного и цинкового электродов, катионы меди играют роль окислителя, а металлический цинк — восстановителя.

Если расположить все металлы в порядке возрастания числовых значений E° , то образуется ряд стандартных электродных потенциалов металлов, известный также под более кратким названием ряда напряжений металлов (табл. 12.3).

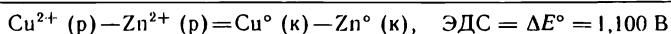
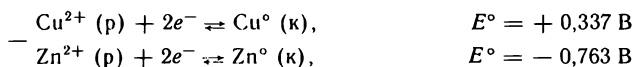
Таблица 12.3. Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродная полуреакция	E° , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ (\rho) + e^- \rightleftharpoons \text{Li} (\kappa)$	—3,045
K^+/K	$\text{K}^+ (\rho) + e^- \rightleftharpoons \text{K} (\kappa)$	—2,925
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca} (\kappa)$	—2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ (\rho) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\kappa)$	—2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg} (\kappa)$	—2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} (\rho) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} (\kappa)$	—1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn} (\kappa)$	—1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} (\kappa)$	—0,763
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} (\kappa)$	—0,440
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co} (\kappa)$	—0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\kappa)$	—0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn} (\kappa)$	—0,136
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\rho)$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} (\rho) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\kappa)$	+0,337
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ (\rho) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\kappa)$	+0,799
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} (\rho) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au} (\kappa)$	+1,498

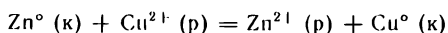
В табл. 12.3 все полуреакции окисления — восстановления записаны стандартно: в левой их части фигурируют гидратированные катионы в водном растворе и электроны, а в правой — кристаллические металлы. Используя такую форму записи, реакцию



можно представить как разность двух полуреакций:



Переносим химические символы со знаком минус в противоположные стороны уравнения, получаем уравнение реакции в обычной форме:



Запись уравнения реакции окисления — восстановления как разности уравнений полуреакций согласуется с расчетом ЭДС электродных потенциалов.

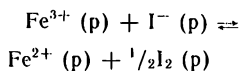
Стандартные электродные потенциалы E° являются количественными характеристиками систем, состоящих из кристаллического металла и гидратированных катионов в водном растворе. Применение значений E° для расчета ЭДС гальванических элементов уже было продемонстрировано. Среди металлов электрод $\text{Li} (\kappa) / \text{Li}^{+} (\rho)$ обладает самым большим отрицательным потенциалом. Другими словами, металлический литий будет самым сильным восстановителем, если в результате реакции образуются гидратированные катионы Li^{+} . Электрод $\text{Au} (\kappa) / \text{Au}^{3+} (\rho)$ имеет самый большой положительный потенциал: это говорит о том, что, восстанавливаясь до металла, катион Au^{3+} является самым сильным окислителем из всех катионов, приведенных в табл. 12.3. Все металлы с отрицательными значениями E° растворяются в кислотах с выделением водорода. Все металлы с положительными E° не растворяются. Каждый из металлов, обладающих меньшим значением E° , способен восстанавливать до кристаллического состояния катионы любого другого металла, имеющего большее значение, если эта реакция не тормозится поверхностными пленками типа пленки Al_2O_3 , покрывающей металлический алюминий.

12.4. Уравнение Нернста, направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах и константы их равновесия

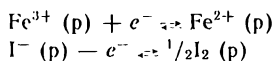
Участие электронов в протекании полуреакций кажется естественным только при наличии металлов, в которых существует «электронный газ». Между тем существует огромное число реакций окисления — восстановления, которые протекают в водных

растворах между гидратированными ионами или между ионами и молекулами. Более того, эти реакции можно проводить как сумму двух полуреакций, проходящих в полуживых-электродах, соединенных в гальванический элемент. Следовательно, и для таких реакций участие в них электронов является физической реальностью.

В качестве примера рассмотрим реакцию



Ее можно реализовать с помощью гальванического элемента, состоящего из двух полуживых-электродов (рис. 12.2), в которых протекают полуреакции:



Полуреакция окисления иодид-ионов записана упрощенно. В присутствии избытка I^{-} молекулы I_2 образуют растворимые в воде анионы I_3^{-} .

Как видно из рис. 12.2, устройство обоих электродов, служащих для раздельного проведения этих полуреакций, почти такое же, как и у водородного электрода. В водные растворы погружены платиновые пластины, которые служат в качестве сборника электронов в левом полуживом-элементе и источника электронов в правом.

Следовательно, реакции окисления — восстановления, проходящие в растворах, можно рассматривать как суммы или разности полуреакций, имеющих совершенно определенные значения E° (см. табл. 12.2).

Для установления количественной связи между ЭДС гальванического элемента и константой равновесия протекающей в нем реакции служит уравнение Нернста. Оно выражает зависимость электродного потенциала от активностей потенциалопределяющих веществ полуреакций:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (12.2)$$

где E — окислительно-восстановительный электродный потенциал при произвольных условиях; E° — стандартный электродный потенциал (табличная величина); R — универсальная газовая постоянная; T — температура; n — число электронов, принимае-

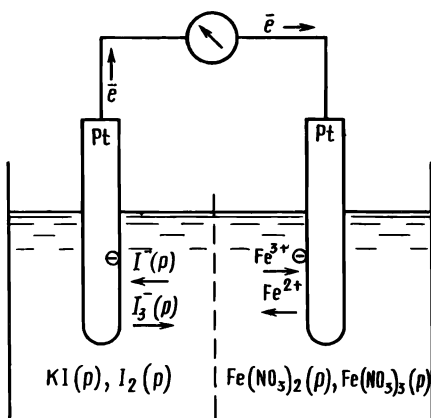


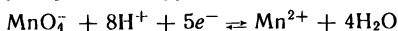
Рис. 12.2. Гальванический элемент, состоящий из двух окислительно-восстановительных электродов

мых окисленной формой при превращении ее в восстановленную форму; F — постоянная Фарадея; $Pa_{\text{окисл}}$ — произведение активностей окисленной формы и всех ионов и молекул, записываемых в уравнении вместе с этой формой в левой части полуреакции; $Pa_{\text{восст}}$ — произведение активностей восстановленной формы и всех ионов и молекул, записываемых в уравнении полуреакции вместе с этой формой в правой части полуреакции.

После подстановки числовых значений констант R , F и $T = 298,15 \text{ К}$ и в результате замены натурального лагарифма на десятичный уравнение Нернста принимает вид

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{Pa_{\text{окисл}}}{Pa_{\text{восст}}} \quad (12.3)$$

Например, для полуреакции



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad (12.4)$$

Если учесть, что в водных растворах активность воды равна единице, то уравнение (12.4) приобретает следующий вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (12.5)$$

Использование уравнения Нернста позволяет вычислять ЭДС гальванического элемента не только в стандартных условиях в соответствии с уравнением (12.1), но и тогда, когда активности веществ, оказывающих влияние на электродный потенциал, не равны единице.

Например, ЭДС гальванического элемента, изображенного на рис. 12.2, можно вычислить как разность электродного потенциала $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ электрода, в котором окисленной формой являются катионы Fe^{3+} , а восстановленной — катионы Fe^{2+} , и электродного потенциала $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ электрода, в котором окисленной формой являются молекулы I_2 , а восстановленной — иодид-ионы I^- :

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-} \quad (12.6)$$

После подстановки в уравнение (12.6) выражений, полученных на основании уравнения Нернста (12.2) и иллюстрирующих зависимость электродных потенциалов от активностей потенциалопределяющих частиц, получаем

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{I}_2}^{1/2}}{a_{\text{I}^-}} = \\ &= \Delta E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{I}^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{I}_2}^{1/2}} \end{aligned} \quad (12.7)$$

Значение $\Delta E^\circ = 0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В}$.

При достижении состояния равновесия активности реагентов и продуктов реакции приобретут равновесные значения, а ЭДС гальванического элемента станет равной нулю:

$$0 = \Delta E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{I}^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{I}_2}^{1/2}} \quad (12.8)$$

Выражение, стоящее под знаком логарифма, при этом станет равным величине, обратной константе равновесия:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{I}_2}^{1/2}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{I}^-}},$$

$$0 = \Delta E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} = \Delta E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K \quad (12.9)$$

или

$$RT \ln K = F \Delta E^\circ. \quad (12.10)$$

В общем случае, когда в реакции принимает участие n электронов, из аналогичных уравнений получается уравнение

$$RT \ln K = n F \Delta E^\circ, \quad (12.11)$$

из которого видно, что константа равновесия может быть больше, чем единица, только при $\Delta E^\circ > 0$. Иными словами,

реакции окисления — восстановления протекают слева направо только тогда, когда ЭДС гальванического элемента, образованного из полуэлементов-электродов, является положительной величиной.

Такой гальванический элемент может совершать работу. Это заключение находится в соответствии со вторым законом термодинамики, согласно которому самопроизвольно протекают лишь реакции, имеющие отрицательные ΔG . Из уравнения (5.5) получаем общую связь между ЭДС (ΔE°) гальванических элементов, $\Delta G_{\text{реакции}}$ и константой равновесия K :

$$-\Delta G_{\text{реакции}}^\circ = RT \ln K = n F \Delta E^\circ. \quad (12.12)$$

Эту взаимозависимость часто используют для точных электрохимических определений K и ΔG окислительно-восстановительных реакций, так как значения ΔE° можно измерять с высокой точностью. Выше уже была приведена для последней рассматриваемой реакции $\Delta E^\circ = 0,235$ В. Используя значение $F = 96\,485$ Кл/моль, $R = 8,314$ Дж/(моль·К) и $T = 298,15$ К, получаем для этой реакции $\Delta G^\circ = -22,67$ кДж и $K = 9,38 \cdot 10^3$. Таким образом, равновесие реакции окисления иодид-иона I^- катионом Fe^{3+} смещено в сторону образования I_2 и Fe^{2+} довольно сильно.

Результаты расчета $\Delta G_{\text{реакции}}$ и констант равновесия, полученные при использовании стандартных электродных потенциалов, применимы не только к процессам в гальванических элементах, но и к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим при непосредственном смешении растворов.

12.5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и сельском хозяйстве

Окислительно-восстановительные процессы играют особую роль в жизнедеятельности клетки и биосферы, так как именно они лежат в основе клеточного биосинтеза и биоэнергетики. Фотосинтез — процесс фотохимического восстановления. Он состоит из большого числа стадий; ключевыми среди них яв-

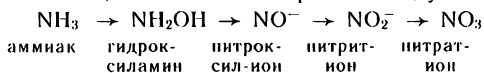
ляются окислительно-восстановительные стадии. Результат этих реакций — синтез основных веществ клетки: углеводов (сахаров), липидов (жиров), протеинов (белков) и нуклеиновых кислот. Источник энергии в клетке — реакции окисления углеводов и липидов кислородом воздуха, которые происходят вследствие дыхания растений и животных. Масштабы этих процессов таковы, что, по выражению В. И. Вернадского, живые организмы Земли, взятые в целом, являются самой мощной химической силой на земной поверхности.

Составная часть биосферы — почва. Почвы содержат большое число окислительно-восстановительных систем, среди которых наиболее важны соединения железа в степенях окисления +2 и +3: Fe^{2+} (p), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, Fe^{3+} (p), FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соединения марганца в степенях окисления +2, +3, +4: Mn^{2+} (p), MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , соединения серы и азота.

Сельскохозяйственные растения могут нормально развиваться только в оптимальном интервале окислительно-восстановительных потенциалов почвы. Слишком низкие потенциалы почвы возникают в результате интенсивно идущих восстановительных реакций. Слишком высокие потенциалы обусловлены накоплением соединений с элементами в высших степенях окисления. И слишком высокие, и слишком низкие потенциалы почвы создают неблагоприятные для растений условия и снижают продуктивность возделываемых культур. При интенсивном земледелии возникает необходимость регулирования окислительно-восстановительных потенциалов почвы. Для этого проводится осушение или орошение полей, вносятся химические средства регулирования окислительно-восстановительного потенциала, в том числе определенные органические удобрения.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Нитрификация, осуществляемая в природе микробами *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*, может быть изображена следующей схемой:

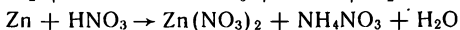
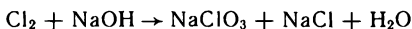


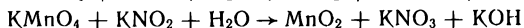
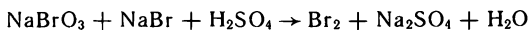
Вычислите степени окисления азота во всех этих соединениях. Какой процесс (окисление или восстановление) происходит на каждой из стадий приведенной схемы?

2. При разложении растительных и животных организмов во влажной среде образуются фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 . Вычислите степени окисления фосфора в этих молекулах. Какую роль (окислителя или восстановителя) могут играть эти вещества?

3. Вычислите степени окисления выделенных атомов в следующих соединениях: HNO_3 , K_2CrO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , S_8 , SO_3 , KNO_2 , KCrO_2 , Na_2S , KI , O_3 , FeSO_4 , HClO_4 , KClO_3 , NH_4NO_3 . Какие роли (окислителей или восстановителей) могут играть эти вещества в реакциях?

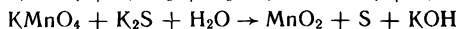
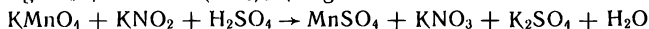
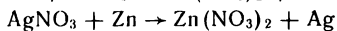
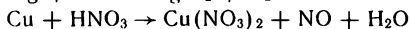
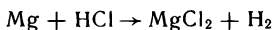
4. В приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте стехиометрические коэффициенты:





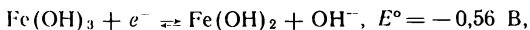
Укажите: а) межмолекулярные реакции; б) реакции диспропорционирования; в) реакции компрпорционирования.

5. В приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте стехиометрические коэффициенты:

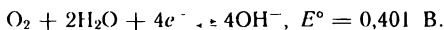


В каждой из реакций назовите окислитель и восстановитель, укажите окисленную и восстановленную форму каждого из элементов, изменяющих степень окисления. Пользуясь данными табл. 12.2 и 12.3, докажите, что эти реакции протекают в заданном направлении самопроизвольно.

6. Какой из гидроксидов железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является преобладающей формой существования этого элемента в почве, находящейся в контакте с кислородом воздуха? Для полуреакции



а для полуреакции



Глава 13

Комплексные соединения

Комплексным соединениям принадлежит особое место в биохимии клетки, так как именно они образуют активные центры ферментов и других биологически активных соединений.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Строение координационной сферы комплексных соединений: центральный ион-комплекссообразователь, лиганды, донорные атомы лигандов, координационное число, геометрия координационной сферы, внешнесферные ионы. Особенности комплексных соединений со сложным строением координационных сфер: многоядерные комплексы и комплексы с хелатообразующими и макроциклическими лигандами.

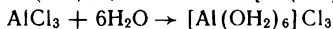
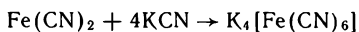
Устойчивость комплексных соединений в растворах. Константы устойчивости и константы нестойкости. Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений в растворах: температура, хелатный и макроциклический эффекты, заряд центрального иона-комплекссообразователя и его радиус.

Теория координационной химической связи: метод валентных связей, теория кристаллического поля. Спектрохимический ряд лигандов, энергия стабилизации координационных сфер катионов d -металлов. Цвет комплексных соединений и кинетическая подвижность лигандов в координационной сфере.

Значение комплексных соединений в биохимии клетки. Новое направление в химии — бионеорганическая химия.

13.1. Основные представления о структуре комплексных соединений

В переводе с лат. *complexus* означает сочетание. Действительно, очень многие комплексные соединения получают из двух или трех веществ, часто — из солей, например:



Продукт такого синтеза всегда характеризуется своей собственной стехиометрией, собственными физическими и химическими свойствами, совершенно отличными от свойств исходных веществ.

Другое название комплексных соединений — координационные соединения — характеризует их важнейшую структурную особенность — наличие у них координационной (внутренней) сферы. В состав координационной сферы входят комплексообразователь (центральный атом или ион) и лиганды (молекулы или ионы, непосредственно связанные с комплексообразователем). При написании формул координационную сферу (комплекс) заключают в квадратные скобки. Заряд координационной сферы равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов и может быть положительным, отрицательным и нулевым. Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют внешнюю сферу комплексного соединения. Сумма зарядов внешнесферных ионов равна по абсолютному значению заряду внутренней координационной сферы, но противоположна ему по знаку заряда. Если внутренняя сфера имеет нулевой заряд, то внешняя сфера отсутствует. В координационной сфере различные ее части располагаются в пространстве друг относительно друга строго определенным образом. На рис. 13.1 показаны структуры координационных сфер комплексных соединений, для которых выше приведены реакции образования. Координационная сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет форму октаэдра. Она образована центральным ионом (катионом Fe^{2+}) и шестью лигандами (цианид-ионами CN^-), ее заряд равен сумме зарядов Fe^{2+} и шести анионов CN^- : $2 + (-6) = -4$. Внешняя сфера комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ состоит из катионов K^+ , суммарный заряд которых равен $+4$.

У комплекса $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ центральный ион-комплексобразователь — катион Al^{3+} , а лиганды — шесть молекул воды. Так как молекулы воды имеют нулевой заряд, заряд комплекса равен заряду катиона Al^{3+} . Формула молекулы воды записана необычным образом для того, чтобы показать, что непосредственно связан (координирован) с Al^{3+} атом О. Эта координационная сфера также имеет форму октаэдра. Внешнесферными ионами в $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ служат хлорид-ионы Cl^- .

Комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ состоит только из внут-

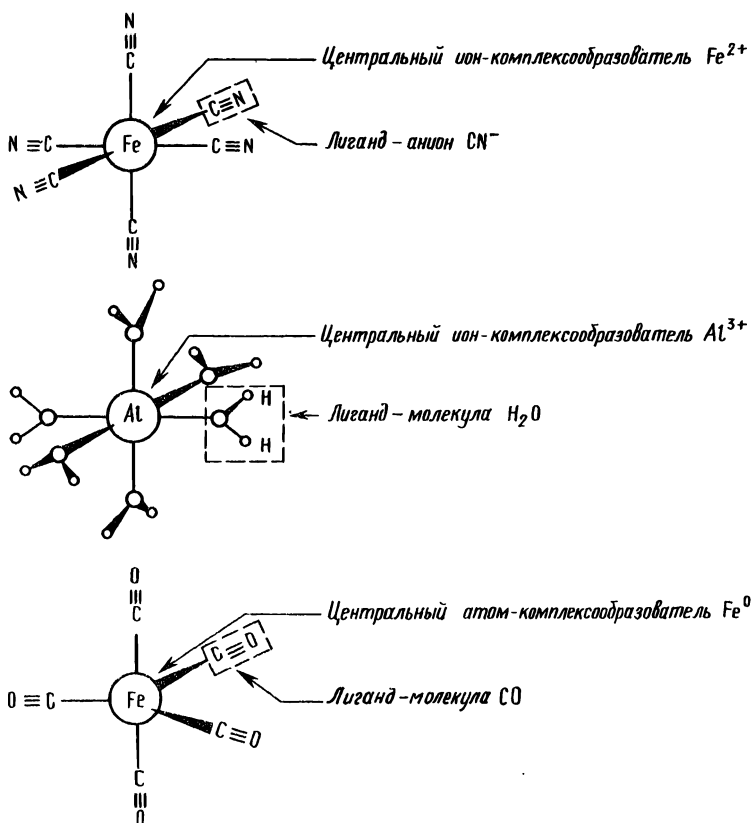


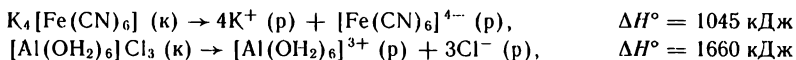
Рис. 13.1. Структуры координационных сфер $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

ренней координационной сферы, которая имеет форму тригональной бипирамиды. Роль комплексобразователя в ней играет атом железа, лигандами являются пять молекул оксида углерода (II) CO .

Число атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным ионом или атомом, называется координационным числом. Координационное число алюминия в $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ и координационное число железа в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равно шести. Координационное число железа в $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ равно пяти. Наиболее распространенные координационные числа 6 и 4. Конфигурация и координационное число координационных сфер взаимосвязаны.

Существуют кристаллические, жидкие и газообразные комплексные соединения. При обычных условиях типично кристаллическое состояние. Жидкие и газообразные комплексные соединения встречаются редко. Наличие заряда у координационной

сферы и противоположно заряженные внешнесферные ионы придают кристаллическим комплексным соединениям большое сходство с обычными солями. Как и в солях, внешнесферные ионы и координационные сферы связаны в кристаллах электростатическими силами. Очень важное свойство комплексных соединений — способность растворяться в воде и других растворителях. Координационная сфера полностью или частично сохраняется при растворении и часто даже при плавлении комплексного соединения. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ представляют собой хорошо растворимые в воде кристаллы. Их растворение сопровождается полным отделением внешнесферных ионов (диссоциация по типу сильного электролита), гидратацией и значительными тепловыми эффектами:



$[Fe(CO)_5]$ — легко летучая жидкость, хорошо растворимая в неполярных растворителях, например в бензоле, и нерастворимая в воде. Чаще всего именно в растворах проявляется главное химическое свойство комплексных соединений — способность к разнообразным химическим превращениям с участием и изменением координационной сферы. Именно в растворах происходят каталитические биохимические реакции, ускоряемые активными центрами ферментов, координационными по своей природе. Комплексные соединения в растворах имеют для химии, биохимии, агрохимии и почвоведения гораздо большее значение, чем в кристаллическом состоянии.

13.2. Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) наименования комплексных соединений образуются следующим образом. Независимо от заряда координационной сферы сначала называют анион, а затем — катион, как это делается в названиях простых солей. В названии координационной сферы (вне зависимости от того, заряжена она или нет) перечисляют все ее составные части справа налево, при этом сначала называют число лигандов, затем сами лиганды и, наконец, комплексообразователь с указанием его степени окисления. Для обозначения числа лигандов используют греческие числительные: 1 — *моно*, 2 — *ди*, 3 — *три*, 4 — *тетра*, 5 — *пента*, 6 — *гекса*, 7 — *гепта*, 8 — *окта* (приставка *моно* часто опускается). Названия некоторых распространенных лигандов приведены в табл. 13.1. Если координационная сфера заряжена положительно, то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже. Если координационная сфера имеет нулевой заряд, то комплексообразователь называют также по-русски, но в именительном падеже. Если координационная сфера заряжена отрицательно, то комплексообразователь называ-

Таблица 13.1. Распространенные лиганды и их названия в координационной сфере

Лиганд	Название	Лиганд	Название	Лиганд	Название
F^-	фторо	$:OH^-$	гидроксо	$:CN^-$	циано
Cl^-	хлоро	$:OH_2$	аква	$:SCN^-$	тиоцианато
Br^-	бромо	$:NH_3$	аммин	$:NCS^-$	изотиоцианато
I^-	иодо	$:CO$	карбонил	$:NO_2^-$	нитро

Примечание. Электронные пары указывают, какой атом связывается с комплексообразователем.

ют по-латыни, при этом латинское окончание *-ум* отбрасывают и заменяют на окончание *-ат*, характерное для анионов. Степень окисления комплексообразователя указывают в скобках римскими цифрами.

Например, рассмотренные в предыдущем разделе комплексные соединения называются так:



Названия комплексных соединений более сложного состава образуют, используя дополнительные правила:

1) если координационная сфера содержит разные лиганды, то сначала называют отрицательно заряженные лиганды (анионы), потом — электронейтральные лиганды (молекулы);

2) если название лиганда содержит греческие числительные, то число лигандов указывают так: 2 — *бис*, 3 — *трис*, 4 — *тетракс*.

13.3. Хелаты и комплексы с макроциклическими лигандами

Каждый из лигандов, перечисленных в табл. 13.1, может занимать только одно координационное место у центрального атома-комплексобразователя. Такие лиганды называют *монодентатными*. Число монодентатных лигандов в координационной сфере равно координационному числу комплексообразователя. Многие лиганды содержат два или более атомов, способных участвовать в координации. Такие атомы часто называют *донорными* (смысл этого названия станет ясен после

Таблица 13.2. Полидентатные лиганды

Формула	Лиганд	Сокращенное обозначение	Дентатность
$\text{--}:\text{OOC--COO}:\text{--}$	Оксалато	ox	2
$\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Этилендиамин	en	2
$\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H--CH}_2\text{CH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Диэтилен-триамин	dien	3
$\text{--}:\text{OOCCH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--CH}_2\text{COO}:\text{--}$ $\text{--}:\text{OOCCH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--CH}_2\text{COO}:\text{--}$	Этилендиаминтетраацетато	ЭДТА	6

Примечание. Электронные пары указывают донорные атомы.

рассмотрения природы химической связи в комплексных соединениях). Например, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ имеет два донорных атома О, а этилендиамин — два донорных атома N. Это примеры бидентатных лигандов. Бидентатный лиганд может занимать в комплексе два координационных места. Диэтилен-триамин содержит три донорных атома N и является тридентатным лигандом. Анион четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты — этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) имеет два донорных атома N и четыре донорных атома О, являясь гексадентатным лигандом.

Дентатность (координационная емкость) лиганда — это число координационных мест, которое может занимать данный лиганд. Дентатность лиганда определяется числом донорных атомов, входящих в его состав. Лиганды, содержащие два или более донорных атомов, объединяют под названием полидентатные лиганды (табл. 13.2).

Многие комплексные соединения, содержащие полидентатные лиганды, являются хелатами. На рис. 13.2, а и б видно, что бидентатные лиганды связываются с комплексообразователем сразу в двух точках, захватывают его подобно клешням рака, откуда и происходит название хелатов — клешневидные комплексы, *chéle* — по-гречески клешня. Характерной особенностью хелатных соединений является образование циклических группировок атомов (хелатных циклов), включающих атом металла. Хелатообразующие лиганды или уже имеют, или приобретают в процессе образования комплексного соединения удобную для координации геометрическую форму — конформацию. Например, оксалат-ион (рис. 13.2, а) сохраняет присущую ему плоскую геометрию и занимает своими донорными атомами О две позиции на осях *x* и *y* в октаэдрической координационной сфере катиона M^{n+} . При этом образуется один пятичленный хелатный цикл.

Несколько сложнее происходит координация этилендиамина

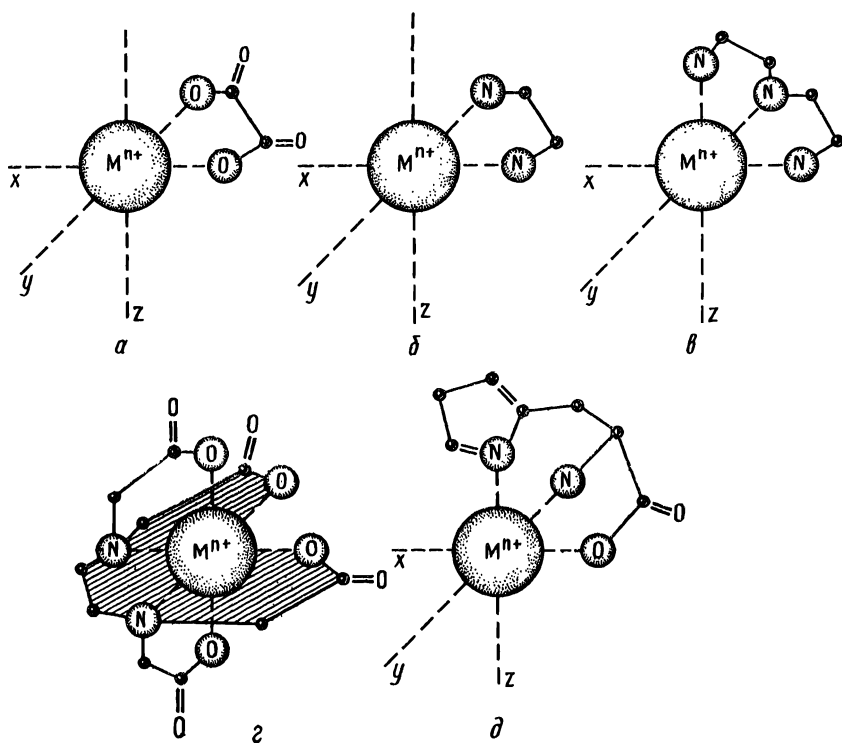


Рис. 13.2. Октаэдрические конфигурации комплексов с оксалат-анионом (а), этилендиамином (б), диэтилентриамином (в), этилендиаминтетраацетат-анионом (г) и анионом аминокислоты гистидина (д):

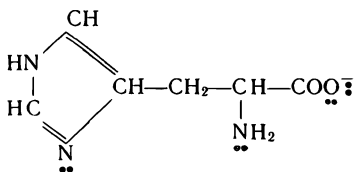
октаэдрические координационные сферы показаны тремя пунктирными осями координат; атомы углерода хелатирующих лигандов обозначены точками, а атомы водорода для простоты опущены

(en) и диэтилентриамина ($dien$) (рис. 13.2, б, в). Эти лиганды имеют свободное осевое вращение вокруг связей $C-C$. При координации они принимают необходимые для нее конформации и также образуют пятичленные циклы: en — один, а $dien$ — два.

Еще более сложную конформационную перестройку при координации претерпевает этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА), который в свободном состоянии имеет близкую к плоской развернутую конформацию, изображенную в табл. 13.2. При образовании комплекса он обертывается вокруг катиона M^{n+} (рис. 13.2, г). Свернутая конформация позволяет образовать шесть связей и октаэдрическую координационную сферу. При этом ЭДТА образует с катионом M^{n+} пять пятичленных хелатных циклов.

Способность к образованию сложных хелатных комплексов присуща не только специально разработанным лигандам типа $dien$ или ЭДТА. Напротив, природные хелатообразующие лиган-

ды очень многочисленны. Например, анион аминокислоты гистидина имеет два донорных атома N и один O:



Он образует с многими двухзарядными катионами октаэдрические координационные сферы. Простой фрагмент этой структуры показан на рис. 13.2, д.

Еще более сложны, чем хелатообразующие, макроциклические лиганды. В макроциклических комплексах донорные атомы располагаются внутри большого почти плоского кольца-цикла, в центре которого находится ион-комплексобразователь. Один из простых макроциклических комплексов — комплекс Ni^{2+} с тетраэтилентетраамином (рис. 13.3, а). Его дальний аналог — плоский комплекс магния — хлорофилл имеет гораздо более сложную структуру (рис. 13.3, б). Синтетические макроциклические полиэфирные лиганды — краун-эфиры (рис. 13.3, в) обладают необычным свойством образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов.

И хелатообразующие и макроциклические лиганды важны тем, что их комплексные соединения обладают высокой устойчивостью в водных растворах.

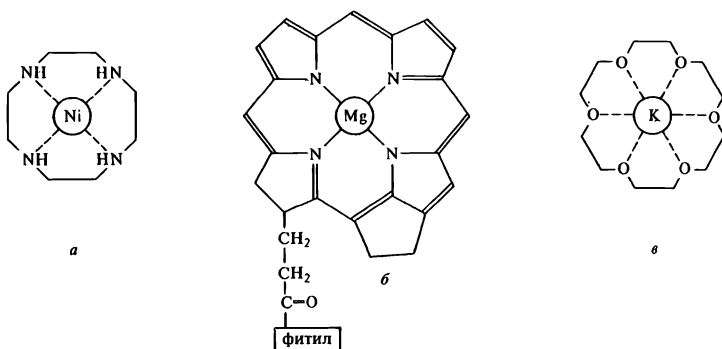
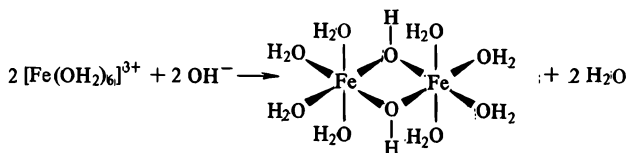


Рис. 13.3. Схематические формулы макроциклического комплекса, образованного циклическим тетраэтилентетраамином с катионом Ni^{2+} (а); макроциклического комплекса Mg^{2+} с плоским порфирированным каркасом хлорофилла (б); комплекса циклического полиэфира 18-краун-6 с катионом K^+ (в)

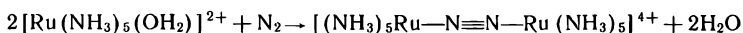
13.4. Многоядерные комплексы

До сих пор рассматривались координационные сферы с единственным центральным атомом. Но многие лиганды обладают способностью входить одновременно в координационные сферы двух центральных атомов. Простейший пример такого комплекса — продукт соединения двух аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



Этот двухъядерный комплекс представляет собой сочетание двух октаэдров. Оба катиона Fe^{3+} сохраняют в нем октаэдрические сферы, которые связаны мостиковыми гидроксильными группами. Нетрудно представить, что соединение двухъядерного комплекса с одноядерным даст трехъядерный комплекс. Слияние многоядерных комплексов приводит к образованию осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таков механизм образования всех студенистых нерастворимых гидроксидов.

Роль мостиков, соединяющих координационные сферы многоядерных комплексов, могут играть самые различные молекулы и атомы. Например, молекула азота при обычных температурах и давлении способна в водных растворах образовывать двухъядерный комплекс:



В ферредоксинах, цитохромах, нитрогеназах существуют многоядерные соединения, в которых атомы железа или атомы железа и молибдена связаны через атомы серы.

13.5. Комплексные соединения в водных растворах

13.5.1. Частные и общие константы устойчивости и нестойкости

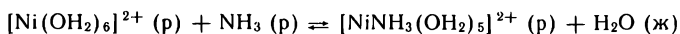
При растворении кристаллического комплексного соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, а координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются водой. Этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов (см. раздел 13.1).

Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью. Лиганды его координационной сферы могут замещаться молекулами воды, которая также является лигандом. Точно так же при взаимодействии аквакомплекса с другими лигандами в растворе может происходить постепенное замещение молекул воды координационной сферы аквакомплекса на эти лиганды.

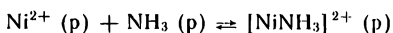
Рассмотрим равновесие обмена лигандов на примере реакции,

происходящей при пропускании газообразного аммиака через водный раствор соли никеля. В водном растворе катион Ni^{2+} существует в виде комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Взаимодействие этого аквакомплекса с аммиаком происходит в шесть ступеней, каждая из которых представляет собой обратимую реакцию и характеризуется собственной константой равновесия. Константы равновесия каждой из ступеней образования комплексного соединения называются частными константами устойчивости.

На первой ступени место одной молекулы воды в координационной сфере занимает молекула аммиака:



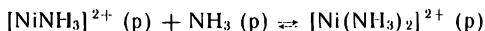
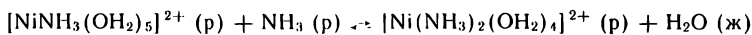
Обычно для простоты записи формулы молекул воды в уравнениях подобных реакций опускают:



и частная константа устойчивости для первой ступени записывается так:

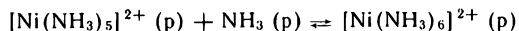
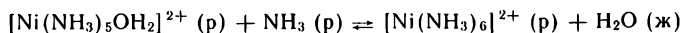
$$K_{1 \text{ уст}} = \frac{[\text{NiNH}_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{NH}_3]}.$$

Запишем уравнения реакций и выражение частной константы устойчивости для второй ступени замещения молекул воды аммиаком в аквакомплексе никеля:



$$K_{2 \text{ уст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{NiNH}_3]^{2+} [\text{NH}_3]}.$$

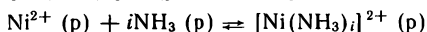
Третья, четвертая и пятая ступени описываются аналогичными уравнениями, поэтому перейдем сразу к последней, шестой ступени:



$$K_{6 \text{ уст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+} [\text{NH}_3]}.$$

Каждая из частных констант устойчивости является мерой для сравнения прочности комплекса с числом лигандов NH_3 , равным i , с комплексом, имеющим $i-1$ лигандов NH_3 .

Если же сравнивать комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_i(\text{OH}_2)_{6-i}]^{2+}$ с аквакомплексом, то мерой прочности его будет общая константа устойчивости $\beta_{i \text{ уст}}$, отвечающая реакции:



$$\beta_{i \text{ уст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_i]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{NH}_3]^i}.$$

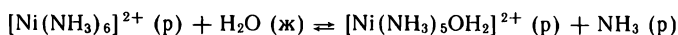
Величины $\beta_{i \text{ уст}}$ и $K_{i \text{ уст}}$ взаимосвязаны:

$$\beta_{i \text{ уст}} = K_{1 \text{ уст}} K_{2 \text{ уст}} \dots K_{i \text{ уст}}.$$

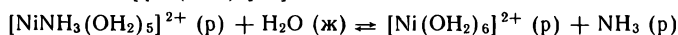
Например:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}[\text{NH}_3]} \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]} = K_{1 \text{ уст}} K_{2 \text{ уст}}.$$

Последовательность реакций комплексообразования обратна последовательности реакций так называемой диссоциации комплексов, которые в действительности являются реакциями замещения лигандов координационной сферы молекулами воды:



$$K_{6 \text{ нест}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}[\text{NH}_3]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$$



$$K_{1 \text{ нест}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}}.$$

Реакциям «диссоциации» отвечают частные константы нестойкости $K_{i \text{ нест}}$. Произведение частных констант нестойкости дает общую константу нестойкости $\beta_{i \text{ нест}}$:

$$\beta_{i \text{ нест}} = K_{1 \text{ нест}} K_{2 \text{ нест}} \dots K_{i \text{ нест}}.$$

Константы устойчивости и нестойкости — это взаимно обратные величины:

$$K_{i \text{ уст}} = 1/K_{i \text{ нест}},$$

$$\beta_{i \text{ уст}} = 1/\beta_{i \text{ нест}}.$$

Для иллюстрации связей между $K_{\text{уст}}$, $K_{\text{нест}}$, $\beta_{\text{уст}}$ и $\beta_{\text{нест}}$ приводится таблица этих величин для аммиачных комплексов никеля (табл. 13.3).

Как видно из табл. 13.3, частные константы устойчивости ступеней не очень велики. Это значит, что лиганд NH_3 замещает в координационной сфере лиганд H_2O не очень эффективно. На рис. 13.4 показано, какую долю от общего содержания никеля

Таблица 13.3. Частные и общие константы устойчивости и нестойкости комплексов катиона Ni^{2+} с аммиаком

<i>i</i>	Комплекс	$K_{i \text{ уст}}$	$\beta_{i \text{ уст}}$	$K_{i \text{ нест}}$	$\beta_{i \text{ нест}}$
1	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_5]^{2+} (\text{p})$	$6,17 \cdot 10^2$	$6,17 \cdot 10^2$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
2	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{2+} (\text{p})$	$1,74 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$
3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]^{2+} (\text{p})$	$5,38 \cdot 10$	$5,78 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+} (\text{p})$	$1,55 \cdot 10$	$8,93 \cdot 10^7$	$6,47 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
5	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+} (\text{p})$	5,59	$5,00 \cdot 10^8$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} (\text{p})$	1,08	$5,38 \cdot 10^8$	0,93	$1,86 \cdot 10^{-9}$

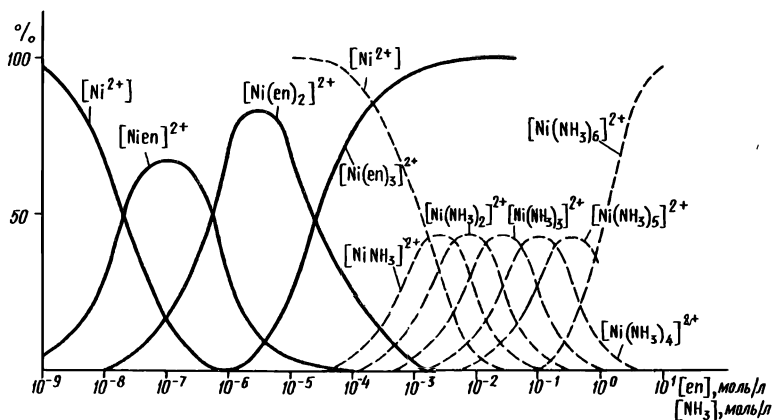


Рис. 13.4. Содержание комплексов катиона Ni^{2+} с различным числом молекул этилендиамина (en) (сплошные линии) и различным числом молекул NH_3 (пунктирные линии) в координационной сфере (в %) как функция концентрации свободных лигандов

в растворе имеет каждая из 7 катионных комплексных форм: Ni^{2+} , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Видно, что эти доли сильно зависят от равновесной концентрации свободного лиганда NH_3 . Каждый из пяти частично замещенных комплексов имеет максимум при определенной концентрации NH_3 . Для широкой области концентраций от 10^{-4} до 1 моль/л характерно сосуществование комплексов с различным числом молекул NH_3 в координационной сфере. Комплексы $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ имеют доли около 100 % соответственно ниже концентрации $[\text{NH}_3] = 10^{-5}$ моль/л и выше $[\text{NH}_3] = 10$ моль/л.

13.5.2. Причины изменений констант устойчивости и нестойкости

Зависимость констант устойчивости и нестойкости от температуры. Как и любая химическая реакция, комплексообразование в растворах сопровождается уменьшением $\Delta G_{\text{реакции}}$, а ΔG имеет энтальпийный и энтропийный вклады:

$$-RT \ln K_{\text{уст}} = \Delta G_{\text{компл}} = \Delta H_{\text{компл}} - T\Delta S_{\text{компл}}$$

Вклады ΔH и $-T\Delta S$ обычно соизмеримы и невелики, так как реакции комплексообразования в водных растворах — это реакции обмена лигандов (табл. 13.4). Устойчивость комплексов в растворах слабо зависит от температуры.

Соотношения между последовательными константами устойчивости. Из табл. 13.3 и 13.4 видно, что при ступенчатом замещении воды одним и тем же лигандом, например в рядах $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$,

Таблица 13.4. Термодинамические характеристики некоторых реакций комплексообразования при 298 К (25 °С)

Реакция комплексообразования	$\lg \beta_{\text{уст}}$ (298 К)	$\lg \beta_{\text{уст}}$ (323 К)	ΔH_{298}° , кДж	$-T\Delta S_{298}^\circ$, кДж ($T=$ $=298 \text{ К}$)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5,03	4,83	—33,5	+4,6
$\text{Ni}^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni(en)}]^{2+}$	7,48	7,25	—37,7	—5,0
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,95	7,08	—66,9	+21,3
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni(en)}_2]^{2+}$	13,78	13,33	—76,1	—2,6
$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,74	8,13	—102,9	+53,0
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni(en)}_3]^{2+}$	18,18	17,51	—113,8	+10,0
$\text{Li}^+ + \text{ЭДТА} \rightleftharpoons [\text{LiЭДТА}]^{3-}$	2,79	2,79	+0,4	—16,2
$\text{Mg}^{2+} + \text{ЭДТА} \rightleftharpoons [\text{MgЭДТА}]^{2-}$	8,69	8,76	+12,97	—62,6
$\text{Ni}^{2+} + \text{ЭДТА} \rightleftharpoons [\text{NiЭДТА}]^{2-}$	18,45	18,45	—31,8	—73,5
$\text{Ni}^{2+} + \text{тетраэтилентетра-амин} \rightleftharpoons [\text{Niтетраэтилентетра-амин}]^{2+}$	22,18	21,41	—130,0	+2,5

наблюдается монотонное увеличение общих констант устойчивости, замедляющееся с увеличением числа лигандов, заместивших воду в координационной сфере центрального иона. Нарушение этого общего правила рассматривают обычно как признак перестройки геометрии координационной сферы центрального иона.

Хелатный и макроциклический эффекты. Из табл. 13.4 видно, что бидентатный лиганд этилендиамин (en), входя в координационную сферу катиона Ni^{2+} , образует гораздо более прочные комплексы, чем аммиак NH_3 . Повышенная устойчивость комплексных соединений с полидентатными лигандами называется хелатным эффектом. Разность $\lg \beta_{\text{уст}}$ при равном числе замещенных мест в координационной сфере есть мера хелатного эффекта.

Наибольший вклад в хелатный эффект вносит энтропийный фактор, так как вероятность отрыва от комплексообразователя монодентатного лиганда намного выше по сравнению с вероятностью отрыва полидентатного лиганда. Например, если одна из аминогрупп этилендиамина оторвется от комплексообразователя, то вторая аминогруппа, связанная с комплексообразователем, будет препятствовать выходу молекулы $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$ из состава комплекса. Вероятность одновременного отрыва обеих аминогрупп мала.

Максимальная устойчивость проявляется в хелатах с пятичленными циклами. Хелатный эффект усиливается в комплексах с полидентатными лигандами, образующими несколько циклов с одним комплексообразователем. Один из самых сильных хелатообразующих лигандов — этилендиаминтетраацетат, который может образовать пять пятичленных циклов (см. рис. 13.2, г). Даже катионы Li^+ и Mg^{2+} дают с ЭДТА довольно прочные комплексы (см. табл. 13.4).

Повышенная устойчивость комплексных соединений с макроциклическими лигандами называется **макроциклическим эффектом**. Мерой этого эффекта для комплекса [Нитетраэтилентетраамин]²⁺ служит разность $\lg \beta_{уст}$ этого комплекса и комплекса $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, так как молекула тетраэтилентетрамина содержит четыре донорных атома N и занимает четыре координационных места у центрального иона-комплексобразователя. Эта разность $\lg \beta_{уст}([Ni(NH_3)_4]^{2+}) - \lg \beta_{уст}([Ni(en)_3]^{2+}) = 22,18 - 7,95 = 14,23$. Таким образом, комплекс с макроциклическим лигандом в 10^{14} раз прочнее комплекса с аммиаком.

Хелатный и макроциклический эффекты дают возможность получать чрезвычайно прочные комплексные соединения. Рис. 13.4 наглядно показывает, насколько эффективнее хелатообразователь этилендиамин как лиганд по сравнению с NH_3 . Если равновесная концентрация свободного этилендиамина составляет всего 10^{-3} моль/л, то 95 % никеля связаны в комплекс $[Ni(en)_3]^{2+}$, а при такой же концентрации свободного аммиака более половины общего содержания никеля в растворе присутствует в виде аквакомплекса. Для полного же связывания в комплекс катиона Ni^{2+} тетраэтилентетраамином достаточна равновесная концентрация этого макроциклического лиганда 10^{-19} моль/л.

Влияние заряда иона-комплексобразователя. Заряд — не единственная характеристика, определяющая способность катиона образовывать комплексы в водных растворах. Важны кроме заряда радиус и электронная конфигурация валентных оболочек. Но эти факторы, которые будут рассмотрены в теории координационной связи, меньше влияют на константы устойчивости, чем заряд иона, определяющее влияние которого показано ниже:

Центральный ион	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺
Ионный радиус (пм)	102	100	104	100
$\lg K_1 [MF]$	—	1,04	3,56	7,65
$\lg K_1 [MOH]$	—	1,46	3,90	10,11
$\lg \beta [M \text{ Цитрат}^*]$	0,70	4,68	8,37	13,0
$\lg \beta [MЭДТА]$	1,79	10,59	15,5	25,3

13.6. Теория координационной связи

Комплексные соединения очень многочисленны и разнообразны по строению своих координационных сфер, а значит, и по своим химическим и физическим свойствам. Теория координационной связи должна давать ответы на следующие вопросы:

1. Чем определяются координационные числа и геометрические характеристики координационных сфер?

2. Чем определяются энергия и полярность координационных химических связей?

* Цитрат — анион трехосновной лимонной кислоты $HOOC(CH_2COOH)_2COOH$.

3. Как заряд и электронное строение центральных ионов связаны с термодинамической устойчивостью комплексов в водных растворах?

4. Какие факторы определяют способность координационных сфер к быстрому или медленному обмену лигандов?

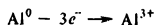
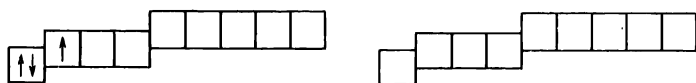
5. Чем обусловлена окрашенность многих комплексных соединений?

6. Чем объясняется наличие у комплексов одних и тех же металлов различных магнитных свойств?

Первые два вопроса приложимы к любому химическому соединению, а не только к комплексным соединениям. Ответы на них даются общей теорией химической связи, в частности теорией молекулярных орбиталей, которая в теории комплексных соединений называется теорией поля лигандов. Из-за большой сложности эти вопросы выходят за рамки данного учебника. Вместе с тем все вопросы, кроме второго, имеют качественные ответы в рамках наглядных представлений теории кристаллического поля и метода валентных связей.

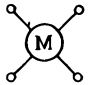
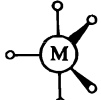
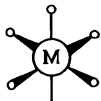
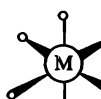
Метод валентных связей. Согласно методу валентных связей координационные связи между комплексообразователем и лигандом образуются по донорно-акцепторному механизму, а геометрическая форма координационной сферы определяется типом гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя. Приложение метода валентных связей к объяснению возникновения и структуры комплексных соединений рассмотрим на примере координационной сферы $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Ион-комплексообразователь Al^{3+} образуется в результате отщепления от атома алюминия двух $3s$ - и одного $3p$ -электрона. В результате в катионе Al^{3+} имеются незаполненные орбитали на $3s$ -, $3p$ и $3d$ -подуровнях и он может играть роль акцептора электронных пар:



Молекулы воды имеют несвязывающие электронные пары (см. рис. 11.12) и могут играть роль доноров электронных пар. Атом кислорода, содержащий несвязывающие электронные пары, называют донорным атомом. При взаимодействии катиона Al^{3+} с молекулами воды происходит гибридизация одной $3s$ -, трех $3p$ - и двух $3d$ -орбиталей. В результате гибридизации в катионе Al^{3+} появляется шесть равных по энергии и одинаковых по форме sp^3d^2 -гибридных орбиталей, которые перекрываются с орбиталями шести молекул-лигандов. В результате обобществления электронных пар молекул воды образуются шесть σ -связей $\text{Al}-\text{O}$. Координационная сфера $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ имеет форму октаэдра (см. рис. 13.1), которая обусловлена взаимной ориентацией в пространстве шести sp^3d^2 -гибридных орбиталей, заня-

Таблица 13.6. Координационные числа, конфигурации координационных сфер и соответствующие им типы гибридизации

Координационное число	Конфигурация координационной сферы. М — атом или ион-комплексобразователь	Типы гибридизации	Примеры
2	Линейная 	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Плоская треугольная 	sp^2, sd^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Тетраэдрическая 	sp^3, sd^3	$[\text{FeCl}_4]^-$
4	Плоская квадратная 	sp^2d	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	Тригональная бипирамидальная 	sp^3d	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	Правильная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6	Искаженная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{CuЭДТА}]^{2-}$

тых шестью электронными парами донорно-акцепторных связей $\text{Al}-\text{O}$.

Распространяя теорию валентных связей на другие конфигурации координационных сфер, можно получить удовлетворительное соответствие геометрий координационных сфер и типов гибридизации, которые могут проявлять p - и d -металлы при образовании донорно-акцепторных σ -связей (табл. 13.6).

Теория валентных связей не объясняет существование искаженных октаэдрических сфер. Этой теории присущи и другие недостатки, а именно, она не отвечает на вопросы, поставленные в начале данного раздела, начиная со второго.

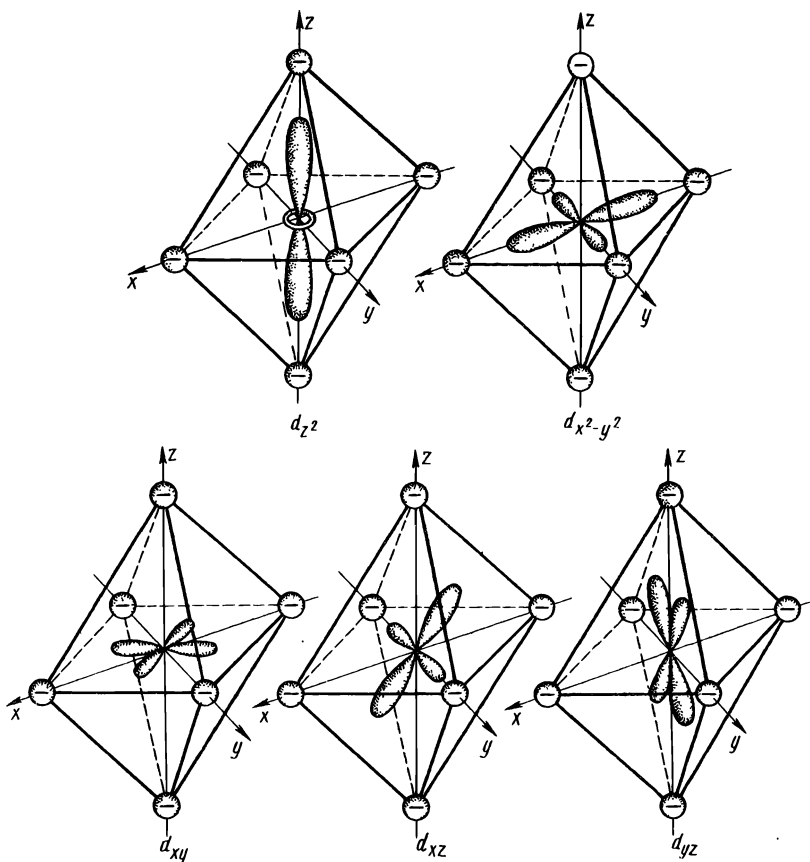


Рис. 13.5. Орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} в октаэдрическом поле лигандов

Теория кристаллического поля. С точки зрения метода валентных связей координационные связи имеют ковалентную природу. Теория кристаллического поля исходит из противоположного предположения о чисто ионной природе связи между комплексообразователем и лигандами.

Рассмотрим для конкретности характер электростатического воздействия лигандов на электроны d -орбиталей в самой распространенной октаэдрической координационной сфере. Как видно из рис. 13.5, электроны орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены прямо к лигандам и должны сильнее отталкиваться от электронных пар лигандов, чем электроны орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} слабее отталкиваются лигандами, так как они расположены в пространстве между лигандами. В целом появление лигандов вызывает увеличение энергии d -подуровня с E_1 до E_2 из-за отталкивания между лигандами и d -электронами центрального катиона и одновременно вызывает расщепление

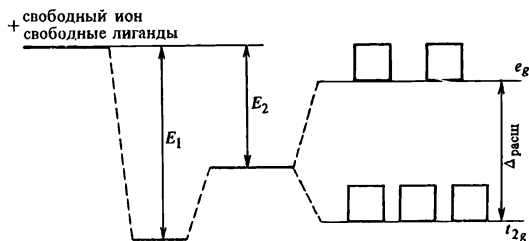


Рис. 13.6. Энергетическая диаграмма взаимодействия центрального иона с лигандами, лигандов с d -электронами и расщепления d -подуровня:

E_1 — энергия притяжения лигандов к центральному иону без учета взаимодействия с d -электронами; E_2 — энергия притяжения лигандов с учетом их взаимодействия с d -электронами

d -подуровня на два подуровня: e_g -подуровень с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и t_{2g} -подуровень с тремя более выгодными энергетически d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями (рис. 13.6).

Между подуровнями e_g и t_{2g} в результате расщепления возникает разность энергий $\Delta_{\text{расщ}}$, называемая энергией расщепления. Это понятие чрезвычайно важно для понимания свойств комплексов d -элементов. Величина энергии расщепления $\Delta_{\text{расщ}}$ колеблется в значительных пределах и определяется зарядом и другими характеристиками центрального иона и природой лиганда. Порядок уменьшения $\Delta_{\text{расщ}}$ в зависимости от природы лиганда образует спектрохимический ряд лигандов:

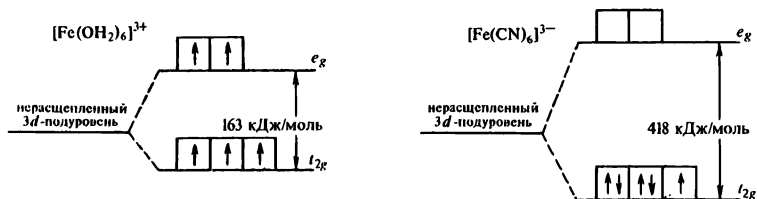
до в: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{Этилендиамин (en)} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{RCOO}^- > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Величины $\Delta_{\text{расщ}}$ у катионов $3d$ -металлов колеблются от 420 кДж/моль для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до 30 кДж/моль для $[\text{CoI}_4]^{2-}$. Они приблизительно пропорциональны энергиям связей центральный ион — лиганд и проявляются во многих свойствах комплексов, в том числе — в спектрах. Важнейшим проявлением $\Delta_{\text{расщ}}$ является энергетическая стабилизация комплексов, их термодинамическое упрочнение. Оно определяется положением лиганда в спектрохимическом ряду, числом электронов на d -подуровне у иона-комплексобразователя и энергией спаривания электронов P , т. е. энергией их взаимного отталкивания, если два электрона оказываются на одной орбитали (см. гл. 9, правило Хунда).

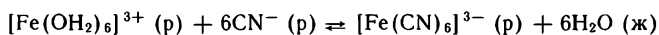
Энергия стабилизации в теории кристаллического поля зависит от числовых значений P и $\Delta_{\text{расщ}}$. Если $P < \Delta_{\text{расщ}}$, то нижний t_{2g} -подуровень становится энергетически выгодным, и орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} заполняются d -электронами полностью. Если же $P > \Delta_{\text{расщ}}$, то действует правило Хунда и нижний t_{2g} -подуровень заполняется сначала тремя электронами и только шестой, седь-

мой и восьмой электроны попадают на него после заполнения четвертым и пятым электронами e_g -подуровня.

Эта картина наглядно проявляется у катиона Fe^{3+} , имеющего пять электронов на d -подуровне (d^5 -конфигурацию). У этого катиона энергия спаривания электронов P равна ~ 360 кДж/моль, а $\Delta_{\text{расщ}}$ для $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ составляет соответственно 163 и 418 кДж/моль. Поэтому t_{2g} - и e_g -подуровни в $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ заполняются по правилу Хунда, а в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — в соответствии с общим принципом минимума энергии:



Как видно из приведенных электронно-структурных схем, комплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ имеет высокий спин, обусловленный пятью неспаренными электронами, а спин комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — низкий, так как у него неспарен единственный электрон. Если учесть, что верхний e_g -подуровень в октаэдрических комплексах лежит выше нерасщепленного 3d-подуровня на $\sim 0,6\Delta_{\text{расщ}}$, а нижний t_{2g} — ниже на $\sim 0,4\Delta_{\text{расщ}}$, то оказывается, что в аквакомплексе $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ энергия стабилизации равна нулю, так как сумма $2 \cdot 0,6\Delta - 3 \cdot 0,4\Delta_{\text{расщ}} = 0$. Напротив, у гексацианоферрата (III) энергия стабилизации весьма велика. С учетом выигрыша от попадания пяти электронов на подуровень t_{2g} и потерь в результате образования двух электронных пар она равна $5 \cdot 0,4 \cdot 418 - 2 \cdot 360 = 836 - 720 = 116$ кДж/моль. Эта энергия вносит значительный вклад в константу устойчивости $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:



$$\beta_{6 \text{ уст}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^6} = 1,26 \cdot 10^{-37};$$

$$\Delta G_{298} = -210,6 \text{ кДж.}$$

Сравним теперь $\Delta_{\text{расщ}}$ рассматриваемых комплексов, чтобы объяснить цвет кристаллических солей и водных растворов. Если вещество поглощает какую-то часть видимого света, то остальная часть отраженного или пропущенного спектра образует так называемый дополнительный цвет, создающий окраску вещества в кристаллическом состоянии или в растворе. На рис. 13.7 показано, как связаны поглощаемые и дополнительные цвета.

У аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ числовому значению $\Delta_{\text{расщ}} = 163$ кДж/моль соответствует граница видимого красного излучения, поэтому водные растворы солей Fe^{3+} практически бесцветны. Гексацианоферрат (III) имеет $\Delta_{\text{расщ}} = 418$ кДж/моль, что соответствует поглощению в сине-фиолетовой части спектра

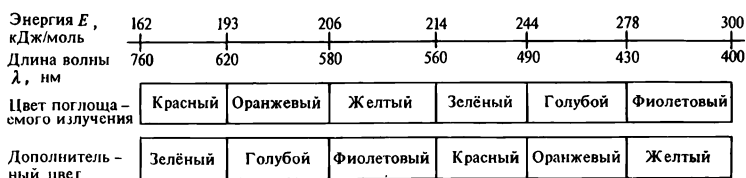


Рис. 13.7. Диаграмма соотношений между цветом поглощаемой части спектра, цветом отраженной части спектра (дополнительным цветом), длинами волн и энергией 1 моль квантов-света

и отражению в желто-оранжевый. Растворы, содержащие гексацианоферрат (III)-ионы окрашены в желтый цвет с оранжевым оттенком.

Наконец, из теории кристаллического поля вытекают кинетические следствия. Значения $\Delta_{\text{расщ}}$ катиона $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ невелики, что отражает не очень большую энергию связи $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}_2$. У $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ энергия расщепления гораздо больше, что свидетельствует о том, что энергия связи $\text{Fe}^{3+}-\text{CN}$ больше и, следовательно, для отщепления CN^- нужна большая энергия активации. Из экспериментальных же данных известно, что молекулы H_2O в координационной сфере $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ имеют среднее время жизни около 10^{-2} с, а комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ чрезвычайно медленно отщепляет лиганды CN^- . Соответственно комплексы типа $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, способные к быстрому обмену лигандов, называют лабильными, т. е. «изменчивыми», «подвижными», а комплексы типа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — инертными, т. е. «бездельными».

Теорию кристаллического поля продуктивно используют для объяснения энергий стабилизации, магнитных свойств, окраски комплексов и скорости обмена лигандов. При этом исходят из экспериментальных данных о строении координационных сфер и их энергетике, почти не предсказывая их. Иными словами, первые два вопроса, поставленные в начале этого раздела, оставляют без ответов. Наиболее полное объяснение строения и свойств комплексных соединений дает теория поля лигандов.

13.7. Значение комплексных соединений в биологии и сельском хозяйстве

Строение и свойства комплексов, которые обеспечивают работоспособность биоактивных соединений, изучаются новым направлением химии — бионеорганической химией. За последние два-три десятилетия исследовано очень много ферментов, соединений типа хлорофилла и гемоглобина, различных комплексов, осуществляющих в клетке перенос электронов, протонов, фосфатных и других групп. Установлено, что при очень небольших содержаниях лабильные соединения металлов исключительно важны для жизнедеятельности клетки, растительных и

животных организмов, в частности для передачи наследственной информации и деятельности нервной системы.

Одновременно развивается направление, ставящее своей целью изучение роли комплексов в минеральном питании растений. Доказано, что фиксация атмосферного азота, ассимиляция растениями углекислого газа, усвоение микроэлементов происходят с участием комплексобразования.

Каждый из этих вопросов сложен и требует еще многочисленных и длительных исследований. В учебнике будут коротко рассмотрены наиболее важные процессы образования биологически активных комплексов при изучении химии элементов.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ является кишечным инсектицидом для борьбы с грызущими насекомыми. Укажите в составе этого комплексного соединения внутреннюю координационную сферу, ион-комплексобразователь, лиганды, ионы внешней сферы. Каково координационное число комплексобразователя в этом соединении? Вычислите заряд внутренней координационной сферы. Назовите это комплексное соединение по номенклатуре ИЮПАК. Выполните те же задания по отношению к следующим комплексным соединениям: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

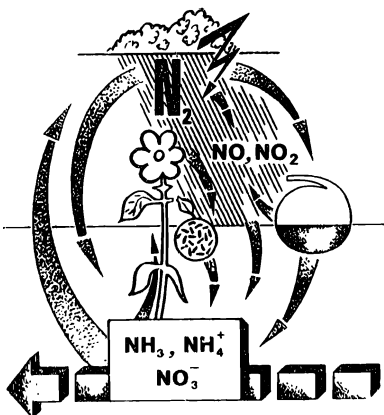
2. Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$, $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{ox})_2]$, $\text{Na}_2[\text{PbЭДТА}]$. Определите в них заряды ионов-комплексобразователей и их координационные числа.

3. Напишите уравнения реакций для третьей, четвертой и пятой ступеней замещения молекул воды молекулами аммиака в составе аквакомплекса никеля и обратных им реакций «диссоциации» аммиачных комплексов. Составьте выражения соответствующих констант устойчивости и нестойкости.

4. Пользуясь рис. 13.4, определите, в виде какого комплекса находится в растворе большая часть никеля при следующих концентрациях аммиака: 10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-2} моль/л.

5. Пользуясь табл. 13.6, определите конфигурации координационных сфер и типы гибридизации комплексобразователей в следующих комплексных соединениях: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Na}_3[\text{CuCl}_5]$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}[\text{CuCl}_2]$.

6. На основании метода валентных связей объясните, почему молекула NH_3 может быть лигандом, а катион NH_4^+ — нет.



Глава 14 Водород

Водород — важнейший биогенный элемент, его физические и химические свойства уникальны. Особую роль в формировании климата Земли, в разрушении первичных минералов и возникновении вторичных, в миграции биогенных элементов, в обмене веществ у растений и животных играет самое распространенное соединение водорода — вода. Поэтому водороду и его соединениям посвящена отдельная глава.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Своеобразие строения атома водорода, физических и химических свойств этого элемента.

Бинарные соединения водорода с электроотрицательными элементами, их поведение в водных растворах. Гидратация протона.

Ковалентные гидриды элементов IIIA-IVA-подгрупп, их основные физические и химические свойства.

Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, их солеобразный характер. Гидрид-ион как восстановитель и лиганд.

Водородная связь, ее значение в природе.

Вода, геометрия и свойства ее молекулы. Структура льда и жидкой воды.

Химические свойства воды. Вода как растворитель и лиганд.

Значение водорода как наиболее распространенного элемента Вселенной.

Водородсодержащие органические соединения как основные компоненты живого вещества. Роль воды как средообразующего вещества клетки. Вода в сельском хозяйстве. Экологические аспекты водопользования.

14.1. Основные свойства водорода

Водород в природе. Водород является самым распространенным элементом Вселенной. Масса многих космических объектов (газовых облаков, звезд, в том числе Солнца) больше чем наполовину состоит из водорода.

Распространенность же водорода на Земле, включая атмосфе-

ру, гидросферу и литосферу, составляет только 0,88% (по массе). Но атомная масса водорода очень мала, и это кажущееся небольшим содержанием означает, что из каждых 100 атомов на Земле 17 являются атомами водорода. Большая часть водорода в обычных условиях находится в виде соединений: это свободная вода, кристаллизационная вода минералов, метан и углеводороды нефти, разнообразные гидроксиды, образующие многие минералы, органические вещества биомассы растений и животных, органическое вещество почвы.

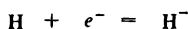
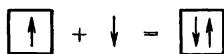
Своеобразие химических свойств водорода. В основном, невозбужденном, состоянии электронная конфигурация атома водорода изображается электронно-структурной формулой:



1s

Ядром атома водорода является элементарная частица — протон, а электронная оболочка образована одним единственным электроном. Между ядром и валентным электроном нет ослабляющих их взаимодействия (экранирующих) электронных оболочек. Радиус атома Н невелик и равен 37 пм, поэтому для отрыва электрона от атома водорода нужна значительная затрата энергии. Потенциал ионизации водорода равен 1310 кДж/моль. Он намного больше первых потенциалов ионизации атомов щелочных металлов (для лития 529 кДж/моль) и близок к первым потенциалам ионизации атомов галогенов (для фтора 1682 кДж/моль, для хлора 1255 кДж/моль).

Для достройки наружного электронного слоя до конфигурации $1s^2$ атому Н не хватает одного электрона. При присоединении этого электрона образуется отрицательно заряженный гидрид-ион H^- :



Выделяющаяся при этом энергия сродства к электрону не слишком велика. Она равняется 67,4 кДж/моль.

Таким образом, потенциал ионизации атома Н велик, а сродство к электрону мало. Поэтому электроотрицательность водорода имеет значение 2,1, среднее между электроотрицательностями галогенов и щелочных металлов (см. табл. 10.2). Сочетание этих свойств атома водорода порождает особенности его связей и химического поведения его соединений.

Положительно заряженный катион водорода H^+ , образующийся в результате потери атомом водорода единственного электрона, представляет собой не что иное, как элементарную частицу — протон. Малые размеры протона и его сильное электростатическое поле является причиной того, что катион H^+ очень активно взаимодействует с электронными облаками окружающих его атомов.

Поэтому в веществе катион H^+ в свободном виде не существует, он всегда связан с другими атомами или молекулами.

Для водорода наиболее характерными должны быть ковалентные соединения с обобществленной электронной парой и σ -связью. Преимущественно ковалентные σ -связи водород образует со всеми p -элементами, в том числе с важнейшими биогенными элементами. Эти связи характеризуются значительной прочностью и заметной полярностью, которая может быть различной по значению и даже знаку в зависимости от электроотрицательности элемента, образующего связь с водородом:

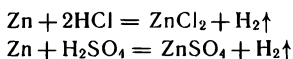
Связь	H—H	C—H	N—H	O—H	F—H	Si—H	P—H	S—H	Cl—H
Энергия связи, кДж/моль . . .	436	413	391	463	563	323	322	339	432
Заряд атома H .	0	+0,065	+0,27	+0,33	+0,42	—0,01	+0,05	+0,10	+0,18

В целом можно сказать, что водород образует связи следующих типов: почти неполярные ковалентные (Si—H, C—H, P—H), полярные с положительным зарядом атома водорода (F—H, O—H, N—H), ионные с участием аниона H^- , водородные связи, мостиковые трехцентровые связи (например, в B_2H_6 , см. рис. 11.19).

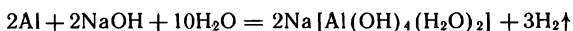
14.2. Молекулярный водород

Молекулярный водород H_2 ввиду малой молекулярной массы — самый легкий, самый подвижный и самый теплопроводный из газов. Вследствие полной насыщенности связи H—H взаимодействие между молекулами H_2 осуществляется только за счет слабых дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса. По этой причине водород имеет очень низкие температуры кипения: $-253^\circ C$ (20 K) и плавления $-259^\circ C$ (14 K).

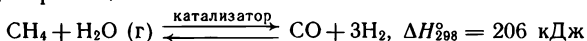
В лабораторных условиях молекулярный водород чаще всего получают растворением металлического цинка в соляной или разбавленной серной кислоте:



Иногда для этого используют реакцию алюминия с гидроксидом натрия или другими сильными основаниями:



В промышленности водород в больших количествах получают из природного газа, состоящего в основном из метана. При взаимодействии CH_4 с водяным паром при высокой температуре ($1100^\circ C$) идет реакция:



Необходимую для протекания этой реакции теплоту можно получить в результате сгорания части метана, если добавлять в реакционную смесь кислород или воздух:

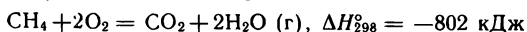
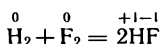


Таблица 14.1. Водородные соединения элементов А-подгрупп и их значения $\Delta G_{f, 298}^\circ$ (кДж/моль)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
LiH —68,5	(BeH ₂) _n +115,7	B ₂ H ₆ +87	CH ₄ —50,8	NH ₃ —16,7	H ₂ O —237,2	HF —272,8
NaH —38,0	(MgH ₂) _n —36,7	(AlH ₃) _n +46,4	SiH ₄ +57,2	PH ₃ +13,4	H ₂ S —33,8	HCl —94,8
КН —34,0	CaH ₂ —149,8	(GaH ₃) _n 0	GeH ₄ +113,2	AsH ₃ +68,9	H ₂ Se +19,7	HBr —51,2
RbH —33,9	SrH ₂ —141,2	(InH ₃) _n 0	SnH ₄ +188	SbH ₃ +147,6	H ₂ Te +85,2	HI +1,8
CsH —30,5	BaH ₂ —130		PbH ₄ 0	BiH ₃ 0		
Ионные гидриды		Высокомолекулярные гидриды		Молекулярные соединения		

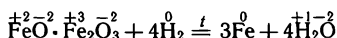
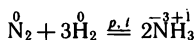
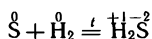
Чистый водород получают электролизом водного раствора гидроксида калия.

Молекула водорода является довольно прочной (энергия связи Н—Н—436 кДж/моль). Этим объясняется небольшая реакционная способность молекулярного водорода. При обычных условиях он взаимодействует только с фтором:



Реакции с другими простыми веществами происходят либо при повышенных температурах, либо в присутствии катализаторов, либо при активировании реакционной смеси излучением или другими способами. Термодинамическая возможность синтеза водородных соединений определяется значениями свободных энергий образования $\Delta G_{f, 298}^\circ$ этих соединений (табл. 14.1).

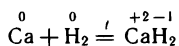
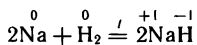
Молекулярный водород может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Свойства восстановителя проявляются, например, в реакциях с неметаллами и оксидами:



В образующихся в результате этих реакций соединениях водород имеет степень окисления +1. Однако следует помнить, что все эти соединения ковалентные и эффективный заряд водорода в них намного меньше единицы.

Окислительные свойства проявляются только в реакциях с

электроположительными металлами, в результате которых образуются ионные гидриды:



14.3. Бинарные соединения*

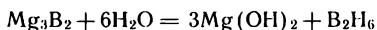
Типы соединений водорода. Водородные соединения элементов А-подгрупп периодической системы можно классифицировать следующим образом:

1) твердые солеобразные ионные гидриды с гидрид-ионом H^- — это водородные соединения щелочных и щелочно-земельных металлов;

2) газообразные и жидкие молекулярные соединения с ковалентными связями — это водородные соединения элементов IVA—VIIA-подгрупп, а также бора;

3) высокомолекулярные гидриды, занимающие по свойствам и типу химической связи промежуточное положение между ионными и ковалентными гидридами.

Как видно из табл. 14.1, свободные энергии образования ΔG_f° ,₂₉₈ отрицательны только у гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов и у водородных соединений наиболее электроотрицательных элементов. Все эти соединения могут быть синтезированы непосредственно из простых веществ. Соединения, формулы которых выделены жирным шрифтом, синтезируют с помощью реакций обмена, например:



Водородные соединения с отрицательными ΔG_f° ,₂₉₈ не обладают высокой термической устойчивостью. Гидриды щелочных металлов разлагаются при нагревании выше температур плавления ($>800^\circ\text{C}$), а наиболее устойчивый из гидридов щелочно-земельных металлов CaH_2 — уже при 500°C . Самые термически устойчивые водородные соединения электроотрицательных элементов — это HF , H_2O , HCl , так как именно связи $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{Cl}$ являются наиболее прочными. Но с ростом температуры значения ΔS всех реакций образования гидридов становятся отрицательными и в соответствии с формулой

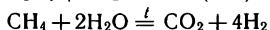
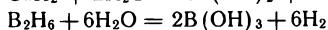
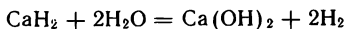
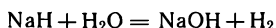
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

энтропийный вклад вызывает увеличение ΔG_f всех соединений водорода. Для воды диссоциация на H_2 и O_2 достигнет долей процента при 1700°C . Все остальные бинарные соединения водорода разлагаются при гораздо более низких температурах.

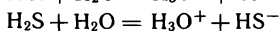
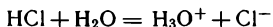
* Соединения, состоящие из атомов двух элементов, вне зависимости от числа каждого из них называются бинарными.

Можно выделить следующие общие химические свойства бинарных соединений водорода:

1. Все соединения водорода с элементами I—IV А-подгрупп взаимодействуют с водой. При этом выделяется газообразный водород:

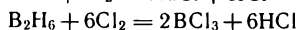
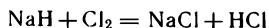


2. Соединения водорода с элементами VIA—VIIA-подгрупп диссоциируют в воде с образованием катиона оксония:

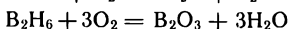
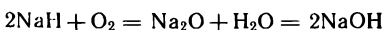


Раствор аммиака в воде проявляет свойства слабого основания. Соединения водорода с остальными элементами VA-подгруппы не реагируют с водой.

3. Все бинарные соединения водорода с элементами IA—VIA-подгрупп реагируют также с галогенами:

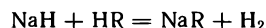


и кислородом (за исключением воды):



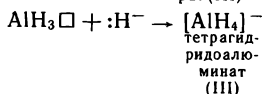
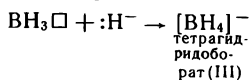
Солеобразные и полимерные твердые гидриды. Водород более электроотрицателен, чем щелочные и щелочно-земельные металлы (см. табл. 10.2), поэтому при взаимодействии щелочных металлов Ca, Sr и Ba с H_2 образуются твердые солеобразные гидриды с ионными кристаллическими решетками. Атом H в них приобретает электрон и превращается в гидрид-ион H^- , подобный галогенид-ионам. Он имеет радиус 208 пм, близкий к $r_{\text{F}^-} = 206$ пм.

Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов — бесцветные кристаллические вещества, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к любым соединениям, способным отщеплять протон



где R = OH, SH, F, Cl и т. д. Это очень сильные восстановители, так как второй электрон в H^- удерживается слабо.

Как и анионы галогенов, гидрид-ион, обладая неподеленной электронной парой, присоединяется к молекулам, имеющим вакантные орбитали, и образует комплексные анионы:



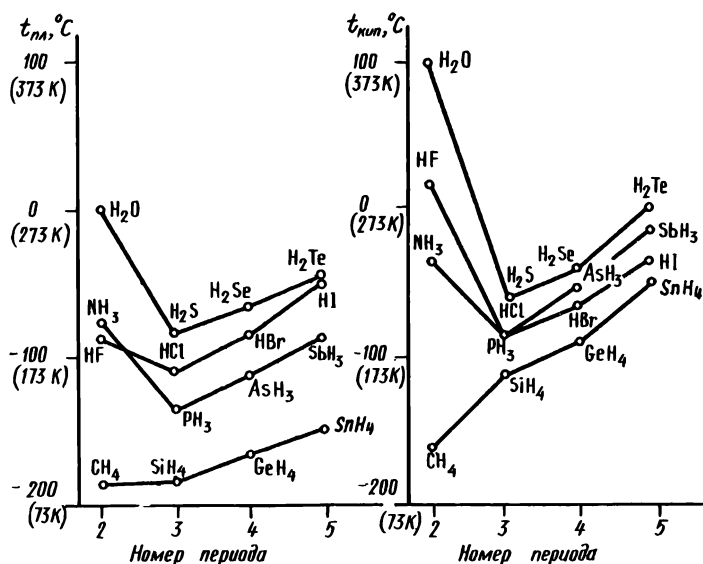


Рис. 14.1. Температуры плавления и кипения бинарных соединений элементов IV—VIIA-подгруппы с водородом

Высокомолекулярные гидриды $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{MgH}_2)_n$, $(\text{AlH}_3)_n$, $(\text{GaH}_3)_n$ и $(\text{InH}_3)_n$ рассматриваются в гл. 16 и 17.

Ковалентные молекулярные соединения водорода. В результате образования соединений с водородом в атомах элементов IV—VIIA-подгруппы происходит достройка наружных электронных слоев до устойчивой конфигурации s^2p^6 . В молекулах B_2H_6 , CH_4 , SiH_4 , GeH_4 и SnH_4 связывающие орбитали центральных атомов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Этот же тип гибридизации проявляется в молекулах NH_3 и H_2O . Орбитали атомов элементов V—VIIA-подгрупп, относящихся к третьему и последующим периодам, в молекулах водородных соединений не гибридизованы (см. гл. 10).

Среди ковалентных молекулярных соединений водорода три вещества — NH_3 , H_2O и HF — обнаруживают резкие отклонения от монотонных зависимостей (рис. 14.1). NH_3 , H_2O и HF имеют гораздо более высокие температуры кипения и плавления, чем их аналоги, у них более широкие температурные интервалы существования жидкого состояния, более высокие теплоты испарения и плавления. NH_3 , H_2O и HF отличаются от своих аналогов тем, что они образованы самыми электроотрицательными элементами и обладают соответственно одной, двумя и тремя неподеленными электронными парами. Изучение этих и других особенностей NH_3 , H_2O и HF привело к выводу, что в твердом кристаллическом и жидком состояниях молекулы этих веществ связаны друг с другом водородными связями.

14.4. Водородная связь

Водородная связь — особый вид связи, свойственный только водороду. Эта связь является дополнительной, второй связью, которую водород способен образовывать с наиболее электроотрицательными элементами, прежде всего — фтором, кислородом, азотом.

Природа водородной связи преимущественно электростатическая. Из-за того, что в связях F—H, O—H, N—H водород соединен с наиболее электроотрицательными атомами, электронное облако единственного валентного электрона атома H смещено в сторону атомов F, O, N. В результате с противоположной стороны плотность этого облака сильно падает, протон почти обнажается. Но протон очень мал и создает на этой противоположной от связи стороне электростатическое поле, которое притягивает несвязывающие электронные пары атомов F, O, N соседних молекул. Это и является причиной образования водородной связи.

Энергия водородной связи составляет обычно 10...40 кДж/моль, ее длина в два-три раза превышает длины σ -связей O—H и N—H. Водородная связь обозначается тремя точками За счет этой связи образуются одно-, двух- и трехмерные структуры. Примером одномерной структуры являются цепи HF (рис. 14.2). Примером двухмерных, плоских структур служит борная кислота (рис. 14.3), трехмерных структур — лед (рис. 14.4).

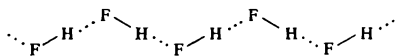


Рис. 14.2. Структура полимера $(\text{HF})_n$ с водородными связями

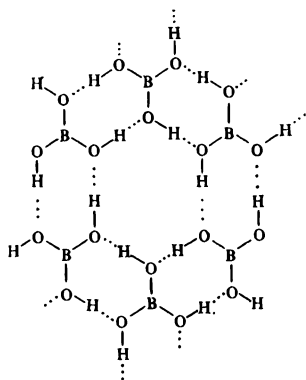


Рис. 14.3. Структура борной кислоты

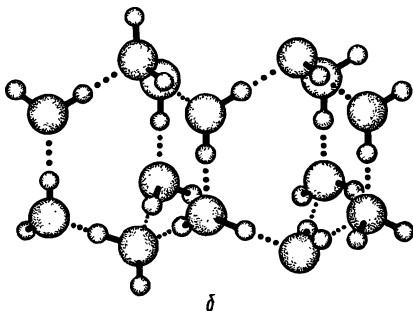
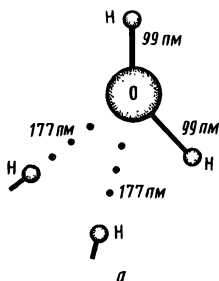


Рис. 14.4. Структура льда:

а — тетраэдрическое окружение атома О молекулы воды во льде; б — молекулярная структура льда

14.5. Вода и кислоты

Молекула воды. Молекула воды имеет симметричную нелинейную структуру. Два ядра водорода и одно ядро кислорода образуют равнобедренный треугольник, размеры которого приведены на рис. 14.5. Электронная плотность валентных электронов в молекуле воды распределена неравномерно: связывающие электронные пары смещены к атому кислорода вследствие того, что он более электроотрицателен, чем атомы водорода. Кроме того, кислород имеет еще две неподеленные электронные пары (см. рис. 11.12). В результате атом кислорода имеет отрицательный заряд $-0,66$ элементарного заряда, атомы водорода — положительный заряд $+0,33$ каждый, а молекула воды в целом представляет собой диполь. Ее электрический момент равен $5,52 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Это один из самых больших электрических дипольных моментов молекул с небольшим числом атомов (см. табл. 11.1). Эти особенности строения молекулы H_2O имеют очень важные следствия:

1) большой электрический дипольный момент молекулы воды является причиной возникновения диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий в водных растворах;

2) молекула воды образует водородные связи с электроотрицательными атомами других молекул, в том числе других молекул воды;

3) неподеленные электронные пары позволяют молекуле H_2O образовывать комплексные соединения по донорно-акцепторному механизму с катионами металлов.

Два первых следствия являются причиной того, что вода имеет высокие температуры кипения и плавления. Отсюда же широкий температурный интервал существования жидкого состояния воды ($0 \dots 100^\circ\text{C}$) и большие числовые значения ΔH испарения ($40,7$ кДж/моль) и ΔH плавления ($6,0$ кДж/моль). В результате вода является растворителем, способным растворять огромное число неорганических и биологических веществ.

Лед. Молекулы воды располагаются в структуре льда таким образом, что каждый из атомов кислорода находится в окружении четырех атомов водорода (см. рис. 14.4). Два атома водорода в молекуле соединены с атомом кислорода обычными ковалентными связями $\text{O}-\text{H}$. Еще с двумя атомами водорода, принадлежащими двум соседним молекулам воды, каждый атом кислорода соединен водородными связями.

Таким образом, каждый из атомов кислорода в кристаллической решетке льда оказывается связанным с четырьмя атомами кислорода соседних молекул H_2O с помощью четырех водородных связей. Эти четыре атома кислорода соседних молекул располагаются в вершинах тетраэдра, в центре кото-

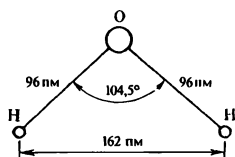


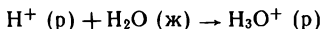
Рис. 14.5. Геометрические размеры молекулы воды

рого находится атом кислорода центральной молекулы H_2O . Такая структура напоминает алмаз.

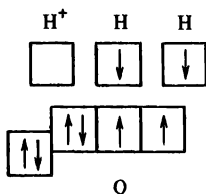
Жидкая вода. Изображенная на рис. 14.4 структура льда является довольно рыхлой, часто ее называют ажурной. Она не обеспечивает максимально плотной упаковки молекул воды. Поэтому плотность льда равна $0,92 \text{ г/см}^3$. Между молекулами воды, находящимися в узлах кристаллической решетки, существуют полости, размеры которых превышают размеры молекул воды. При таянии льда часть водородных связей разрушается, и молекулы воды могут располагаться плотнее, чем в кристаллах льда. Поэтому плотность жидкой воды ($1,0 \text{ г/см}^3$) больше, чем плотность льда.

Таяние льда и повышение температуры до $20...25^\circ\text{C}$ приводят к тому, что каждая молекула H_2O в жидкой воде обладает уже не четырьмя водородными связями; в среднем на каждую молекулу в этих условиях приходится 3,4 водородной связи. При увеличении температуры до 100°C среднее число водородных связей уменьшается до 3,0, но даже после испарения в парах воды часть связей между молекулами воды сохраняется. Среднее время существования каждой водородной связи в жидкой воде очень мало и составляет менее 10^{-9} с. Молекулы H_2O , проникая в полости ажурной структуры микрофрагментов льда, быстро встраиваются в структуру, а другие молекулы эту структуру покидают. В результате этого равновесного процесса обмена при температуре выше 0°C вода приобретает подвижность, т. е. малую вязкость, становится текучей, жидкой, в полном смысле слова водой.

Катион оксония. При диссоциации кислот в воде образуется катион оксония:



Образование этого катиона можно объяснить так: протон, имея вакантную $1s$ -орбиталь, является весьма активным акцептором и соединяется с молекулой воды, имеющей несвязывающие электронные пары, с помощью донорно-акцепторной связи:



Катион H_3O^+ имеет форму тригональной пирамиды подобно молекуле аммиака NH_3 . Однако угол между связями HOH в катионе H_3O^+ больше, чем угол HNN в молекуле аммиака ($\angle\text{HOH} = 115^\circ$, $\angle\text{HNN} = 107^\circ$).

Энергия гидратации протона велика и равна сумме энергии образования катиона оксония и энергии последующей его гидратации. Полная энтальпия гидратации свободного протона состав-

ляет 1108,8 кДж/моль, а катиона оксония — 460,2 кДж/моль. Большой выигрыш в энергии в результате образования гидратированного катиона оксония обуславливает кислотные свойства многих водородсодержащих соединений.

Вода как растворитель. Уникальные свойства воды как растворителя определяются малыми размерами, полярностью ее молекул и наличием у них двух неподеленных электронных пар. Диполи молекул воды активно взаимодействуют с ионами, находящимися в кристаллических решетках ионных кристаллов и с полярными молекулами, образующими молекулярные кристаллы. В тех случаях, когда энергия гидратации ионов или полярных молекул превышает энергии кристаллических решеток, происходит растворение кристаллических веществ в воде (см. гл. 7).

Большая диэлектрическая проницаемость воды обуславливает существенное ослабление сил электростатического взаимодействия ионов и полярных молекул в растворе, способствует их разобщению, тем самым достигается большая растворимость многих веществ в воде.

Со многими ионами молекулы воды взаимодействуют специфически. Кроме сил обычного для полярных растворителей ион-дипольного взаимодействия имеют место донорно-акцепторные взаимодействия за счет неподеленных электронных пар воды и водородные связи. В результате гидратные оболочки многих катионов представляют собой аквакомплексы, а с некоторыми анионами гидратирующие молекулы воды соединены водородными связями.

Вода растворяет и неполярные вещества, например O_2 , N_2 , CH_4 и т. п. Но слабость дисперсионных сил взаимодействия таких молекул с молекулами воды приводит к малой растворимости этих веществ.

14.6. Значение водорода и воды в природе и сельском хозяйстве

Термоядерный источник энергии. Реакция термоядерного синтеза — соединения четырех ядер водорода в ядро гелия, происходящая в глубине Солнца, является неисчерпаемым и единственным источником энергии для большинства природных процессов. Энергия Солнца согревает Землю, движет воздушные массы атмосферы и водные массы рек, океанов и морей, обеспечивает процесс фотосинтеза в зеленых растениях и в конечном счете является главным условием существования жизни.

Глобальные роли воды. Вода покрывает 71% земной поверхности, ее общая масса в гидросфере составляет 10^{18} т. Гидросфера радикально отличает нашу планету от других планет солнечной системы.

Вода — один из важнейших факторов климатообразования. Большая теплота испарения (конденсации) и большая теплоемкость воды делают океаны, моря, озера и крупные водохранили-

ща аккумуляторами теплоты в теплые периоды и источниками теплоты в холодные. Мировой океан, таким образом, уменьшает сезонные разности температур и смягчает климат Земли в целом. Сглаживание сезонных температур проявляется также в приморских районах, микроклимат существует даже вблизи малых водоемов.

Вода имеет очень активный глобальный круговорот: за год только на сушу выпадает $1,25 \cdot 10^{14}$ т осадков в виде дождей и снега. Три четверти этой воды ($9 \cdot 10^{13}$ т) испаряется, одна четверть ($3 \cdot 10^{13}$ т) воды в год образует речной сток в моря и океаны. Потоки воды переносят огромные массы неорганических и органических веществ. Атмосферные осадки, особенно обильные сезонные осадки и паводки, уносят продукты эрозии почв, удобрения, органические вещества почвы. Грунтовые и подземные воды переносят большие количества растворимых солей и при благоприятных условиях образуют большие скопления в виде осадков карбонатов, соленых озер и т. п. С атмосферными осадками на сушу выпадают минеральные соли и пыль, перенесенные ветрами с огромных расстояний.

Вода — один из главных факторов метаморфизма, изменения минеральных и почвенных покровов земли. Вода, которая содержит катионы H_3O^+ , образующиеся при диссоциации угольной и других кислот, участвует в превращении первичных изверженных пород литосферы во вторичные, в частности в глинистые, почвообразующие.

Вода и водород в биосфере и сельском хозяйстве. Биосфера — огромный резервуар химически связанного водорода. Водород входит в состав всех биологически активных веществ: белков, жиров, углеводов. Способность к образованию водородной связи обуславливает такие важные свойства живой материи, как структура белков и полисахаридов, активность ферментов, природа генетического кода, сокращение мышц, вкусовые ощущения.

Биосфера — самый активный химический фактор на поверхности Земли. Эта роль принадлежит ей, в частности, благодаря исключительной реакционной способности водородсодержащих биологически активных соединений в воде. Вода, являясь внутриклеточной средой, обеспечивает быстрое протекание биохимических реакций в растворах.

Недостаток или избыток воды во многом определяют условия существования естественных и сельскохозяйственных биоценозов. Регионы с обильными и скудными выпаданиями атмосферных осадков различаются климатическими условиями для пастбищного скотоводства, возделывания сельскохозяйственных культур. Поэтому большую роль играют работы по орошению засушливых земель и осушению избыточно увлажненных земель.

Особое значение для сельского хозяйства имеют источники пресной воды, пригодной для земледелия и животноводства. Ресурсы пресной воды практически во всех регионах нашей страны

являются ограниченными. Правильное землепользование предполагает оптимальное обеспечение водой не только сельскохозяйственных угодий, но и лесов, заболоченных мест, ручьев, рек.

С индустриализацией сельскохозяйственного производства в этой отрасли народного хозяйства возникает проблема сточных вод. Решение ее возможно только при комплексном и рациональном использовании всех продуктов сельскохозяйственного производства.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие химические свойства водорода позволяют относить его к IА- и к VIIА-подгруппам периодической системы?

2. Пользуясь представлениями методов валентных связей и молекулярных орбиталей, объясните, почему молекула водорода состоит из двух атомов, а не из трех.

3. Какие физические и химические свойства воды делают возможным существование рыб и водорослей?

4. Вычислите pH растворов хлороводородной и уксусной кислот концентрации которых равны 0,1 моль/л.

Глава 15

Элементы IА-подгруппы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций

Натрий и калий являются биогенными макроэлементами. Очень важны их роли в регуляции метаболизма живой клетки, в процессах образования почв и почвенных растворов как питательной среды растений.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Способность щелочных металлов к образованию металлической связи. Химические свойства щелочных металлов. Щелочные металлы как восстановители. Их способность образовывать бинарные соединения путем синтеза из простых веществ; термодинамика этих реакций.

Катионы щелочных металлов как важнейшая химическая форма их существования в природе, свойства этих катионов. Катионы щелочных металлов в соединениях с ионными решетками: в бинарных соединениях и солях. Реакции бинарных соединений с водой.

Гидратированные катионы щелочных металлов. Высокая растворимость солей щелочных металлов в воде. Кристаллогидраты.

Малая склонность катионов Na^+ и K^+ к комплексообразованию. Комплексы этих катионов с биомолекулами. Катиониты и ионный обмен натрия, калия и других однозарядных катионов почвенного раствора.

Регулятивные роли катионов натрия и калия в живой клетке. Калий как необходимый элемент цитоплазмы, натрий как элемент межклеточных растворов.

Натрий и калий как компоненты почвы и почвенных растворов. Калий как элемент питания растений. Калийные удобрения. Круговороты натрия и калия в природе.

15.1. Общие свойства натрия, калия и других элементов IA-подгруппы

Элементы IA-подгруппы — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr — выделяются большим сходством физических и химических свойств. Эти элементы объединяют под общим названием щелочные металлы, так как их гидроксиды являются хорошо растворимыми сильными основаниями — щелочами.

Содержание любого элемента в земной коре до глубины 16 км имеет специальное наименование кларк. Кларк выражают в процентах от общей массы земной коры, которая составляет $(2,2...2,4) \cdot 10^{19}$ т. Натрий и калий входят в число самых распространенных элементов. Литий, рубидий и цезий имеют малые кларки. Франций же является радиоактивным, самопроизвольно распадающимся элементом и имеет ничтожный кларк. Распространенность щелочных металлов приведена ниже:

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Кларк, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	—

Вследствие высокой химической активности щелочные металлы в свободном состоянии в природе не встречаются. Благодаря сходству химических свойств все щелочные металлы имеют аналогичные формы существования в литосфере и гидросфере.

В литосфере и в почвах наиболее распространенными минералами, содержащими калий и натрий, являются алюмосиликаты, в первую очередь полевые шпаты и слюды. Однако для производства минеральных удобрений используются водорастворимые калиевые минералы: карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, лангбейнит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а в качестве сырья для химической промышленности — водорастворимые минералы: галит (каменная соль) NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Литий, рубидий и цезий редко образуют собственные минералы и главным образом сопровождают натрий и калий, входя в виде примесей в состав натриевых и калиевых минералов.

В почвенных растворах, в грунтовых водах, водах рек, морей и океанов щелочные металлы находятся в виде гидратированных катионов. В растительных и животных организмах ионы щелочных металлов присутствуют также в основном в гидратированном состоянии.

Атомы всех щелочных металлов, как и атом водорода, имеют на валентной орбитали единственный электрон (табл. 15.1), который эффективно экранируется от зарядов их ядер электронами внутренних оболочек, которые имеют конфигурации благородных газов. Поэтому первые потенциалы ионизации I_1 атомов щелочных металлов в 2,5...3 раза меньше, чем у атома водорода, а энергии сроства к электрону E у них почти такие же небольшие.

Таблица 15.1. Характеристики свойств элементов IА-подгруппы

Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Конфигурации валентных подуровней	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
Потенциалы ионизации I ₁ , кДж/моль	520	496	418	402	377
Электроотрицательность	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Ионный радиус катиона M ⁺ , пм	90	116	152	166	181
Металлический радиус, пм	156	186	233	243	262
Тип кристаллической решетки металла	Кубическая объемно-центри- рованная				
Температура плавления, °С	186	97,5	62,3	38,5	28,5
Температура кипения, °С	1336	880	760	700	670
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87

Следствием малых I_1 и E являются низкие электроотрицательности щелочных металлов, которые поэтому часто называют электроположительными. Другое следствие эффективного экранирования валентных электронов — большие атомные радиусы s^1 -металлов. Их однозарядные катионы также имеют большие радиусы.

Вторые потенциалы ионизации у атомов — s^1 -металлов очень велики и отщепления второго электрона никогда не происходит, так как такие затраты энергии не могут быть компенсированы образованием химических связей. Однозарядные катионы щелочных металлов поэтому являются очень устойчивыми.

15.2. Металлическое состояние и бинарные соединения

Элементы IА-подгруппы являются типичными металлами, им присущи все специфические признаки металлов: высокие электрическая проводимость и теплопроводность, характерный блеск чистой поверхности, пластичность.

Поскольку все щелочные металлы образуют одинаковую кристаллическую структуру, закономерности изменения физических свойств этих элементов внутри подгруппы можно объяснить, основываясь на различиях размеров атомов и масс ядер. В IА-подгруппе при движении сверху вниз (от Li к Cs) увеличиваются размеры атомов и межъядерные расстояния в кристаллических решетках. Так как химическая связь большей длины является менее прочной, по мере роста межъядерного расстояния уменьшается прочность кристаллических решеток. Это уменьшение прочности металлической связи находит выражение в снижении температур плавления и кипения (см. табл. 15.1).

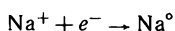
В этом же направлении (от Li к Cs) уменьшается и твердость щелочных металлов. Самым твердым из них является литий, хотя он и мягче талька — первого минерала шкалы твердости. Наименьшую твердость имеет цезий, напоминающий по своей консистенции воск.

Получение щелочных металлов представляет определенные

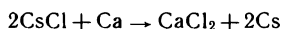
Т а б л и ц а 15.2. Бинарные соединения лития, натрия, калия и их значения $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ (кДж/моль)

			LiH —68
Li ₂ C ₂ —56	Li ₃ N —155	Li ₂ O —562	LiF —588
Li ₆ Si ₂ <0	Li ₃ P —273	Li ₂ S —339	LiCl —384
			NaH —38
Na ₂ C ₂ —18	— —	Na ₂ O —379	NaF —547
NaSi <0	Na ₃ P —92	Na ₂ S —355	NaCl —384
			KH —34
K ₂ C ₂ ≈0	— —	K ₂ O —322	KF —539
KSi 0	K ₃ P 0	K ₂ S —404	KCl —408

трудности. Из-за высокой химической активности щелочные металлы нельзя получать восстановлением оксидом углерода (II) подобно железу или электролизом водного раствора соли подобно никелю. Натрий, калий и отчасти литий получают электролизом расплавов солей или гидроксидов. При этом на катоде происходит реакция восстановления:



Остальные щелочные металлы получают при нагревании их солей с сильными восстановителями в вакууме. Например, получение цезия часто осуществляют по следующей схеме:

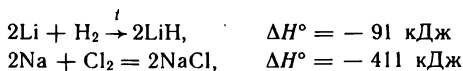


Для длительного хранения щелочных металлов применяют герметичную упаковку. В лаборатории натрий и калий хранят в керосине.

С элементами IIА-, IIIА-подгрупп и между собой щелочные металлы образуют сплавы, а с галогенами и водородом — только простейшие ионные бинарные соединения (табл. 15.2). С кислородом щелочные металлы образуют кроме простых оксидов пероксиды и надпероксиды, с углеродом — ацетилянды типа Na₂C₂, с серой — сульфиды и полисульфиды, с фосфором — фосфиды, с кремнием — силициды разнообразного состава.

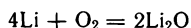
Из значений $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$, приведенных в табл. 15.2, видно, что боль-

шинство простейших бинарных соединений можно получить синтезом из простых веществ. Очень простым реакциям отвечают синтезы гидридов и галогенидов:

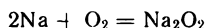


И гидриды и галогениды, несмотря на большие различия $\Delta G_{f, 298}^\circ$, устойчивы при нагревании до температур плавления и выше.

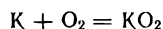
При сжигании на воздухе только литий образует оксид:



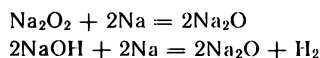
При сгорании при атмосферном давлении натрия превращается в пероксид натрия:



а калий, рубидий и цезий образуют, кроме того, надпероксиды:

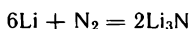


Получение же оксида натрия осуществляется нагреванием пероксида или гидроксида натрия с металлическим натрием:



При нагревании щелочных металлов с серой образуются сульфиды M_2S и полисульфиды M_2S_n (максимальные значения n составляют 2 для лития, 5 для натрия и 6 для остальных щелочных металлов).

С молекулярным азотом при нормальных условиях взаимодействует только литий с образованием нитрида лития:

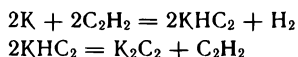


Нитриды остальных щелочных металлов неизвестны:

С углеродом непосредственно взаимодействует тоже только литий, образуя ацетилид:



Карбиды остальных щелочных металлов можно получить при действии ацетилена на свободные металлы:

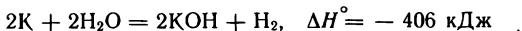


При нагревании литий соединяется также с кремнием, образуя силицид:



Все щелочные металлы энергично реагируют с водой при комнатной температуре; в результате реакций образуются газо-

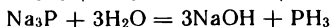
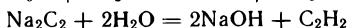
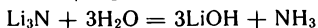
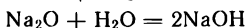
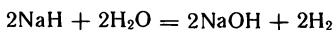
образный водород и гидроксид соответствующего металла:



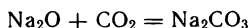
Реакции с водой сильно экзотермичны. Интенсивность взаимодействия с водой увеличивается при движении по подгруппе от лития к цезию. Литий реагирует с водой без плавления, натрий, плавится и плавает на ее поверхности, а калий мгновенно воспламеняется.

Во всех приведенных в данном разделе реакциях *щелочные металлы проявляют свойства сильных восстановителей.*

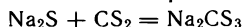
Химическое поведение бинарных соединений определяется двумя факторами: 1) основные изменения происходят не с катионами щелочных металлов, а с анионами, природа которых и определяет продукты реакций; 2) катионы же щелочных металлов либо переходят из одной ионной решетки в другую, либо переходят из ионной решетки в раствор и гидратируются. Взаимодействие с водой хорошо иллюстрирует сказанное:



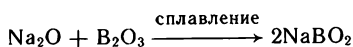
При взаимодействии твердых бинарных соединений с оксидами, сульфидами, галогенидами образуются соли:



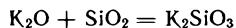
карбонат
натрия



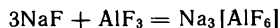
тиокарбонат
натрия



метабо-
рат натрия



метасиликат
калия



гексафтороалю-
минат (III)
натрия

15.3. Кристаллические соли и их растворы.

Комплексные соединения

Гидратированные катионы. Важнейшей формой существования щелочных металлов в природе являются гидратированные катионы. Именно в виде гидратированных ионов щелочные металлы присутствуют в гидросфере и биосфере и участвуют в большом количестве химических реакций.

Таблица 15.3. Характеристики гидратированных катионов щелочных металлов

Свойства	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Ионный радиус, пм	90	116	152	166	181
Число молекул воды, находящихся в контакте с катионом	4; 6	6	6; 8	8	8
Радиус гидратированного катиона, пм	340	276	232	228	228
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке катиона, с	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	—587	—473	—389	—364	—340
$\Delta G_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	—548	—447	—371	—348	—329

Катионы щелочных металлов изоэлектронны с атомами благородных газов. Их полностью завершенные внешние электронные оболочки создают плотное электронное облако, которое слабо поляризуется внешним электрическим полем. Эта особенность электронного строения катионов элементов IА-подгруппы позволяет рассматривать их при образовании химических связей в виде идеальных сфер — шаров.

Заряд катионов щелочных металлов мал (+1), а размеры велики: в каждом периоде самый крупный катион — это катион щелочного металла. Вследствие этого ион-дипольное взаимодействие катионов щелочных металлов с полярными молекулами воды не приводит к образованию прочных первичных гидратных оболочек. Ближайшее окружение катионов Li⁺, Na⁺, K⁺ состоит из различного числа молекул воды, находящихся в непосредственном контакте с катионом. Это число зависит и от размеров катиона и от активности свободной воды в растворе.

Размеры гидратной оболочки характеризуются радиусом гидратированного катиона. Он уменьшается от Li⁺ к Cs⁺, т. е. самый маленький катион Li⁺ имеет самую крупную гидратную оболочку и самые большие энтальпию и свободную энергию гидратации (табл. 15.3).

Гидратные молекулы воды слабо удерживаются катионами щелочных металлов. Абсолютное значение ΔH , приходящееся на ион-дипольное взаимодействие с одной молекулой воды, мало и составляет у самого маленького катиона Li⁺ ~ 147 кДж/моль. Поэтому молекулы воды гидратных оболочек катионов щелочных металлов очень быстро меняются местами со свободными молекулами воды из объема раствора. Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке составляет миллиардные доли секунды (см. табл. 15.3) и уменьшается с ростом радиуса негидратированного катиона (рис. 15.1).

При увеличении концентрации раствора уменьшается число молекул воды, находящихся в контакте с катионом: в насыщенном растворе КОН (14,08 моль/л) на каждый катион K⁺ приходится ~ 3 молекулы воды, а в насыщенном растворе NaOH

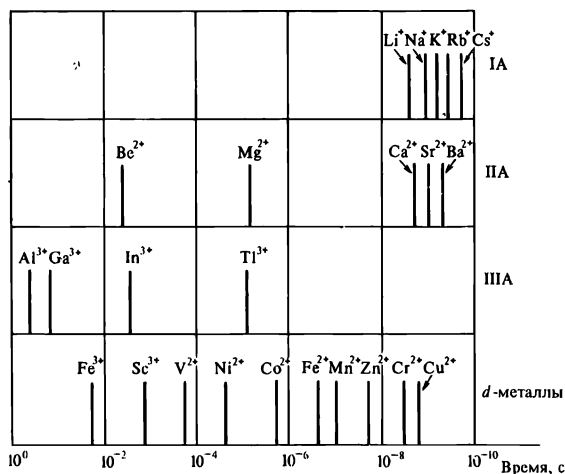


Рис. 15.1. Среднее время жизни молекул воды в координационной сфере катионов

(19,31 моль/л) на каждый катион Na^+ приходится ~ 2 молекулы воды.

Таким образом, гидратированные катионы щелочных металлов — лабильные (неустойчивые) аквакомплексы с ион-дипольной природой взаимодействия и переменным составом гидратных оболочек.

Малая прочность гидратных оболочек приводит к тому, что при кристаллизации из растворов катионы щелочных металлов могут терять гидратные молекулы воды. Склонность к образованию кристаллогидратов уменьшается от Li^+ к Cs^+ , что обусловлено уменьшением энергии ион-дипольного взаимодействия с молекулами воды по мере роста радиуса катиона.

Практически важными кристаллогидратами являются $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Большое число молекул кристаллизационной воды в орто- и гидрофосфатах натрия сильно увеличивает массу этих фосфатов и затрудняет их использование. В противоположность солям натрия практически все соли калия, в том числе K_2CO_3 , K_2SO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4 , кристаллизационной воды не содержат. Это создает существенное удобство их применения как удобрений и реагентов.

Ионные кристаллы. Катионы щелочных металлов входят в состав разнообразных ионных кристаллов. Так как строение и свойства катионов всех щелочных металлов достаточно близки, то разнообразие свойств их ионных соединений обусловлено главным образом анионами. Щелочные металлы образуют ионные кристаллы с одноатомными анионами (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , O^{2-} , S^{2-}), с многоатомными анионами (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}),

а также с анионами, число атомов в которых бесконечно велико (это трехмерные каркасные анионы полевых шпатов и двумерные слоистые анионы слюд). Химические свойства анионов и связанные с ними свойства соответствующих ионных соединений рассматриваются в главах, посвященных элементам, образующим эти анионы. Здесь же будут рассмотрены только те особенности и закономерности, которые обусловлены наличием в ионных кристаллах катионов щелочных металлов.

Соли щелочных металлов, как правило, бесцветны. Исключение составляют только те соединения, цветность которых обусловлена анионами.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимо в воде. Исключение составляют KClO_4 , некоторые соли лития, а также алюмосиликаты. Можно отметить некоторые закономерности изменения растворимости солей щелочных металлов, которые определяются разностью энергий кристаллической решетки и энергий гидратации катионов щелочных металлов. Известно, что растворение солей происходит в том случае, если энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки соли, компенсируется энергией гидратации образующихся при растворении катионов и анионов. Энергии решеток солей щелочных металлов определяются главным образом электростатическим взаимодействием катионов и анионов. В солях с одинаковым анионом энергия кристаллической решетки убывает по абсолютному значению по мере роста ионного радиуса катиона, другими словами, энергия кристаллической решетки максимальна для одноименных солей лития и минимальна для солей цезия. В этом же направлении (от Li^+ к Cs^+) уменьшаются и абсолютные значения ΔG гидратации катионов. Уменьшение или увеличение растворимости при переходе от солей лития к солям цезия определяется тем, какая из величин (энергия решетки или ΔG гидратации) изменяется при этом быстрее.

В общем, растворимость солей, содержащих сравнительно крупные анионы (NO_3^- , ClO_4^-) с зарядом -1 , уменьшается от Li^+ к Cs^+ , а растворимость солей, в которых анионы имеют большое отношение заряда к радиусу (PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), увеличивается. Эти неточные, дающие только общую ориентацию правила иллюстрируются табл. 15.4, в которой представлены растворимости важнейших солей натрия и калия.

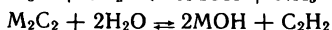
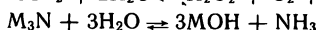
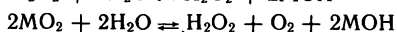
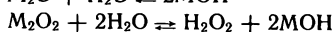
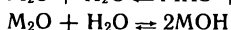
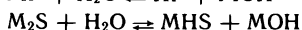
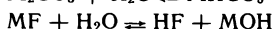
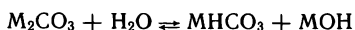
Из табл. 15.4 видны большие отличия растворимостей некоторых солей натрия и калия, а также существование «сверхконцентрированных» растворов: NaOH , KOH , KF , NaClO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 . В сверхконцентрированных растворах на каждый ион (катион и анион) нередко приходится всего одна-две молекулы воды. Очевидно, что в таких растворах ажурная структура льда не существует и что активность частично дегидратированных катионов должна быть очень высокой (см. гл. 7).

Кислотность водных растворов солей щелочных металлов определяется природой их анионов. Это объясняется тем, что гид-

Т а б л и ц а 15.4. Растворимость некоторых солей натрия и калия (моль/1000 г Н₂О) при 25 °С

Соли	Раствори- мость солей		Соли	Раствори- мость солей	
	Na ⁺	K ⁺		Na ⁺	K ⁺
Фториды MF	10,34	17,48	Гидрокарбонаты МНСО ₃	1,23	3,65
Хлориды МСl	6,18	4,83	Карбонаты М ₂ СО ₃	2,77	8,12
Бромиды МВг	9,19	5,76	Гидросульфаты МНСО ₄	2,38	3,80
Иодиды Мl	12,77	8,95	Сульфаты М ₂ SO ₄	1,96	0,69
Нитраты МNO ₃	10,79	3,94	Дигидрофосфаты МН ₂ PO ₄	6,06	1,84
Перхлораты МСlO ₄	17,23	0,18	Гидрофосфаты М ₂ НPO ₄	0,34	9,67
			Фосфаты М ₃ PO ₄	0,84	4,99

роксиды щелочных металлов являются сильными основаниями, поэтому при растворении в воде гидролизу подвергаются только соли слабых кислот и солеобразные соединения, анионы которых взаимодействуют с водой:



Соли сильных кислот (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, перхлораты) гидролизу не подвергаются.

Для щелочных металлов характерно образование кислых солей (гидрокарбонатов МНСО₃, гидросульфитов МНСО₃, гидросульфатов МНСО₄, гидрофосфатов М₂НPO₄, дигидрофосфатов МН₂PO₄, гидросульфидов МHS и т. д.).

Комплексные соединения. Катионы щелочных металлов имеют малые заряды и большие радиусы, поэтому комплексные соединения, которые они образуют с неорганическими лигандами, неустойчивы в водных растворах. Более прочные комплексы образуют катионы Li⁺, Na⁺ и K⁺ с хелатообразующими и макроциклическими лигандами (табл. 15.5).

Среди макроциклических лигандов выделяют лиганды - ионофоры, которые способны переносить катионы через биологические мембраны. Ионофоры обладают избирательным действием (селективностью), например, антибиотик валиномицин образует прочные комплексы только с катионами калия.

Селективность ионофоров играет большую роль в жизнедеятельности клетки. Наличие в клеточной мембране ионофора, образующего комплексные соединения преимущественно с одним из катионов, является условием проникновения этого катиона

Т а б л и ц а 15.5. Значение $\lg K_{\text{уст}}$ комплексных соединений щелочных металлов при 25 °С

Лиганд	Характеристика лиганда	$\lg K_{\text{уст}}$ для		
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Сульфат-ион SO ₄ ²⁻	1 или 2 донорных атома О	0,64	0,71	0,96
Пирофосфат-ион P ₂ O ₇ ⁴⁻	2 или 3 донорных атома О	3,1	2,3	1,5
Цитрат-ион НОС (CH ₂) ₂ (COO ⁻) ₃ ⁻	3 донорных атома О, 2 хелатных цикла	0,83	0,70	0,59
Этилендиаминтетраацетат-ион 18-Краун-6	4 донорных атома О, 2 донорных атома N, 5 хелатных циклов	2,85	1,79	0,96
	6 донорных атомов О, 6 хелатных циклов	—	0,30	2,06
Валиномицин (в метаноле)	Сложная координация	1,28	0,67	4,90

внутри клетки. В результате концентрация этого катиона в клетке может соответствовать ее физиологическим потребностям.

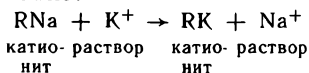
Ионный обмен. Это один из важнейших процессов, определяющих поведение катионов щелочных металлов в клетках, тканях животных и растений и почвах.

Ионный обмен — это обратимая химическая реакция обмена ионами между твердым веществом — ионообменником (ионитом) и раствором электролита.

Иониты состоят из органического или неорганического каркаса (матрицы), несущего положительный или отрицательный заряд, и подвижных ионов противоположного знака (противоионов). Сумма зарядов противоионов равна заряду каркаса, поэтому ионит в целом всегда электронейтрален. Противоионы ионита подвижны, они могут замещаться ионами из раствора электролита. Если обменивающиеся ионы — катионы, то ионит называют катионитом. Каркас катионита несет отрицательный заряд. Если обменивающиеся ионы — анионы, то ионит называют анионитом. Каркас анионита несет положительный заряд.

Различают природные иониты (цеолиты, многие глинистые минералы, целлюлоза, древесина, органическое вещество почвы, торф) и синтетические иониты (ионообменные смолы, синтетические цеолиты).

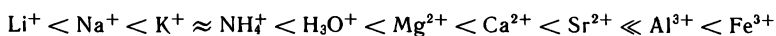
Ионный обмен является эквивалентным. Если, например, n моль эквивалента катиона Na⁺ переходит из ионита RNa в раствор, то n моль эквивалента катиона K⁺ переходит из раствора в ионит:



Равновесие ионного обмена описывается законом действующих масс:

$$K = \frac{[\text{K}^+]_{\text{катионит}} [\text{Na}^+]_{\text{раствор}}}{[\text{K}^+]_{\text{раствор}} [\text{Na}^+]_{\text{катионит}}}$$

С помощью константы равновесия K легко определить, в какую сторону смещено равновесие ионного обмена, т. е. определить, какой из ионов (Na^+ или K^+) предпочтительно удерживается катионитом. Установлено, что большинство природных и синтетических катионитов предпочтительно поглощают катионы с наибольшим ионным радиусом и большим зарядом. Другими словами, в ряду



сродство катиона к каркасу катионита возрастает. Прочнее всех катиониты удерживают катионы Fe^{3+} и слабее других — катионы Li^+ .

Ионный обмен широко используют в технике, например, для очистки лекарственных препаратов, сахара, для выделения ценных металлов, рекуперации сточных вод, получения деионизированной воды, не содержащей минеральных примесей, и т. п.

Особенно велика роль ионного обмена в процессах минерального питания растений.

15.4. Значение натрия и калия в природе и сельском хозяйстве

Натрий и калий в живой клетке. Несмотря на большое сходство химических свойств натрия и калия их биологические функции различны. В плазме клеток велико содержание катионов K^+ , но относительно мало катионов Na^+ , и наоборот, во внеклеточном растворе много Na^+ , но мало K^+ . Концентрация калия внутри клетки превышает концентрацию вне клеток в 10 раз и более. K^+ связан с внутриклеточной активностью, Na^+ участвует в процессах на внешней поверхности клетки и эти два катиона не могут заменить друг друга. K^+ является важным активатором более чем 60 ферментов внутри клетки. Катион Na^+ не действует на K^+ -зависимые ферменты. Катион Na^+ также активирует несколько ферментов, а K^+ не способен их активировать.

Содержащийся в клетке калий играет большую роль в стабилизации рибонуклеиновых кислот и контролируемых ими синтетических систем клетки. Определенная концентрация калия в клетках растений необходима для активизации синтеза углеводов, усвоения нитратов и синтеза белков, регулирования устьичного аппарата и водного режима растений.

Разность концентраций калия и натрия внутри и вне клетки возникает в результате избирательной проницаемости клеточной мембраны по отношению к катионам K^+ и Na^+ . Перенос ионов через мембрану осуществляется двумя способами: 1) облегченной диффузией; 2) активным транспортом.

Облегченная диффузия — это движение ионов из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Облегченная диффузия ионов сквозь клеточную мембрану происходит через образованные ионфорами каналы, которые

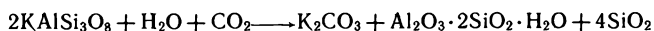
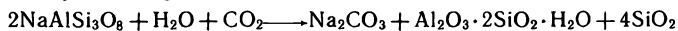
пронизывают мембрану насквозь. Эти каналы снабжены молекулярными затворными механизмами, способными различать катионы и контролировать их вход.

Активный транспорт ионов осуществляется из области с меньшей концентрацией ионов в область, где их концентрация выше, за счет энергии гидролиза аденозинтрифосфата (см. гл. 18). Клетка расходует на активный транспорт калия внутрь и транспорт натрия из нее значительную часть своей энергии. Активный транспорт осуществляет так называемый натриевый насос. Это специальный молекулярный механизм, работа которого упрощенно состоит в следующем. На внутренней поверхности клеточной мембраны этот механизм образует комплекс с натрием, затем он переориентируется так, что его фрагмент с комплексом натрия оказывается на внешней поверхности мембраны. Здесь этот комплекс диссоциирует, катионы Na^+ уходят в межклеточный раствор, и образуется комплекс с катионом K^+ . После этого механизм вновь переориентируется и переносит катион K^+ в цитоплазму, где вновь образует комплекс с катионом Na^+ . Далее цикл встречного переноса катионов Na^+ и K^+ продолжает повторяться.

Одновременное действие облегченной диффузии и активного транспорта катионов позволяет поддерживать постоянный состав внутриклеточного раствора. Организм человека содержит 0,2 % калия (около 140 г) и 0,14 % натрия (около 100 г). Суточная потребность человеческого организма в калии восполняется за счет сельскохозяйственных продуктов растительного и животного происхождения, а потребность в натрии удовлетворяется за счет поваренной соли — хлорида натрия.

Ресурсы и круговороты натрия и калия в природе. Первичными источниками натрия и калия в природе служат минералы группы алюмосиликатов, к числу которых принадлежат калиевый полевой шпат (ортоклаз) KAlSi_3O_8 , натриевый полевой шпат (альбит) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, различные слюды и ряд других минералов.

Связи между катионами щелочных металлов и трехмерным алюмосиликатным каркасом полевых шпатов, представляющим собой полимерный анион, имеют ионную природу. Существует принципиальная возможность ионного обмена между этими минералами и почвенными растворами, но катионы Na^+ и K^+ не могут переходить в почвенные растворы и усваиваться растениями до тех пор, пока трехмерная структура полевых шпатов или других алюмосиликатов не будет разрушена. Под воздействием воды, углекислого газа, микроорганизмов, температурных перепадов горные породы, например первичные полевые шпаты гранитов, подвергаются процессам деструкции, в частности, по следующим реакциям:



глина

В ходе этих процессов калий и натрий выделяются в виде растворимых карбонатов и переходят в состав почвенного раствора. Но основным результатом процессов деструкции является образование мелких частиц глинистых минералов и SiO_2 , которые составляют минеральную основу всех видов почв.

Способность почвы поглощать катионы натрия, калия, магния, кальция и других связана с наличием в ней почвенного поглощающего комплекса. Почвенный поглощающий комплекс включает в себя как минеральные, так и органические компоненты почвы, способные к ионному обмену и комплексообразованию.

Натрий и калий присутствуют в почвах в трех основных формах: необменной, обменной и водорастворимой. В большинстве почв основная масса (более 99 %) щелочных металлов содержится в необменной форме, причем содержание натрия и калия в необменной форме примерно одинаково. В обменной форме содержание калия обычно существенно превышает содержание натрия, так как калий прочнее удерживается почвенными ионообменниками. Натрий входит в значительных количествах в состав почвенного поглощательного комплекса только в солонцах и в засоленных почвах. В составе почвенных растворов натрий обычно преобладает над калием.

Миграционная подвижность катиона Na^+ проявляется в круговороте натрия. Речной годовой сток натрия с континентов составляет около 10^8 т. Это соизмеримо с его годовым усвоением биомассой Земли. Катионы Na^+ , которые слабо удерживаются почвами, мигрируют на далекие расстояния. Они накапливаются в океанах, морях, соленых озерах. Поток натрия из океана и морей на сушу определяется брызгоуносом. Брызгоунос при бурях над морями и океанами очень велик, и ветры переносят частицы NaCl на огромные расстояния. В засушливом климате натрий мигрирует слабо. Накапливаясь в почвах, водорастворимые соли натрия (NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4) могут вызывать их засоление. Если доля катионов натрия достигает 10 % и более от общего числа обменных катионов почвы, то такая почва становится солонцеватой, ухудшается ее структура, она теряет гумус, в результате чего страдают растения. Солонцеватые почвы нуждаются в химической мелиорации.

В круговороте натрия все возрастающую роль играет хозяйственная деятельность человека. Техногенный поток натрия только на порядок меньше природного. Водорастворимые соли натрия извлекаются из недр и используются в питании человека и животных, в химической и других отраслях промышленности.

Круговорот калия много меньше, чем натрия из-за того, что калий гораздо сильнее поглощается почвой. Его сток в мировой океан в десятки раз меньше, чем натрия. Калий, извлеченный растениями, в основном возвращается в почву в результате вымывания из растений осадками, в виде пожнивных остатков, отмершей биомассы, навоза.

Таблица 15.6. Некоторые свойства калийных удобрений

Удобрения	Основные компоненты	Содержание K_2O , %	Массовая доля удобрения в суммарном производстве калийных удобрений в СССР, %
Хлористый калий	KCl	50...62	77,5
Калийные соли смешанные	Сильвинит + KCl	40	4,1
Сульфат калия	K_2SO_4	45...52	1,4
Калимагнезия	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	28...30	1,4
Сложные удобрения	KNO_3	15...24	14,8

Калийные удобрения. Хотя содержание калия в почве гораздо больше, чем азота и фосфора, он присутствует в основном в составе практически нерастворимых силикатов. В растворимом и обменном состояниях, которые доступны для растений, находится малая доля всего калия. Для восполнения потерь калия с отчуждаемой сельскохозяйственной продукцией, предотвращения истощения почв и повышения урожайности необходимо внесение калийных удобрений.

Все калийные удобрения представляют собой растворимые соли калия: хлориды, сульфаты, карбонаты, нитраты. Сырьем для их производства служат водорастворимые минералы.

Содержание калия в удобрениях и минералах принято выражать в пересчете на K_2O . Некоторые характеристики наиболее распространенных калийных удобрений, выпускаемых промышленностью, приведены в табл. 15.6.

Самое распространенное калийное удобрение — хлорид калия (х л о р и с т ы й к а л и й). Минеральным сырьем для получения KCl служит сильвинит $KCl \cdot NaCl$.

С м е ш а н н ы е к а л и й н ы е с о л и, полученные смешиванием тонко размолотых хлорида калия и сильвинита, используют для удобрения сахарной свеклы и овощных культур семейства крестоцветных, для которых наряду с калием питательным элементом служит и натрий.

С у л ь ф а т к а л и я — самое дорогое из калийных удобрений, так как все методы его получения связаны с большими затратами. Его используют для культур, которые не переносят избытка хлоридов.

К а л и м а г н е з и ю получают переработкой руд, содержащих лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ и каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Наряду с калием полезным элементом является магний.

С л о ж н ы е м и н е р а л ь н ы е у д о б р е н и я содержат калий чаще всего в виде KNO_3 . Примеры таких удобрений: а м м о ф о с к а $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$, которая содержит 15...24 % K_2O , н и т р о а м м о ф о с к а $NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$ (17...18,5 % K_2O), к а р б о а м м о ф о с к а $CO(NH_2)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3 + NH_4Cl$ (18...20 % K_2O), а также н и т р о ф о с к и.

15.5. Литий, рубидий и цезий

Л и т и й отличается от других щелочных металлов наименьшими размерами атома и иона. Наружный электронный слой катиона имеет два электрона (структура [He]), а не восемь, как другие щелочные металлы. Поэтому литий проявляет некоторые отличия в своих свойствах от других щелочных металлов. Он реагирует с азотом, образуя нитрид Li_3N , и графитом, образуя ацетилид Li_2C_2 . При горении на воздухе образует оксид Li_2O , в то время как другие щелочные металлы образуют пероксиды и надпероксиды. Растворимость литиевых солей заметно отличается от растворимости солей других элементов IА-подгруппы. Так как катион Li^+ прочнее других катионов щелочных металлов удерживает молекулы воды, он образует кристаллогидраты, в которых на каждый катион соли приходится три молекулы воды, с Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- и рядом других анионов. По всем этим свойствам литий напоминает магний.

Соли лития используют в медицине для лечения заболеваний психики, обусловленных нарушениями равновесий между катионами калия и натрия в организме.

Металлические рубидий и цезий по химическим свойствам очень похожи на калий, но проявляют большую химическую активность.

Соединения рубидия используют как снотворные и болеутоляющие средства. Вообще же рубидий и его соединения еще не нашли широкого применения. Цезий и его соединения используют чаще, чем рубидий. Атомы цезия теряют электроны легче, чем атомы любого другого элемента. На этом свойстве основано применение цезия в фотоэлементах. Бромиды и иодиды цезия используют в оптике.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Напишите уравнения реакций диссоциации солей калия, используемых в качестве минеральных удобрений (см. табл. 15.6). Какими электролитами (сильными или слабыми) являются эти соли? Опишите состояние катиона K^+ в водных растворах калийных удобрений, используя данные табл. 15.3.

2. Соленость воды ощущается на вкус, если массовая доля солей равна или превышает 2,5 %. Повышение массовой доли солей делает воду непригодной для питья. Основная роль при этом принадлежит NaCl , хотя кларки натрия и калия в земной коре практически одинаковы. Почему в соленых водах калия намного меньше, чем натрия? Почему соленые воды нельзя пить ни людям, ни животным?

3. При передаче нервного импульса происходит изменение потенциала мембраны нервного волокна (аксона). Мембранный потенциал аксона в состоянии покоя описывается уравнением, которое можно получить из уравнения Нернста (12.2):

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{K}^+]_{\text{наруж}} P_{\text{K}^+} + [\text{Na}^+]_{\text{наруж}} P_{\text{Na}^+}}{[\text{K}^+]_{\text{внутр}} P_{\text{K}^+} + [\text{Na}^+]_{\text{внутр}} P_{\text{Na}^+}} = \\ = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{100 [\text{K}^+]_{\text{наруж}} + [\text{Na}^+]_{\text{наруж}}}{100 [\text{K}^+]_{\text{внутр}} + [\text{Na}^+]_{\text{внутр}}},$$

где P_{K^+} и P_{Na^+} — относительные проницаемости мембран для катионов K^+ и

Na^+ ($P_{\text{K}^+} = 100P_{\text{Na}^+}$). Вычислите потенциал мембраны нервного волокна в состоянии покоя, которое характеризуется следующими концентрациями ионов (в ммоль/л): внутри клетки $[\text{K}^+] = 400$, $[\text{Na}^+] = 50$, снаружи клетки $[\text{K}^+] = 20$, $[\text{Na}^+] = 440$.

4. Один из способов получения KCl из сильвинита основан на том, что растворимости NaCl и KCl по-разному зависят от температуры (см. рис. 7.3). Рассчитайте, сколько кг KCl и NaCl выпадает из 1 т насыщенного раствора при охлаждении его от 323 до 293 К, пользуясь следующими данными:

Соль		KCl	NaCl
Растворимость, % (293 К)		25,4	26,4
Растворимость, % (323 К)		29,9	26,8

Глава 16

Элементы IIА-подгруппы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий

Магний и кальций входят в число важнейших биогенных элементов. Они также входят в состав важных первичных и почвообразующих минералов и являются необходимыми элементами почвенного питания растений. Бериллий — важный материал новой техники.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Отличия электронного строения атома Be и катиона Be^{2+} от строения атомов и катионов щелочно-земельных металлов. Преобладание ковалентных связей в соединениях бериллия, и ионных — в соединениях щелочно-земельных металлов.

Физические и химические свойства металлического бериллия. Бинарные соединения, образуемые бериллием, их строение и химические свойства. Оксид, гидроксид и аквакомплекс $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, их амфотерность. Комплексные соединения бериллия.

Физические и химические свойства магния и кальция, их восстановительные свойства. Термодинамика образования бинарных соединений магния и кальция путем синтеза из элементов.

Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} как важнейшие формы существования этих элементов в природе, свойства этих катионов. Бинарные соединения, соли магния и кальция как соединения с ионными решетками. Реакции бинарных соединений с водой.

Гидратированные катионы $\text{Mg}^{2+}(\text{p})$ и $\text{Ca}^{2+}(\text{p})$. Отличия в строении их первичных и вторичных гидратных сфер, их лабильность. Различия в растворимости солей магния и кальция и солей натрия и калия. Кристаллогидраты солей этих металлов. Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в ионном обмене.

Комплексные соединения магния и кальция с неорганическими и хелатообразующими лигандами.

Mg^{2+} и Ca^{2+} в живой клетке. Роль магния в хлорофилле. Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в ферментативных реакциях, их регулятивные роли в клетке.

Магний и кальций как питательные компоненты почв. Их ионообменное поведение в почвах.

Магний- и кальцийсодержащие природные и искусственные строительные и конструкционные материалы. Вяжущие материалы. Бетон, стекло и керамика в строительстве, технике.

16.1. Общие свойства магния, кальция и других элементов IIA-подгруппы

Все элементы IIA-подгруппы бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra — металлы. Наибольшие отличия в химических свойствах от остальных элементов подгруппы проявляет элемент второго периода — бериллий. Для бериллия характерно образование соединений с ковалентными связями, тогда как другие элементы IIA-подгруппы образуют соединения с преобладанием ионного характера связи. Магний также отличается по химическим свойствам от остальных элементов подгруппы, но эти отличия значительно меньше, чем отличия бериллия. Кальций, стронций, барий и радий часто объединяют под общим названием «щелочно-земельные металлы». Их называли так потому, что оксиды этих металлов по химическим свойствам занимают промежуточное положение между оксидами щелочных металлов и оксидами, которые раньше называли землями, например Al_2O_3 .

Как и щелочные металлы, все элементы IIA-подгруппы встречаются в природе только в виде соединений.

Кальций и магний относятся к числу наиболее распространенных элементов (табл. 16.1).

Самыми распространенными минералами литосферы, содержащими кальций и магний, являются различные силикаты и алюмосиликаты. Карбонатные горные породы (известняк и доломит) также образуют огромные залежи, иногда целые горные системы. Основным минерал, входящий в состав известняка, — кальцит $CaCO_3$. Доломит пред-

Таблица 16.1. Распространенность и типы природных соединений элементов IIA-подгруппы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Кларк, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1	2,96	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Основные соединения земной коры	Берилл $Al_2 [Be_3 \cdot (Si_6O_{18})]$	Оливин Mg_2SiO_4 , доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$	Анортит $Ca [Al_2Si_2O_8]$	Целестин $SrSO_4$, Стронцианит $SrCO_3$	Барит $BaSO_4$, Витерит $BaCO_3$
Основные типы соединений биосферы и типы их биологической активности	Соединения токсичны	Хлорофилл, магний-белковые комплексы	Гидроксилapatит $Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot (OH)_2$, кальций-белковые комплексы	Накапливается в костях. Избыток вреден	Соединения токсичны
		Катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} стабилизируют структуры, активируют ферменты			

Т а б л и ц а 16.2. Характеристики свойств элементов IIА-подгруппы

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Внутренние электронные остоны	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
Конфигурации валентных подуровней	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
Потенциал ионизации, кДж/моль					
I_1	900	738	590	550	503
I_2	1757	1451	1145	1064	965
Электроотрицательность	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Ионный радиус катиона M ²⁺ , пм	59	86	114	132	149
Основные типы гибридизации	sp ³			sp ³ d ²	
Основные геометрические формы комплексных соединений	Тетраэдр			Октаэдр	
Металлический радиус, пм	111	160	197	215	221
Тип кристаллической решетки металла	Гексагональная плотнейшая упаковка		Кубическая плотнейшая упаковка		Объемно-центрированная кубическая
Плотность, г/см ³	1,845	1,74	1,54	2,63	3,76
Температура плавления, °С	1284	650	851	770	710
Температура кипения, °С	2450	1107	1482	1380	1640

ставляет собой двойную соль CaCO₃·MgCO₃. Простой карбонат магния — магнезит MgCO₃ — встречается реже, чем двойная соль — доломит, но также образует большие скопления. Мощные залежи образуют гипс CaSO₄·2H₂O, карналлит MgCl₂·KCl·6H₂O и бишофит MgCl₂·6H₂O. К числу важных минералов кальция относятся минералы группы апатитов, входящие в состав горных пород фосфоритов (см. гл. 18), и флюорит CaF₂.

Продукты выветривания минералов кальция и магния всегда присутствуют в почве и природных водах. В отличие от щелочных металлов кальций и магний осаждаются в виде нерастворимых карбонатов, поэтому морская вода содержит в среднем 2,9 % хлоридов щелочных металлов и лишь 0,62 % солей щелочно-земельных металлов.

Стронций и барий значительно менее распространены, чем кальций и магний. В природе они встречаются в основном в виде карбонатов (SrCO₃ — стронцианит и BaCO₃ — витерит) и сульфатов (SrSO₄ — целестин и BaSO₄ — барит).

Общая электронная формула атомов элементов IIА-подгруппы ns² (табл. 16.2).

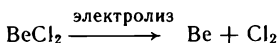
Электроны валентных электронных подуровней удерживаются ими сильнее, чем единственные электроны каждого из атомов щелочного металла. Это выражается в гораздо больших значениях двух первых потенциалов ионизации и в гораздо меньших радиусах атомов s²-металлов. Их электроотрицательности невелики и уменьшаются от 1,5 (Be) до 0,9 (Ba).

В металлическом состоянии s^2 -металлы имеют гораздо более прочные металлические связи, более высокие температуры кипения и плавления, а также плотности, чем щелочные металлы, вследствие того, что у этих металлов в образовании металлических связей участвуют два, а не один валентный электрон.

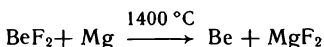
Теряя валентные электроны, атомы s^2 -металлов превращаются, как и у щелочных металлов, в катионы с электронными оболочками благородных газов. Двухзарядные катионы щелочно-земельных металлов значительно меньше однозарядных катионов щелочных металлов. Катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} — важнейшая химическая форма существования этих элементов. Элементы IIА-подгруппы являются сильными восстановителями. Возникающие после потери двух электронов катионы M^{2+} , подобно катионам щелочных металлов, образуют соединения с ионной природой связи.

16.2. Бериллий

Бериллий — довольно твердый металл светло-серого цвета. При хранении на воздухе он покрывается плотной оксидной пленкой, защищающей от дальнейшего окисления. Исходным сырьем для получения металлического бериллия служит минерал берилл. В результате химической обработки из берилла получают хлорид или фторид бериллия. $BeCl_2$ подвергают электролизу в расплавленном состоянии:



Из BeF_2 бериллий получают в результате магнийтермического восстановления:



При комнатной температуре бериллий взаимодействует с фтором, образуя фторид BeF_2 . При нагревании реагирует с галогенами, кислородом, серой, азотом, углеродом и бором, образуя соответствующие бинарные соединения (табл. 16.3). С водородом бериллий не взаимодействует.

Бериллий является амфотерным элементом: в отличие от других элементов IIА-подгруппы он реагирует не только с кислотами, но и с основаниями. Несвязанный катион Be^{2+} при этом никогда не образуется. В кислых растворах существует аквакомплекс $[Be(OH_2)_4]^{2+}$, а в щелочных растворах — комплексный анион $[Be(OH)_4]^{2-}$. В приведенных соединениях, как и во многих других, орбитали атома бериллия проявляют sp^3 -гибридизацию, его координационная сфера имеет форму тетраэдра.

Галогениды бериллия в газообразном состоянии представляют собой линейные молекулы с sp -гибридизацией орбиталей центрального атома. Для твердых гидрида $(BeH_2)_n$ и галогенидов $(BeF_2)_n$, $(BeCl_2)_n$ и им подобных соединений ха-

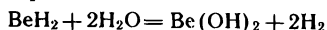
Т а б л и ц а 16.3. Бинарные соединения бериллия и их значения $\Delta G_{f,298}^0$ (кДж/моль)

				$(\text{BeH}_2)_n$ (ам)* +116
$\text{BeB}_2(\kappa)$ —65	$\text{Be}_2\text{C}(\kappa)$ —88	$\text{Be}_3\text{N}_2(\kappa)$ —538	$\text{BeO}(\kappa)$ —578	$(\text{BeF}_2)_n(\kappa)$ —987
			$\text{BeS}(\kappa)$ —233	$(\text{BeCl}_2)_n(\kappa)$ —446

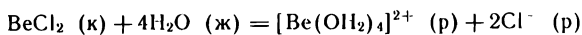
* Гидрид бериллия — аморфное вещество.

рактрно образование полимерных структур, в которых координационное число бериллия равно 4 (рис. 16.1).

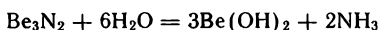
При взаимодействии с водой гидрид бериллия разлагается:



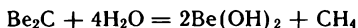
Галогениды бериллия растворяются в воде с образованием аквакомплексов, например:



Все растворы солей бериллия имеют кислую реакцию в результате гидролиза по катиону. При гидролизе образуются многоядерные соединения, например, гидроксид бериллия, в котором каждый атом Ве имеет тетраэдрическое окружение из атомов О. Другие бинарные соединения бериллия также могут гидролизоваться, образуя гидроксид бериллия и водородное соединение соответствующего неметалла, например:



нитрид
берил-
лия



кар-
бид
берил-
лия

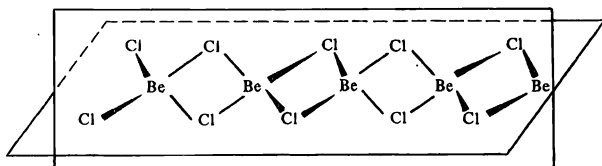
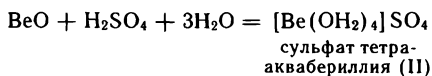
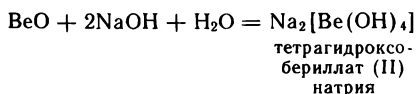


Рис. 16.1. Структура полимерного BeCl_2

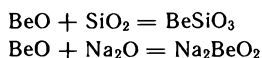
Оксид бериллия BeO является типичным амфотерным оксидом и реагирует как с кислотами



так и с сильными основаниями:



При сплавлении амфотерный оксид бериллия реагирует с кислотными и основными оксидами:



Металлический бериллий используется в ядерных реакторах, самолетостроении и главным образом в космической технике, где незаменимо присущее ему сочетание малой плотности, очень высокой теплопроводности, прочности и коррозионной стойкости.

16.3. Магний и кальций

Металлическое состояние и бинарные соединения. Магний и кальций — серебристые металлы, существенно более твердые, чем щелочные металлы, но более мягкие и пластичные, чем бериллий. При хранении на воздухе магний покрывается защитной оксидной пленкой. Оксид кальция взаимодействует с водой и не защищает его от взаимодействия с атмосферой. Оба металла получают электролизом расплавов их солей.

Вследствие высокой химической активности магния и кальция подавляющее большинство их бинарных соединений можно получить прямым синтезом из простых веществ (табл. 16.4).

В отличие от соединений бериллия бинарные соединения магния и кальция представляют собой ионные кристаллы, хотя магний и проявляет тенденцию к образованию ковалентных связей.

Гидриды магния и кальция в целом подобны ионным гидридам щелочных металлов, они отличаются только меньшей термической устойчивостью и разлагаются при 200...250 °C.

Фториды магния и кальция — малорастворимые соли: растворимость MgF_2 составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, CaF_2 — $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Ионные кристаллические решетки MgF_2 и CaF_2 не содержат кристаллизационной воды. Флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 — сырье для получения фтороводорода и элементарного фтора.

Хлориды, бромиды и иодиды магния и кальция очень хорошо растворимы в воде. Кристаллизуясь из водных растворов, они образуют кристаллогидраты типа $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все обезвоженные галогениды, кроме фторидов, очень гигроско-

Т а б л и ц а 16.4. Бинарные соединения магния, кальция и их значения $\Delta G_{i,298}^\circ$ (кДж/моль)

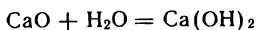
				MgH ₂ (к) —36,7
MgB ₂ (к) —100,3	MgC ₂ (к) —84,5	Mg ₃ N ₂ (к) —401	MgO(к) —569	MgF ₂ (к) —1071
	Mg ₂ Si(к) —76,2	Mg ₃ P ₂ (к) —487,3	MgS(к) —341	MgCl ₂ (к) —592
				CaH ₂ (к) —136
	CaC ₂ (к) —67	Ca ₃ N ₂ (к) —369	CaO(к) —604	CaF ₂ (к) —1176
	Ca ₂ Si(к) —209	Ca ₃ P ₂ (к) —543	CaS(к) —477	CaCl ₂ (к) —749

пичны. Обезвоженный CaCl₂ используют для осушки газов и жидкостей. Растворы CaCl₂ и MgCl₂ замерзают при значительно более низких температурах, чем чистая вода; на этом основано использование их как средства против обледенения. Растворы CaCl₂ используют как лекарство при аллергических заболеваниях, кровотечениях и т. п.

Окислы магния и кальция в промышленности получают прокаливанием карбонатов:

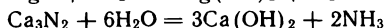
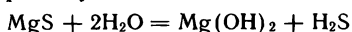


MgO и CaO являются основными оксидами. При взаимодействии их с водой образуются гидроксиды. Реакцию между CaO и водой используют в промышленности для получения гидроксида кальция (гашеной извести):



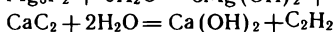
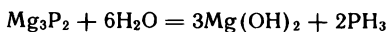
Гидроксиды магния и кальция малорастворимы в воде: растворимость Mg(OH)₂ $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а Ca(OH)₂ $\sim 0,02$ моль/л. Mg(OH)₂ — слабое основание, Ca(OH)₂ — сильное основание лишь по первой ступени диссоциации. Диссоциация катиона (CaOH)⁺ происходит по механизму слабого электролита с константой равновесия $2,6 \cdot 10^{-3}$.

Сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды и силициды магния и кальция при взаимодействии с водой гидролизуются:

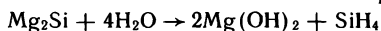
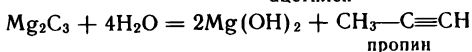


Т а б л и ц а 16.5. Характеристики гидратированных катионов Be^{2+} , Mg^{2+} и щелочно-земельных металлов

Характеристики	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Ионный радиус, пм	59	86	114	132	149
Координационные числа первичной гидратной сферы	4	6	6; 8	6; 8	6; 8
Радиус гидратированного иона M^{2+} , пм	460	440	420	420	410
Среднее время жизни молекулы H_2O в гидратной оболочке катиона, с	10^{-2}	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гидратации}}$ кДж/моль	—2599	—2048	—1702	—1572	—1418
$\Delta G_{\text{гидратации}}$ кДж/моль	—2516	—1959	—1634	—1510	—1365



ацетилен



Гидратированные катионы. В целом гидратированные двухзарядные катионы M^{2+} близки по своим свойствам к катионам щелочных металлов (табл. 16.5).

Основные отличия состоят в более сложной структуре гидратированных комплексов, гораздо больших абсолютных значениях ΔH и ΔG гидратации и меньшей лабильности гидратных сфер.

Катионы Be^{2+} и Mg^{2+} из-за их малых радиусов имеют первичные гидратные оболочки, равноценные аквакомплексам со строго определенными координационными числами (4 у Be^{2+} , 6 у Mg^{2+}). Их вторичные гидратные оболочки велики по размерам: радиусы гидратированных двухзарядных ионов в 1,5...2 раза больше радиусов однозарядных катионов M^+ (сравн. табл. 15.3 и 16.5). Среднее время жизни молекулы воды в гидратных сферах Be^{2+} и Mg^{2+} на много порядков больше, чем у Li^+ и Na^+ (см. рис. 15.1). Начиная с кальция качественное сходство гидратированных катионов щелочно-земельных и щелочных металлов возрастает. Катион Ca^{2+} имеет первичную гидратную оболочку, в которой может быть от 6 до 8 молекул воды. Среднее время жизни молекулы H_2O в гидратных оболочках Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} намного меньше, чем у Mg^{2+} .

Кристаллические соли и ионный обмен. Соли щелочно-земельных металлов и магния, подобно солям щелочных металлов, бесцветны, если окраска не обусловлена анионами. В отличие от солей щелочных металлов многие соли магния и кальция мало растворимы (табл. 16.6). Причем малой растворимостью выделяются фториды и соли с двух- и трехзарядными анионами.

Растворимые соли щелочно-земельных металлов выделяются из водных растворов почти всегда в виде кристаллогидратов. Многие из них содержат по 6 молекул воды. У других кристалло-

Т а б л и ц а 16.6. Растворимость некоторых солей магния и кальция (моль/1000 г H₂O), 25 °С

Соли	Растворимость солей		Соли	Растворимость солей	
	Mg ²⁺	Ca ²⁺		Mg ²⁺	Ca ²⁺
Фториды MF ₂	1,3 · 10 ⁻³	2,2 · 10 ⁻⁴	Гидрокарбонаты M(HCO ₃) ₂	0,9	2,7 · 10 ⁻²
Хлориды MCl ₂	5,81	7,93	Карбонаты MCO ₃	4,5 · 10 ⁻³	7,1 · 10 ⁻⁵
Бромиды MBr ₂	5,61	7,65	Сульфаты MSO ₄	3,10	1,2 · 10 ⁻²
Иодиды MI ₂	5,25	7,35	Дигидрофосфаты M(H ₂ PO ₄) ₂	0,6	0,6
Нитраты M(NO ₃) ₂	2,93	8,42	Гидрофосфаты MНPO ₄	9,2 · 10 ⁻⁴	7,9 · 10 ⁻⁴
Перхлораты M(ClO ₄) ₂	4,48	7,89	Фосфаты M ₃ (PO ₄) ₂	5,9 · 10 ⁻⁴	4,0 · 10 ⁻⁶

гидратов число молекул воды иное — 2, 4, 8 и даже 12 и может изменяться с температурой. Например, MgSO₄ · 12H₂O — устойчив в узком температурном интервале — 4...+1,8 °С, MgSO₄ · 7H₂O устойчив до 48 °С, а MgSO₄ · 6H₂O до 68 °С, после чего образуется моногидрат MgSO₄ · H₂O.

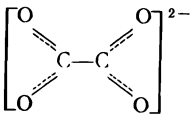
При взаимодействии с ионообменниками, в том числе и с ионообменниками, входящими в состав почвенного поглощательного комплекса, гидратированный катион кальция, имеющий меньшие размеры, удерживается прочнее, чем гидратированный катион магния, радиус гидратной оболочки которого больше. Электростатическое взаимодействие двухзарядных катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ с ионообменниками является более сильным, чем взаимодействие однозарядных катионов щелочных металлов (см. гл. 15).

Комплексные соединения. Катионы элементов IIA-подгруппы, имея заряд +2 и меньшие ионные радиусы, чем катионы щелочных металлов, образуют довольно многочисленные комплексы с O- и N-донорными лигандами (табл. 16.7). Прочность комплексов этих катионов в водных растворах является в целом умеренной. Константы устойчивости комплексов с неорганическими и органическими лигандами имеют сравнимые значения. Лиганды-ионофоры типа краун-эфиров не выделяются прочностью образуемых ими комплексов. Некоторые комплексные соединения мало растворимы в воде. Но и высокая растворимость и высокая прочность менее важны для биологических систем, чем высокая лабильность, которой обладают все комплексы щелочно-земельных металлов, так как их координационные связи имеют преимущественно ионный характер.

Жесткость воды. Это свойство природной воды, обусловленное присутствием в ней катионов Ca²⁺ и Mg²⁺.

При использовании жесткой воды в системах горячего водоснабжения образуются осадки нерастворимых солей кальция и магния (накипь). При мойке и стирке в жесткой воде резко

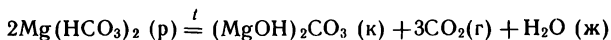
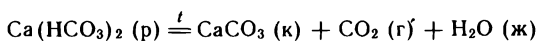
Таблица 16.7. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексных соединений магния и щелочно-земельных металлов при 25 °С

Лиганд	Характеристика лиганда	$\lg K_{\text{уст}}$ для			
		Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Гидроксид-ион OH^-	1 донорный атом О	2,58	1,30	0,15	0,23
Сульфат-ион SO_4^{2-}	1 или 2 донорных атома О	2,23	2,28	—	2,36
Пирофосфат-ион $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	3 донорных атома О	7,2	5,60	5,40	4,64
Ацетат-ион CH_3COO^-	1 или 2 донорных атома О	0,82	0,77	0,44	0,39
Оксалат-ион	2 донорных атома О	3,43	3,00	2,54	2,31
	1 хелатный цикл				
Глицинат-ион $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	1 донорный атом О 1 донорный атом N 1 хелатный цикл	3,44	0,90	1,38	0,77
Цитрат-ион $\text{HOC}(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_3^-$	3 донорных атома О	3,96	4,68	2,90	2,89
	2 хелатных цикла				
Этилендиаминтетра-ацетат-ион	4 донорных О 2 донорных N 5 хелатных циклов	8,69	10,59	8,63	7,76
Дициклогексил-18-краун-6	6 донорных О 6 хелатных циклов	—	—	3,24	3,57
Валиномицин (в метаноле)	Сложная структура	1,20	2,95	2,65	3,34

возрастает расход моющих средств и мыла, так как они расходуются на образование нерастворимых солей кальция и магния.

Жесткость воды измеряется в миллимолях на литр (ммоль/л). Суммарная концентрация катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (в ммоль/л) называется общей жесткостью. Различают воду мягкую (жесткость < 2 ммоль/л), средней жесткости (жесткость $2 \dots 10$ ммоль/л) и жесткую (жесткость > 10 ммоль/л). Общая жесткость складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной). Карбонатная жесткость

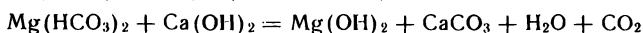
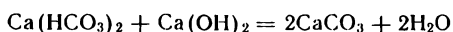
обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Ее можно устранить кипячением воды. При этом растворимые гидрокарбонаты разлагаются, а кальций и магний выпадают в осадок в виде нерастворимых солей:



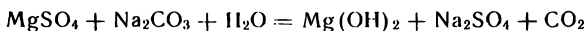
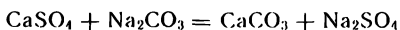
Некарбонатная жесткость вызвана наличием сульфатов, хлоридов, нитратов и фосфатов кальция и магния.

Общую жесткость воды обычно устраняют либо использованием реагентов, вызывающих осаждение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде нерастворимых солей, либо ионным обменом этих катионов на Na^+ или H^+ на катионитах.

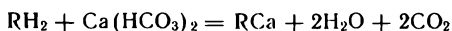
Для умягчения воды чаще других реагентов используют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 . При использовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ увеличивается pH воды и происходит нейтрализация гидрокарбонат-иона HCO_3^- :



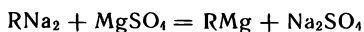
При использовании карбоната натрия (соды) происходят реакции:



При умягчении воды методом ионного обмена используют синтетические катиониты, полимерный каркас которых несет активные сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$. При пропускании жесткой воды через слой такого катионита в H-форме (RH_2) катионы H^+ замещаются катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Часто используют катиониты в натриевой форме RNa_2 , т. е. смолы, в которых активные группы вместо катионов H^+ содержат Na^+ :



В результате этих реакций катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} удаляются из раствора, а их место занимают не вызывающие жесткость воды Na^+ или H^+ .

16.4. Значение магния и кальция в природе и сельском хозяйстве

16.4.1. Магний и кальций в живой клетке

Магний и кальций относятся к числу биогенных макроэлементов. Физиологические функции катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} основаны на комплексообразовании с разнообразными биолигандами. Средние по прочности и лабильные координационные связи поз-

воляют катионам Mg^{2+} и Ca^{2+} изменять пространственное расположение О- и N-донорных групп биологических лигандов и тем самым переводить эти вещества из одного состояния в другое. Так, активируются и дезактивируются многие ферменты.

Роли катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в живой клетке вместе с тем различны, так как они обладают различными координационными возможностями. Обладающий меньшим радиусом Mg^{2+} образует более компактную и почти всегда октаэдрическую координационную сферу. Белки часто проявляют недостаточную конформационную гибкость и не могут насытить все шесть координационных позиций Mg^{2+} своими донорными группами. Катион Ca^{2+} крупнее и может координировать не только шесть, но и семь и даже восемь донорных атомов белков, от молекул которых поэтому требуется меньшая пластичность.

Магний особенно известен как активатор киназ — ферментов, связанных с превращениями фосфатов. Кроме того, катионы магния эффективно стабилизируют двойную спираль ДНК. Раскручивание спирали может возникнуть из-за отталкивания между отрицательно заряженными фосфатными группами. Связывание катионов Mg^{2+} с фосфатными группами нейтрализует их заряд и стабилизирует двойную спираль ДНК.

При недостатке магния в почве у растений возникает эндемическое заболевание — х л о р о з.

В биохимии растений особую роль играет комплексное соединение магния — х л о р о ф и л л (см. рис. 13.3, б). Хлорофилл является важнейшей частью фотосинтетического аппарата растительной клетки. Координационные связи между донорными атомами азота порфиринового цикла и катионом магния в хлорофилле не очень прочны, поскольку не реализуется максимально возможное для магния координационное число 6. Поэтому Mg^{2+} может быть замещен другими двухзарядными катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , а также двумя катионами H^+ . Однако ни один из этих катионов, внедренных в хлорофилл, не может повторить координационное поведение Mg^{2+} . Комплексные соединения порфиринового цикла с другими катионами не обеспечивают фотосинтетическую активность хлоропласта.

Благодаря избирательному действию клеточной мембраны концентрация катионов Mg^{2+} внутри клетки значительно выше, чем вне ее. И наоборот, концентрация кальция внутри клетки в тысячу раз меньше, чем снаружи. Увеличение концентрации катионов Ca^{2+} во внутриклеточном растворе инициирует ряд биохимических и физиологических процессов: сокращение мышечных волокон, передача нервного импульса от одного нейрона к другому, свертывание крови, выделение гормонов. Следует отметить, что повышения концентраций катионов Ca^{2+} в клетке кратковременны. Если бы концентрация кальция внутри клетки была высокой постоянно, то клетка погибла бы в результате взаимодействия катионов Ca^{2+} с фосфат-ионами и образования нерастворимого кристаллического гидроксилатапата.

Малорастворимые соли кальция играют роль конструкционного материала в организмах растений и животных. Мельчайшие кристаллы гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — неорганические компоненты скелета позвоночных. Минеральной основой клеточных стенок растений, панцирей моллюсков, скорлупы яиц служит карбонат кальция CaCO_3 .

16.4.2. Магний и кальций в сельском хозяйстве

Магний и кальций в питании человека. Масса кальция, содержащегося в организме человека, превышает 1 кг, из них 980 г сосредоточено в составе скелета. Содержание магния существенно меньше — около 20 г.

Для восполнения метаболических потерь взрослый человек должен в день потреблять не менее 5 г кальция и 0,5 г магния. Основная часть кальция и магния поступает в организм в составе пищевых продуктов, где они содержатся в виде малорастворимых солей, а также с питьевой водой, где они присутствуют в виде растворимых солей. При pH, преобладающем в желудке, фосфаты и другие малорастворимые соли магния и кальция растворяются. Всасывание кальция и магния происходит в кишечнике. Природный механизм, поддерживающий баланс кальция в человеческом организме, сложен.

Нарушения баланса кальция в организме приводят к многочисленным заболеваниям. Замедление поступления кальция в костную ткань вызывает деформацию костей у взрослых и рахит у детей. Плохая растворимость солей Ca^{2+} может приводить к обызвествлению стенок кровеносных сосудов, к образованию камней в желчном пузыре и почках.

Ресурсы и круговороты магния и кальция в природе. Так как запасы магния и кальция очень велики (см. табл. 16.1), их ресурсы практически не ограничены. Однако довольно часто растения испытывают недостаток усвояемого магния в почве.

Масштабы круговоротов этих элементов оцениваются их речными стоками, составляющими $5 \cdot 10^8$ т/год Ca^{2+} и $1,2 \cdot 10^8$ т/год Mg^{2+} .

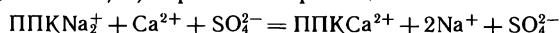
Первичным источником кальция и магния служат силикатные и карбонатные породы. Их выветривание приводит к растворению солей этих металлов в грунтовых водах. Значительны и техногенные источники кальция и магния. Это кальций фосфорных удобрений, кальций и магний средств химической мелиорации почв: карбоната кальция CaCO_3 , доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В условиях влажного климата катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} вымываются из почвы и выносятся в реки, моря, океаны, где они усваиваются морскими организмами (моллюски, кораллы, планктон и т. д.), после отмирания которых образуются карбонатные породы. Постоянные концентрации Mg^{2+} и Ca^{2+} в морской воде довольно значительны и брызгоунос их солей с ветрами на сушу также значителен.

Магний и кальций в почвах. Среднее содержание кальция в почвах составляет 1,37 %, а магния 0,63 %, что вполне достаточно для обеспечения физиологических потребностей растений. Почвы редко нуждаются в увеличении содержания катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Тем не менее карбонаты магния и кальция вносят в почвы для химической мелиорации. Целями химической мелиорации являются устранение избыточной кислотности почв, вредной для многих сельскохозяйственных культур (известкование), и устранение избыточной щелочности почв (гипсование).

Известкование основано на взаимодействии CaCO_3 с катионами H^+ почвенного поглощающего комплекса (ППК):



Гипсование сводится к внесению в почву гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вследствие его довольно высокой растворимости (0,02 моль/л) протекает реакция



Хорошо растворимый сульфат натрия вымывают из почвы.

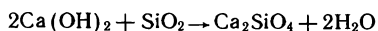
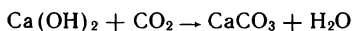
16.4.3. Соединения магния и кальция в народном хозяйстве

Соединения кальция и магния широко используют в строительстве в качестве конструкционных (известняк), отделочных (мрамор) и вяжущих материалов (цемент, известь).

Самый важный из вяжущих материалов — цемент, который получают при спекании во вращающихся печах из смеси известняка и глины (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). После обжига продукт спекания измельчают в тонкий порошок.

Обычный цемент (портландцемент) содержит ~60 % CaO с примесями MgO , ~20 % SiO_2 , 10 % Al_2O_3 и 10 % CaSO_4 и других веществ. На его основе готовят строительные растворы, т. е. смеси цемента с песком и водой, и бетоны, которые содержат, кроме того, много гравия. При замешивании с водой из оксидов цемента образуются высокомолекулярные алюмосиликаты, в которых катионы Ca^{2+} связаны в среднем с двумя молекулами H_2O каждый. В результате реакции «схватывания» строительные растворы и бетоны приобретают камнеобразное состояние.

С древности в качестве вяжущего материала используется известковый раствор — смесь гашеной извести, песка и воды. Он твердеет в результате взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 воздуха и SiO_2 песка:



16.5. Стронций и барий

По химическим свойствам стронций и барий очень близки к кальцию. Почвы содержат $2 \cdot 10^{-3} \%$ стронция и $5 \cdot 10^{-2} \%$ бария. Среднее содержание этих элементов в живом веществе: стронция $2 \cdot 10^{-3} \%$, бария $3 \cdot 10^{-3} \%$.

В организмах животных стронций накапливается в костной ткани. Этот элемент влияет на процесс формирования костей. Избыток стронция вызывает их ломкость — «стронциевый рахит». В организме стронций вытесняет цинк из соединений с белками, усиливает до патологического уровня выделение азота, серы и фосфора.

Соединения бария токсичны. Исключение составляет практически нерастворимый сульфат. Эта соль имеет белый цвет и используется в производстве белой краски — литопона.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Фосфид магния используют для борьбы с вредителями зерна. Объясните, почему это бинарное соединение обладает пестицидным действием только во влажных помещениях? Приведите соответствующее уравнение реакции.

2. Запишите формулу комплексного соединения, которое называется тетрафторобериллат(II) калия. Укажите внешнюю и внутреннюю координационные сферы, координационное число бериллия, заряд комплексного аниона. Напишите уравнения реакций диссоциации этого соединения.

3. Для улучшения хранимости хлебных изделий и сыра используют пропионат кальция, обладающий фунгиостатическим и бактериостатическим действием. Напишите уравнения диссоциации и гидролиза этой соли.

4. Почему именно природные карбонаты (известняк, доломит) используют для устранения избыточной кислотности почв?

5. Почему при гипсовании устраняется избыточная щелочность почв?

6. Почему кальций, а не магний играет главную роль в регуляции многих биохимических процессов клетки?

Глава 17

Элементы IIIA-подгруппы: бор, алюминий, галлий, индий, таллий

Бор — незаменимый биогенный микроэлемент. Алюминий образует многочисленные минералы, определяющие обменные и структурные свойства почвы.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Отличие электронного строения атомов бора и алюминия от строения других элементов подгруппы. Преобладание ковалентного характера связей в соединениях бора и двойственный ионно-ковалентный характер связей алюминия.

Физические и химические свойства элементного бора. Термодинамика образования бинарных соединений бора, их строение и химические свойства. Кислородные соединения бора: оксид, борная кислота, поликислоты бора, их соли.

Физические и химические свойства металлического алюминия. Термодина-

мика образования бинарных соединений алюминия из простых веществ, важнейшие химические свойства бинарных соединений алюминия.

Оксиды и гидроксиды алюминия, разнообразие их строения, амфотерность этих соединений, реакции их взаимного превращения.

Аквакомплекс катиона Al^{3+} , особенности его строения и поведения в растворах. Соли алюминия, их кристаллогидраты, растворимость в воде и гидролиз. Комплексные соединения алюминия, их устойчивость в водных растворах.

Бор и алюминий в биосистемах.

17.1. Общие свойства бора, алюминия и других элементов IIIA-подгруппы

В отличие от рассмотренных ранее IA- и IIA-подгрупп, образованных только металлами, в состав IIIA-подгруппы наряду с металлами алюминием Al, галлием Ga, индием In и таллием Tl входит и неметалл — бор B. Это проявление быстрого нарастания неметаллических свойств у элементов второго периода по мере увеличения порядкового номера.

По содержанию в земной коре из элементов IIIA-подгруппы выделяется алюминий (табл. 17.1), который по распространенности занимает третье место среди всех элементов (после кислорода и кремния) и первое место среди металлов. Алюминий входит в состав самых распространенных в земной коре минералов — алюмосиликатов. Среди самых распространенных: натриевый полевой шпат (альбит) $Na[AlSi_3O_8]$, кальциевый полевой шпат (анортит) $Ca[Al_2Si_2O_8]$,

Таблица 17.1. Распространенность и типы природных соединений элементов IIIA-подгруппы

	B	Al	Ga	In	Tl
Кларк	$5 \cdot 10^{-3}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Основные соединения земной оболочки	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, H_3BO_3 , $CaBSiO_4OH$	Полевые шпаты $Na[AlSi_3O_8]$, $Ca[Al_2Si_2O_8]$, $K[AlSi_3O_8]$, слюды, боксит	Галлит $CuGaS_2$	Рокезит $CuInS_2$, Индит $FeIn_2S_4$	Изоморфная примесь в кристаллических решетках PbS , FeS_2
Основные типы соединений биосферы и типы их биологической активности	Строение биологически активных соединений не установлено. Жизненно необходимый микроэлемент	Биологическая роль не выявлена. Почвообразующий элемент	Токсичны. Биологическая активность не выявлена		

калиевый полевой шпат (ортоклаз) $K[AlSi_3O_8]$ и слюды: биотит $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ и мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

Повсеместно распространены глины — продукты выветривания горных пород, содержащих полевые шпаты. Алюминий входит в состав множества других почвообразующих минералов. Для промышленности наибольшее значение из всех минералов алюминия имеет боксит — основное сырье для получения металлического алюминия. Других элементов этой подгруппы в земной коре значительно меньше. Бор образует больше 80 собственных минералов, из которых самыми известными являются: бора $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ и борная кислота сассолин H_3BO_3 . Минералы галлия и индия очень редки. Таллий собственных минералов не образует. Все эти металлы относятся к числу рассеянных элементов.

Потенциалы ионизации и электроотрицательности изменяются в IIIA-подгруппе немонотонно (табл. 17.2). Это объясняется строением электронных оболочек атомов. Хотя электронные формулы валентных подуровней одинаковы для всех элементов подгруппы, строение электронных остовов их атомов сильно различается. В отличие от металлов IA- и IIA-подгрупп, у которых атомные остовы описываются электронными формулами s^2p^6 , характерными для атомов благородных газов, в IIIA-подгруппе такие остовы имеют только бор и алюминий. У галлия и индия атомные остовы завершаются заполненными d -подуровнями, а у таллия — d - и f -подуровнями.

Электроотрицательности элементов в IIIA-подгруппе также изменяются немонотонно: наибольшая электроотрицательность — у бора, наименьшая — у алюминия. В соединениях для всех элементов IIIA-подгруппы, кроме таллия, характерна степень окисления +3, таллий в большинстве соединений проявляет степень окисления +1.

Бор образует преимущественно ковалентные связи. Степень ионности его наиболее полярной связи $B-F$ равна $\sim 60\%$. Связи с самой высокой ионностью образует алюминий, так как его электроотрицательность наименьшая в подгруппе. Степень ионности связи $Al-F$ равна $\sim 80\%$, а связи $Al-O$ $\sim 60\%$. Значительная ионность, ненасыщаемость связей означает, что их нельзя характеризовать средними значениями их энергий. Кроме того, ненасыщенность связей приводит к разнообразию координационных сфер. Например, Al^{3+} образует тетраэдры AlO_4^{5-} , октаэдры $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ и кубические структуры с восемью атомами кислорода в вершинах куба и катионом Al^{3+} в его центре.

Связи со значительной степенью ионности у бора и алюминия оказываются и наиболее прочными. Поэтому самые распространенные и важные соединения бора — это кислоты и соли, в которых его атом окружен тремя (sp^2 -гибридизация) или четырьмя (sp^3 -гибридизация) атомами кислорода. Эти связи имеют степень ионности около 40% .

Т а б л и ц а 17.2. Характеристики свойств элементов IIIA-подгруппы

Свойства	B	Al	Ga	In	Tl
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar] 3d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфигурации валентных подуровней	2s ² 2p ¹	3s ² 3p ¹	4s ² 4p ¹	5s ² 5p ¹	6s ² 6p ¹
Вакантные подуровни	—	3d	5s, 4d	6s, 4f	7s, 5f
Потенциалы ионизации, кДж/моль					
I ₁	800,6	577,6	578,8	558,3	589,3
I ₂	2427,0	1816,7	1979,0	1820,6	1971,0
I ₃	3659,8	2744,8	2963,0	2705,0	2878,0
Электроотрицательность	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Степени окисления*	—3, + <u>3</u>	+ <u>3</u> , +1	+ <u>3</u> , +1	+ <u>3</u> , +1	+ <u>1</u> , +3
Ионный радиус катиона M ³⁺ , пм	41	67,5	76	94	102,5
Основные типы гибридизации	sp ² , sp ³	sp ² , sp ³ , sp ³ d ²			
Основные геометрические формы соединений	Плоский треугольник, тетраэдр	Плоский треугольник, тетраэдр, октаэдр			
Металлический радиус, пм	79,4	143	122	162	170
Тип кристаллической решетки	Бор существует в нескольких модификациях	Кубическая гранцентрированная	Ромбическая	Тетрагональная гранцентрированная	Гексагональная плотноупакованная
Плотность, г/см ³	2,46; 2,35; 2,37 в зависимости от модификации	2,699	5,097	7,31	11,849
Температура плавления, °С	2075	660,4	29,8	156,8	303,6
Температура кипения, °С	~3700	~2500	2403	2024	1457

* В табл. 17.2 и в аналогичных ей подчеркнуты устойчивые степени окисления.

Катионы Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ образуют преимущественно солеобразные соединения, а также разнообразные комплексные соединения, в том числе аквакомплексы: например, Al³⁺ образует катионный аквакомплекс [Al(OH₂)₆]³⁺.

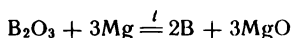
Сочетание термодинамических свойств металлов и их катион-

ных аквакомплексов таково, что сильным восстановителем в водных растворах среди элементов IIIA-подгруппы является только алюминий.

17.2. Бор

Элементное состояние и бинарные соединения. Кристаллический бор имеет металлический блеск и проявляет полупроводниковые свойства. Элементный бор существует в нескольких аллотропных модификациях. Все они состоят из структурных единиц, имеющих форму правильного двадцатигранника (икосаэдра) (рис. 17.1), образованного из двенадцати атомов бора. Атомы бора внутри одного икосаэдра и икосаэдры между собой связаны очень прочно, поэтому кристаллический бор имеет высокие температуры плавления и кипения (см. табл. 17.2), а также большую твердость. Тверже него из простых веществ только алмаз.

Получение элементного бора осуществляют восстановлением B_2O_3 металлическим магнием:



Элементный бор химически инертен и при обычных условиях взаимодействует только с фтором. При сильном нагревании бор окисляется хлором, кислородом, серой и азотом с образованием соответствующих бинарных соединений (табл. 17.3). Нагревая бор с углеродом до температуры выше $1300^\circ C$, получают карбид бора. В результате реакции с расплавленным магнием бор восстанавливается, образуя борид магния MgB_2 . С водородом бор не взаимодействует, поэтому получение гидридов бора прямым синтезом невозможно.

На чистый элементный бор не действуют кипящие хлороводородная и фтороводородная кислоты. Горячие кислоты-окислители, концентрированные азотная и хромовая кислоты, а также «царская водка» медленно окисляют бор до борной кислоты. При сплавлении бора с щелочами образуются бораты.

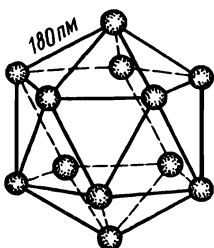
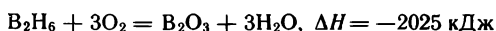


Рис. 17.1. Структура бора (элементарная ячейка — икосаэдр)

Гидриды бора (бораны) термодинамически неустойчивы. Гидрид бора, отвечающий простейшей формуле BH_3 , в обычных условиях не существует. Известно несколько десятков соединений бора с водородом более сложного состава, самое простое из которых диборан отвечает формуле B_2H_6 .

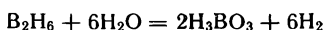
При нагревании без доступа воздуха бораны разлагаются на бор и водород, что используется для получения чистого элементного бора. На воздухе они воспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты:



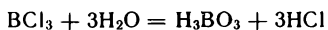
Т а б л и ц а 17.3. Бинарные соединения бора и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

					$B_2H_6(g)$ +87
$BeB_2(k)$ —65		$B_4C(k)$ —38,3	$BN(k)$ —228	$B_2O_3(k)$ —1193	$BF(g)$ —1119
$MgB_2(k)$ —100,3	$AlB_{1,2}(k)$ —236,3	$B_4Si(k)$ ≈ 0	$BP(k)$ —95	$B_2S_3(k)$ —238	$BCl_3(g)$ —389

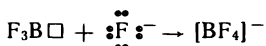
При взаимодействии боранов с водой образуется борная кислота и выделяется водород:



Галогениды бора при обычных условиях находятся в разных агрегатных состояниях: фторид BF_3 и хлорид BCl_3 бора — газы, бромид BBr_3 — жидкость, иодид BI_3 — твердое вещество. Все галогениды бора легко гидролизуются:



Молекулы галогенидов бора имеют форму плоского треугольника с углом между связями ГВГ (где Г — галоген) 120° , что отвечает sp^2 -гибридизации орбиталей атома бора. Наличие свободной несвязывающей орбитали придает галогенидам бора акцепторные свойства. При взаимодействии с электроно-донорными частицами галогениды бора образуют комплексные соединения:



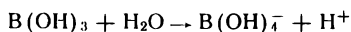
В результате заполнения всех четырех орбиталей атом бора приобретает sp^3 -гибридизацию, а комплексные соединения имеют тетраэдрическое строение. sp^3 -Гибридизация характерна для всех комплексных соединений с атомом бора в качестве комплексообразователя.

Оксид бора B_2O_3 — обычно стеклообразное, бесцветное, трудно кристаллизующееся вещество. Кристаллы B_2O_3 образованы структурными элементами двух типов: плоскими треугольниками BO_3 с sp^2 -гибридизованными орбиталями атомов бора и тетраэдрами BO_4 с sp^3 -гибридизованными орбиталями атомов бора. Фрагменты $B-O-B$ легко разрушаются под действием воды, поэтому B_2O_3 — гигроскопичное вещество, образующее с водой борную кислоту:

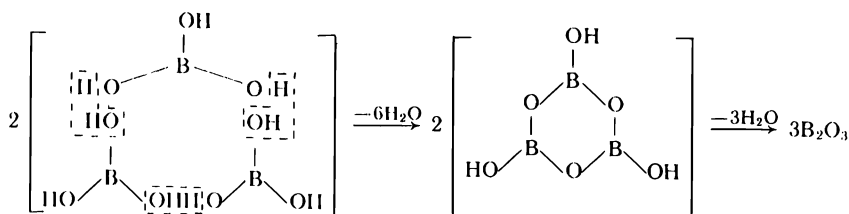


Борная кислота (ортоборная кислота) H_3BO_3 — кристаллическое вещество. Слоистая структура кристаллов борной кислоты с sp^2 -гибридизованным бором обусловлена образованием водородных связей (см. рис. 14.3). Слои соединены между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Борная кислота является слабой одноосновной кислотой ($K = 7,3 \cdot 10^{-10}$). В отличие от обычных кислот она не отщепляет катион H^+ , а вызывает смещение равновесия диссоциации молекул воды, присоединяя за счет донорно-акцепторного взаимодействия гидроксид-ион OH^- :

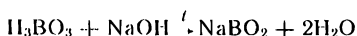


При обезвоживании борной кислоты сначала образуется полимерная метаборная кислота $(\text{HBO}_2)_n$ и только после полного удаления воды получается оксид бора:

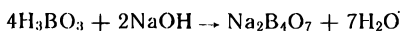


Очевидно, что и обратный процесс — растворение оксида бора — идет через промежуточные стадии.

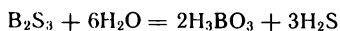
При нейтрализации ортоборной кислоты не образуются ортобораты, содержащие ион BO_3^{3-} , а получаются метабораты



или соли полиборных кислот, например, тетрабораты:



Сульфид бора B_2S_3 — неорганический полимер. При растворении в воде B_2S_3 полностью гидролизуется:



Нитрид бора BN, подобно углероду, образует две кристаллические модификации: слоистую, сходную по структуре с графитом, и алмазоподобную. Алмазоподобная модификация нитрида бора используется в качестве абразивного материала.

Карбид бора B_4C имеет сложную структуру из катионов B_4^{+2} (икосаэдры) и анионов C_3^{-} . Это очень твердое и химически инертное вещество, используемое для изготовления жаропрочной керамики и композиционных материалов.

Бориды металлов и соединения бора с кремнием и фосфором имеют, подобно B_4C , сложное строение. Постепенно они находят все более широкое применение

как материалы с особыми свойствами: твердостью, жаропрочностью.

Бор в сельском хозяйстве. Среднее содержание бора в почвах ($1 \cdot 10^{-3} \%$) и в растениях ($1 \cdot 10^{-4} \%$) невелико, но достаточно, чтобы бор оказывал большое влияние на развитие растений. Поэтому бор относится к числу жизненно важных микроэлементов. Хотя формы биосоединений и механизм биологической активности бора не установлены, показано, что в растительных клетках большая часть бора сосредоточена в клеточных стенках. Бораты ингибируют некоторые ферментативные реакции, при недостатке бора происходит разрушение мембран, бор оказывает большое влияние на метаболизм и транспорт углеводов.

При недостатке бора у растений отмирают точки роста, проявляется некроз тканей, при отсутствии бора в почве растения не дают семян.

Для устранения дефицита бора используют борные удобрения, в качестве которых выступают борная кислота, боросуперфосфат и бормагниевое удобрение.

Избыточное содержание бора в почвах так же нежелательно, как и недостаток, потому что оно вызывает заболевания растений. При высоких концентрациях бора в кормах наблюдаются энтериты животных.

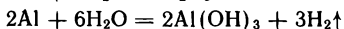
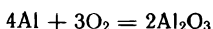
17.3. Алюминий

Элементное состояние и бинарные соединения. Алюминий — легкоплавкий серебристый металл малой плотности, обладает высокой электрической проводимостью и пластичностью. От взаимодействия с кислородом, парами воды и углекислым газом атмосферы алюминий защищен плотной оксидной пленкой.

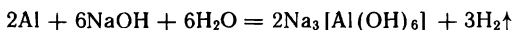
Алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$.

Алюминий является химически активным металлом. При комнатной температуре он реагирует с хлором и бромом, а при нагревании — с фтором, иодом, серой, азотом, углеродом с образованием соответствующих бинарных соединений (табл. 17.4). С водородом алюминий не реагирует.

После удаления защитной оксидной пленки алюминий интенсивно окисляется, образуя оксид Al_2O_3 , и реагирует с водой, вытесняя из нее водород:



Алюминий, как и бериллий, — амфотерный металл. Он реагирует не только с растворами кислот, но и растворами щелочей:



Поведение его при взаимодействии с кислотами определяется наличием оксидной пленки. Алюминий легко растворяется в

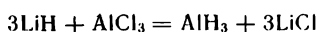
Т а б л и ц а 17.4. Бинарные соединения алюминия и их значения $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (кДж/моль)

			$(\text{AlH}_3)_n(\text{к})$ +46
$\text{Al}_4\text{C}_3(\text{к})$ —196	$\text{AlN}(\text{к})$ —287,4	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$ —1582	$\text{AlF}_3(\text{к})$ —1431
Сплавы $\text{Al}_x\text{Si}(\text{к})$ <0	$\text{AlP}(\text{к})$ —178,7	$\text{Al}_2\text{S}_3(\text{к})$ —492	$\text{AlCl}_3(\text{к})$ —629

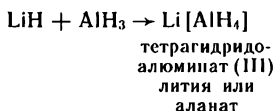
кислотах, которые разрушают пленку, например, в HCl . Но кислоты-окислители, которые стабилизируют оксидную пленку (например, концентрированные азотная и серная кислоты), растворения алюминия не вызывают.

Сравнивая значения $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ важнейших бинарных соединений алюминия (см. табл. 17.4), можно отметить, что наиболее прочные связи алюминий образует с кислородом и фтором. Однако фтора в природе по сравнению с кислородом немного, поэтому соединения со связями Al—F встречаются редко, подавляющее большинство природных соединений алюминия содержит связи Al—O .

Г и д р и д а л ю м и н и я (а л а н) $(\text{AlH}_3)_n$ — твердое нелетучее полимерное соединение, которое нельзя получить синтезом из простых веществ. Получают его косвенным путем, например при взаимодействии гидрида лития и хлорида алюминия, растворенных в эфире:



При взаимодействии гидрида алюминия с гидридами щелочных и щелочно-земельных металлов в неводной среде образуются комплексные алюмогидриды:



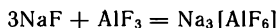
При нагревании и при взаимодействии с водой алюмогидриды разлагаются с выделением H_2 .

Г а л о г е н и д ы а л ю м и н и я разнообразны по структурам и по химическому поведению. Орбитали атома алюминия в них находятся в состоянии sp^2 -, sp^3 - или sp^3d^2 -гибридизации.

Ф т о р и д а л ю м и н и я существенно отличается по свойствам от других галогенидов этого металла. AlF_3 — термодинамически устойчивое соединение с преобладанием ионного характера связи (ионность связи $\sim 80\%$) и высокой температурой плавления. Прочность кристаллической решетки, обусловленная ин-

тенсивным электростатическим взаимодействием небольших по размерам ионов Al^{3+} и F^- , а также большим зарядом катиона, является причиной малой растворимости фторида алюминия в воде.

При взаимодействии с фторидами щелочных металлов AlF_3 образует комплексные соли, кристаллическая решетка которых содержит гексафтороалюминат-ионы AlF_6^{3-} , где орбитали атома алюминия находятся в состоянии sp^3d^2 -гибридизации:



Наиболее известным из подобных соединений является гексафтороалюминат натрия, который встречается в природе в виде минерала криолита.

В молекулах остальных галогенидов алюминия — хлорида AlCl_3 , бромида AlBr_3 и иодида AlI_3 — преобладает ковалентный характер химической связи. Эти вещества сравнительно легкоплавки и легколетучи, в результате того, что между их молекулами с насыщенными ковалентными связями в кристаллах и в расплавах действуют слабые вандерваальсовы силы. Растворение кристаллических AlCl_3 , AlBr_3 и AlI_3 в воде происходит с выделением большого количества теплоты и сопровождается сильным, но обратимым гидролизом. При кристаллизации из водных растворов галогениды алюминия выделяются в виде кристаллогидратов: $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Br}_3$ и $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{I}_3$.

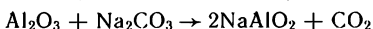
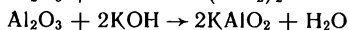
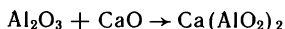
Оксид алюминия (г л и н о з е м) Al_2O_3 существует в нескольких кристаллических модификациях и в аморфном состоянии.

Из кристаллических модификаций Al_2O_3 наиболее устойчивой является α -форма. В кристаллах α - Al_2O_3 атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, атомы алюминия занимают $2/3$ октаэдрических пустот этой упаковки, а $1/3$ пустот остается незанятой. В результате координационное число каждого атома алюминия равно 6, т. е. он находится в центре октаэдра, образованного шестью атомами кислорода. Благодаря прочности этой кристаллической решетки α -форма оксида алюминия является чрезвычайно твердым и тугоплавким соединением с температурой плавления 2053°C . Велика и химическая устойчивость α - Al_2O_3 ; при обычных условиях он не реагирует с водой, кислотами. Растворы щелочей растворяют его лишь после продолжительного нагревания. В природе α -форма оксида алюминия образует минерал **к о р у н д**.

γ -Форма оксида алюминия более активна, чем α -форма, легко поглощает воду и растворяется в кислотах. В отличие от α -формы атомы кислорода в кристаллах γ -формы Al_2O_3 образуют не гексагональную, а кубическую плотнейшую упаковку, в пустотах которой располагаются атомы алюминия. γ -Форма образуется в результате обезвоживания гидроксида алюминия при невысокой температуре (около 450°C). При нагревании до температур, превышающих 900°C , γ - Al_2O_3 необратимо переходит в α - Al_2O_3 .

Аморфный оксид алюминия (алюмогель) отличается способностью быстро поглощать влагу. Получают его медленным (в течение 1...2 сут) обезвоживанием гидроксида алюминия при температурах ниже 35 °С. Имеющий большое число пор алюмогель, поглощая влагу, не набухает. Используется алюмогель для осушки газов, осветления растворов в сахарном производстве.

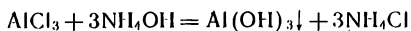
Проявляя амфотерные свойства, оксид алюминия при сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов образует а л ю м и н а т ы:



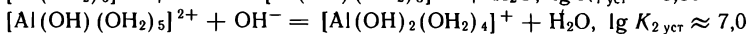
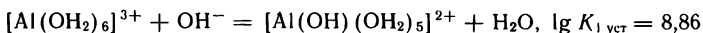
Алюминаты рассматривают как соли метаалюминиевой кислоты HAlO_2 , но ионы состава AlO_2^- реально не существуют ни в твердых алюминатах, ни в растворах. При растворении в воде алюминаты гидролизуются с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$. Алюминат натрия NaAlO_2 образуется на одной из стадий переработки бокситов* в глинозем, NaAlO_2 и KAlO_2 используют для проклеивания бумаги и протравливания тканей.

Гидроксид алюминия существует в трех кристаллических модификациях: гиббсит (гидраргиллит), байерит, нордстрандит, а также в аморфной форме.

Аморфный гидроксид алюминия образуется в виде студенистого белого осадка в результате реакции в растворе между солью алюминия и слабощелочным раствором аммиака:



Следует отметить, что приведенное уравнение не отражает сложный механизм многостадийного процесса образования полимерного гидроксида алюминия, а формула $\text{Al}(\text{OH})_3$ не отражает истинный состав полимера. На самом деле появление в растворе гидроксид-ионов OH^- вызывает смещение равновесия диссоциации молекул воды, входящих в состав первичной гидратной оболочки катиона Al^{3+} , и в растворе появляются комплексные ионы, содержащие в качестве лигандов не только молекулы воды, но и гидроксид-ионы OH^- :

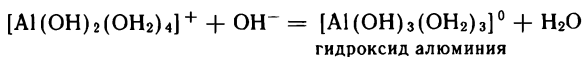


Наряду с образованием гидроксокомплексов происходит их полимеризация, в результате которой в растворе появляются многоядерные комплексные ионы (см. гл. 13).

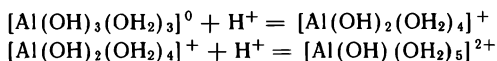
Увеличение числа гидроксид-ионов OH^- в составе комплексов и слияние комплексов во все более крупные многоядерные обра-

* Бокситы — минералы, представляющие собой смеси гидроксидов и метагидроксидов алюминия.

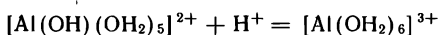
зования приводит к появлению в растворе аморфного осадка гидроксида алюминия:



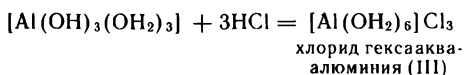
Гидроксид алюминия — амфотерное основание. В зависимости от того, с каким веществом оно вступает в реакцию, $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно рассматривать и как кислоту, и как основание. В реакциях с кислотами гидроксид алюминия проявляет себя как слабое основание и растворяется в результате образования комплексных катионов, содержащих больше молекул воды, чем гидроксид-ионов OH^- :



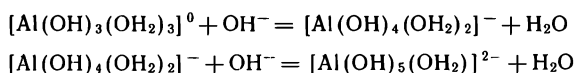
Цепочка превращений заканчивается образованием аквакомплекса алюминия:



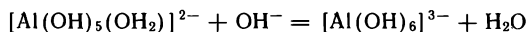
С учетом этого реакцию растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ хлороводородной кислотой можно записать так:



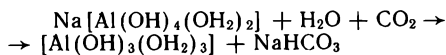
В реакциях со щелочами гидроксид алюминия растворяется в результате образования комплексных анионов, содержащих больше гидроксид-ионов OH^- , чем молекул воды:



В этом случае цепочка превращений заканчивается образованием гидроксокомплекса алюминия:



Г и б б с и т (г и д р а р г и л л и т) образуется при медленном пропускании газообразного оксида углерода (IV) в раствор гидроксоалюминатов щелочных металлов, т. е. при очень осторожном снижении рН этих растворов:



Гиббсит имеет слоистую кристаллическую решетку (рис. 17.2). Слои состоят из октаэдров $\text{Al}(\text{OH})_6$. В центре каждого октаэдра располагается катион Al^{3+} . в вершинах — шесть гидроксид-ионов OH^- . Октаэдры соединены

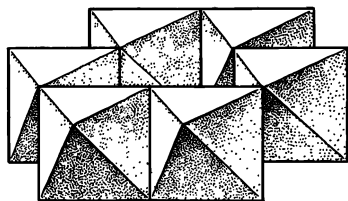


Рис. 17.2. Структура гиббсита (гидраргиллита)

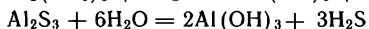
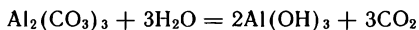
ребрами. Таким образом, у двух соседних октаэдров два атома кислорода общие, другими словами, каждая пара атомов алюминия связана двумя кислородными мостиками Al—O—Al . Кристаллический гиббсит менее химически активен, чем аморфный свежесозаженный гидроксид алюминия: в кислотах он растворяется лишь при нагревании.

При нагревании до 200°C гиббсит теряет воду и превращается в метагидроксид алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$. Это соединение образует в природе две кристаллические модификации: бемит и диаспор. Бемит при нагревании выше 300°C теряет воду и превращается в γ -форму оксида алюминия, а диаспор при 420°C — в α -форму оксида алюминия (корунд).

Соли кислородсодержащих кислот, комплексные соединения в растворах. При взаимодействии молекул воды и катиона Al^{3+} образуется очень прочный аквакомплекс — первичная гидратная оболочка катиона Al^{3+} , которая состоит из шести молекул воды, находящихся в вершинах октаэдра. Вторичная гидратная оболочка Al^{3+} весьма велика, ее радиус составляет ~ 500 пм, что значительно больше, чем, например, у Mg^{2+} (см. табл. 16.3). Время жизни молекул воды в составе аквакомплекса алюминия существенно превышает время жизни молекул воды в аналогичных аквакомплексах щелочно-земельных металлов и даже бериллия (см. рис. 15.1).

Соли алюминия и кислородсодержащих кислот могут быть получены в результате растворения металлического алюминия, его оксида или гидроксида в соответствующей сильной кислоте или сплавлением оксидов. Из водных подкисленных растворов соли сильных кислот выделяются в виде кристаллогидратов, например $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. В промышленности используют двойные соли, содержащие в кристаллической решетке наряду с катионом алюминия еще и однозарядный катион (NH_4^+ , Na^+ , K^+). Такие соли называют квасцами. Квасцы имеют общую формулу $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, например алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

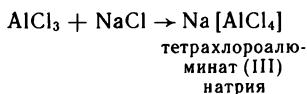
Соли алюминия в водных растворах испытывают гидролиз по катиону (см. гл. 8). Вследствие гидролиза соли алюминия и многоосновных слабых кислот не могут быть получены из водных растворов и просто не совместимы с нею. Полученные другим путем, эти соли при контакте с водой полностью гидролизуются:



В воде не разлагаются и растворяются только соли сильных кислот или кислот, анионы которых образуют с катионом алюминия комплексы.

Малый радиус и большой положительный заряд катиона Al^{3+} служат причиной того, что он является активным комплексообразователем. Если донорные атомы невелики (O, F, N), то алюминий проявляет координационное число 6, например $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$,

$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Если же донорные атомы имеют значительные радиусы, то в расплавах и в неводных растворителях образуются тетраэдрические анионы типа $[\text{AlCl}_4]^-$ и $[\text{AlBr}_4]^-$:



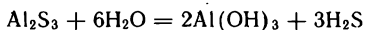
Подобные комплексы неустойчивы в водных растворах, значения констант их устойчивости невелики.

Наибольшей устойчивостью в воде обладают комплексные соединения с анионами F^- , OH^- и с полидентатными O- и N-донорными лигандами. Ниже приведены значения $\lg \beta$, характеризующие комплексы, в которых у катиона Al^{3+} четыре или все шесть координационных мест заняты донорными атомами лигандов.

Комплекс . . .	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Al}(\text{ЭДТА})]$
$\lg \beta_4$	33,0	5,1	18,53	13,0	—
$\lg \beta_6$	—	—	20,67	16,3	16,5

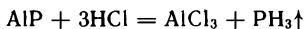
Еще более устойчивые комплексы образует катион Al^{3+} с некоторыми полидентатными лигандами биогенного происхождения. Так, например, комплекс с тремя молекулами глутаминовой кислоты имеет $\lg \beta = 38,7$, а комплексы с полифенолами — еще большую прочность. Существование подобных комплексов в почвенных растворах может способствовать подвижности алюминия.

Сульфид алюминия Al_2S_3 при взаимодействии с водой полностью гидролизуетс:



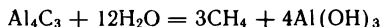
Нитрид алюминия AlN — очень твердое вещество, близкое по кристаллической структуре к алмазу: каждый атом алюминия окружен тетраэдром из атомов азота. В обычных условиях AlN устойчив к действию почти всех кислот и щелочей. Кислородом воздуха он окисляется только при температурах около 1000°C . Используя твердость и химическую инертность AlN , из него изготавливают тигли, износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия.

Фосфид алюминия AlP — менее устойчивое соединение, чем нитрид алюминия, в разбавленной соляной кислоте медленно разлагается с выделением фосфина:



AlP является полупроводниковым материалом. В сельском хозяйстве используется в качестве компонента фумигантов для обеззараживания зернохранилищ.

Карбид алюминия Al_4C_3 в противоположность AlN и AlP мгновенно разлагается водой с образованием метана:



Алюминий в природе и промышленности. Алюминий входит в состав тканей и межклеточных растворов растений и животных, хотя ни его роль в метаболизме организмов, ни формы соединений, обладающих биологической активностью, не выявлены. Ежедневно человек потребляет с пищей около 40 мг алюминия. Избыток алюминия в пище нарушает процесс всасывания фосфатов в кишечнике.

Растения усваивают алюминий из почв, где он содержится в виде большого числа разнообразных соединений. Среднее содержание алюминия в почвах составляет 7,1 %, что позволяет отнести его наряду с кислородом, кремнием и углеродом к числу важнейших почвообразующих элементов.

Самыми распространенными соединениями алюминия в почвах являются алюмосиликаты и силикаты алюминия: полевые шпаты, слюды, глинистые минералы, рассматриваемые в следующей главе. Среди минералов, образуемых алюминием, по распространенности выделяется **г и б б с и т** (г и д р а р г и л л и т) — $\text{Al}(\text{OH})_3$. Неполные метагидроксиды с общей формулой $\text{AlO}(\text{OH})$ — **б е м и т** и **д и а с п о р** — в почвах встречаются реже.

Содержание, а также формы соединений, в виде которых алюминий присутствует в почвенных растворах, определяются, в первую очередь, их значениями pH. В интервале pH от 4 до 9, который наиболее характерен, могут одновременно присутствовать частицы различного состава: $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}]^{2+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_8]^+$. В составах всех этих многоядерных комплексов присутствуют не отмеченные в формулах молекулы воды. Алюминий может образовывать соединения с органическими компонентами почв, имеющими карбоксильные и фенольные функциональные группы.

С фосфат-ионами алюминий образует трудно растворимые соединения, в частности **в а р и а з и т**: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, что может затруднять фосфатное питание растений и приводить к непроизводительным затратам фосфорных удобрений.

По масштабам производства и использования в народном хозяйстве алюминий занимает среди металлов второе место после железа. Прежде всего алюминий и его сплавы широко используют в качестве конструкционных материалов. Сплавы алюминия: **д у р а л ю м и н ы** ($\text{Al} + \text{Cu} + \text{Mg} + \text{Mn}$), **м а г н а л и н** ($\text{Al} + \text{Mg} + \text{Mn}$), **с и л у м и н ы** ($\text{Al} + \text{Si} + \text{Cu} + \text{Mg} + \text{Mn}$) благодаря сочетаниям самых разнообразных свойств находят применение во всех отраслях машиностроения, в том числе и в сельскохозяйственном машиностроении.

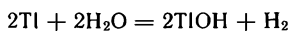
Чистый металлический алюминий применяют в качестве раскислителя в производстве сталей и для восстановления металлов из оксидов. Обладая хорошей электрической проводимостью, он находит очень важное применение в электротехнике, заменяя дефицитную медь.

17.4. Галлий, индий, таллий

Галлий, индий и таллий — мягкие серебристые металлы. Галлий выделяется среди других металлов экстремально низкой температурой плавления. Это объясняется тем, что его кристаллическая решетка состоит не из отдельных атомов, а из двухатомных молекул Ga_2 . Все три металла получают электролизом водных растворов их солей. Галлий, а также индий используют в основном в производстве полупроводниковых приборов.

Для галлия и индия характерна степень окисления $+3$, у таллия более устойчивы соединения со степенью окисления $+1$.

При обычных условиях галлий и индий устойчивы на воздухе, благодаря наличию оксидной пленки, которая защищает их от окисления, таллий окисляется. При комнатной температуре Ga , In и Tl реагируют с галогенами, растворяются в кислотах с выделением водорода; галлий растворяется в концентрированных растворах щелочей. При нагревании металлы семейства галлия реагируют с серой, селеном, фосфором. С водородом Ga , In и Tl не взаимодействуют. С водой галлий и индий не реагируют. Таллий вытесняет из воды водород:



Гидриды галлия GaH_3 и индия InH_3 — полимеры. Их получают не прямым синтезом из элементов, а косвенным путем. Они неустойчивы, легко разлагаются.

Оксиды галлия Ga_2O_3 и индия In_2O_3 образуются при нагревании металлов с кислородом, в этих же условиях таллий дает смесь двух оксидов: Tl_2O_3 и Tl_2O . Оксид галлия Ga_2O_3 , подобно Al_2O_3 , проявляет отчетливо выраженные амфотерные свойства. У In_2O_3 они выражены слабо, а у оксидов таллия отсутствуют.

В воде оксиды галлия, индия и таллия не растворяются, но легко растворяются в кислотах. При этом образуются аквакомплексы типа $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Гидроксиды состава $\text{M}(\text{OH})_3$ получают так же, как гидроксид алюминия. Амфотерные свойства гидроксидов убывают в ряду $\text{Ga}(\text{OH})_3 > \text{In}(\text{OH})_3 > \text{Tl}(\text{OH})_3$. Таллий образует TlOH , который хорошо растворим в воде и является сильным основанием.

Галогениды галлия, индия и таллия во многом аналогичны галогенидам алюминия: они легкоплавки и легколетучи.

Галлий, индий и таллий образуют много солей с кислородсодержащими кислотами, большая часть которых хорошо растворима в воде. Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов. Все соли галлия, индия и таллия (III) гидролизуются.

1. Сравните химические свойства алюминия и бериллия. В чем они похожи и в чем различаются?

2. Бор является материалом новой техники, в частности, он находит применение в производстве сплавов. Какие свойства бора при этом используются?

3. Какие свойства делают алюминий и его сплавы важнейшими конструкционными материалами? Какое из химических свойств снижает ценность алюминевых конструкционных материалов?

4. В почвенном растворе алюминий может присутствовать в виде многоядерных комплексов, например $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_4(\text{OH})_{10}]^{2+}$. В приведенных формулах не отмечены молекулы воды, играющие вместе с гидроксид-ионами роль лигандов. Учитывая характерное для алюминия координационное число, напишите полные формулы этих многоядерных комплексов.

5. Миграции алюминия в почвах, как правило, не играют существенной экологической роли. Как, по вашему мнению, может меняться растворимость и подвижность алюминия в результате выпадения кислотных дождей, содержащих серную, азотную и соляную кислоты? Какую опасность может представлять накопление растворимых соединений алюминия в небольших водоемах для гидробионтов и птиц? Отвечая на последний вопрос, попытайтесь сравнить прочность координационных связей, образуемых алюминием и металлами-активаторами ферментов: магнием, кальцием, натрием, калием.

Глава 18

Элементы IVA-подгруппы: углерод, кремний, германий, олово, свинец

Особые химические свойства углерода делают его одним из важнейших биогенных элементов. Изучение свойств связей углерода в неорганических соединениях позволяет понять химические основы биогенной роли этого элемента.

Кремний обладает малым числом устойчивых связей. Особое значение имеет только его связь Si—O , обладающая высокой прочностью. Эта связь существует во многих минералах земной коры и почвы.

При изучении данной главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Особенности химических связей углерод — углерод, связей углерода с водородом, азотом и кислородом и связей кремния с кислородом. Вытекающие из свойств связей различия в природе биополимеров и силикатов как важнейших классов природных соединений углерода и кремния.

Химия неорганических соединений углерода: простейших углеводородов, углекислого газа и его производных, комплексных соединений с С-донорными лигандами.

Особенности связей C—H , C—C , C=O как основа биоэнергетики и конструкционных ролей углеводов и липидов в клетке.

Значение соединений углерода в сельском хозяйстве. Круговорот углерода в природе. Топливная энергетика, полимеры как технические материалы с широким спектром свойств. Экологические аспекты химии углерода.

Химия бинарных соединений кремния. Особенности их термодинамики, их реакции с водой и кислородом

Кремнезем, силикаты и алюмосиликаты как почвообразующие минералы. Особенности строения водонабухающих, способных к ионному обмену силикатов типа монтмориллонита. Их значение для плодородия почв.

Народнохозяйственные применения силикатов и других соединений кремния. Особенности химии германия, олова и свинца. Применение этих элементов и их соединений. Экологическая опасность соединений свинца.

18.1. Общие свойства углерода, кремния и других элементов IVA-подгруппы

Элементы IVA-подгруппы отличаются друг от друга больше, чем элементы IIIA-подгруппы. Углерод C и кремний Si — неметаллы. Олово Sn и свинец Pb в целом обладают химическими свойствами металлов. Германий Ge занимает промежуточное положение.

Число известных органических соединений превышает уже 7 млн. и продолжает расти. Эти соединения имеют сложное строение, термодинамически неустойчивы, и в условиях земной биосферы в большинстве своем довольно быстро окисляются кислородом. Неорганическими считаются те немногочисленные соединения углерода, в которых имеется один, два, изредка — три атома C, а также комплексы с углеродсодержащими лигандами.

Химические свойства кремния сильно отличаются от свойств углерода. В геохимии кремний играет столь же важную роль, как углерод в биосфере. Он образует около пятисот силикатов — самый многочисленный класс минералов, масса которых составляет около 75 % массы земной коры.

Углерод, кремний и свинец — распространенные элементы земной коры, но их содержание резко различается (табл. 18.1).

Таблица 18.1. Распространенность и типы природных соединений элементов IVA-подгруппы

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Кларк	$2,3 \cdot 10^{-2}$	29,5	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Основные соединения литосферы	Карбонаты, горючие сланцы, каменный уголь, нефть, природный горючий газ	Кварц, силикаты, алюмосиликаты	Примеси в силикатах и сульфидах металлов	Сульфиды	
Основные типы соединений биосферы и биоактивность	Белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы	Кремниевые кислоты — компоненты твердых тканей стеблей, скелетов	Содержится в золе каменных углей. Биоактивность не выявлена	Биоактивность не выявлена	Аккумулируется в костных тканях, ядовит

Т а б л и ц а 18.2. Характеристики свойств элементов IVA-подгруппы

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Внутренние электронные остовы	[He]	[Ne]	[Ar] $3d^{10}$	[Kr] $4d^{10}$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}$
Конфигурация валентных подуровней	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Вакантные подуровни	—	$3d$	$4d, 5s$	$6s, 4f$	$7s, 5f$
Электроотрицательность	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Ковалентный радиус, пм	77	117	122	141	175
Степени окисления*	-4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, <u>+4</u>	-4, +2, <u>+4</u>	-4, +2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	<u>+2</u> , +4
Основные типы гибридизации	sp, sp^2, sp^3	sp^3, sp^3d, sp^3d^2			
Основные геометрические формы соединений	Тетраэдр, трехлучевая звезда	Тетраэдры, тригональные бипирамиды, октаэдры			
Плотность, г/см ³	2,2 (графит)	2,33	5,35	7,29 (β-олово)	11,34
Температура плавления, °C	3800 (графит)	1423	958	232	327
Температура кипения, °C	—	2355	~2850	2690	1750

* Подчеркнуты устойчивые степени окисления.

Германий и олово — редкие элементы. Германий почти не образует собственных минералов и является рассеянным элементом. Углерод образует месторождения каменного угля, горючих сланцев, нефти, горючего природного газа. Олово и свинец входят в состав полиметаллических руд, т. е. руд, содержащих несколько металлов.

Физические и химические свойства элементов IVA-подгруппы показаны в табл. 18.2. Различие этих свойств отражает особенности строения электронных оболочек атомов: различные электронные остовы атомов, подуровни валентных орбиталей и вакантные подуровни. Атом углерода выделяется отсутствием вакантных подуровней, близко расположенных к валентным подуровням $2s$ и $2p$, у кремния есть вакантный $3d$ -подуровень, а у атомов остальных элементов подгруппы по два близко расположенных вакантных подуровня.

Многие особенности химии углерода и кремния определяются различиями в прочности их типичных связей, средние энергии которых представлены ниже:

Одинарные связи	C—H	C—C	C—N	C—O	C—F
Энергия, кДж/моль	413	348	292	352	441
Двойные связи	—	C=C	C=N	C=O	—
Энергия, кДж/моль	—	607	615	724	—
Тройные связи	—	C≡C	C≡N	C≡O	—
Энергия, кДж/моль	—	839	891	1072	—
Одинарные связи	—	C—Si	C—P	C—S	C—Cl
Энергия, кДж/моль	—	290	272	259	328
Одинарные связи	Si—H	Si—C	Si—N	Si—O	Si—F
Энергия, кДж/моль	323	290	330	368	541
Одинарные связи	—	Si—Si	Si—P	Si—S	Si—Cl
Энергия, кДж/моль	—	226	213	293	360

Сравнение энергий типичных связей углерода и кремния позволяет сделать ряд выводов.

1. Углерод образует прочные одинарные σ -связи с водородом и фтором, а также прочные одинарные, двойные и тройные связи углерод — углерод, связи с азотом и кислородом. Двойные и тройные связи углерода приблизительно вдвое и втрое прочнее одинарных.

2. Одинарные σ -связи углерода с элементами третьего периода менее прочны. Поэтому термодинамически более устойчивыми и распространенными являются соединения углерода с водородом, кислородом и азотом.

3. Кремний образует прочные одинарные σ -связи с водородом, углеродом, кислородом, фтором и хлором. Его σ -связи с другими элементами менее прочны. Кроме того, он не образует прочных кратных связей.

Особенности связей углерода и кремния отражают и объясняют различие химической природы этих двух элементов.

Так как атом углерода может иметь четыре σ -связи, он способен прочно связывать атомы C, N и O в гибкие цепи, в плоские и неплоские кольца, а также в разветвленные трехмерные системы. Разветвленные и неразветвленные цепи и разнообразные кольца (циклические структуры), в свою очередь, способны нести различные функциональные группы: —OH, —NH₂, —COOH, —SH и др. Некоторые фрагменты цепей и колец, такие, как $>C=O$ и $>N-H$, являются функциональными группами. В целом эти свойства связей углерода порождают очень разнообразные классы органических и биологически важных соединений. Особенностью биологически важных органических соединений является их реакционная способность, связанная не только с наличием большого числа функциональных групп, но и с легко-

стью изменения геометрической формы органических молекул — их конформаций.

Иные и все же сходные свойства присущи сравнительно мало-численным неорганическим соединениям углерода. Их свойства также определяются особенностями химических связей углерода. Важно при этом, что некоторые простые неорганические соединения играют первостепенные роли и в жизнедеятельности организмов, и во многих областях деятельности человека.

Как уже отмечалось, наибольшей прочностью у кремния обладают одинарные σ -связи Si—F , Si—O и Si—Cl . Но в природных соединениях кремний всегда связан только с кислородом. Все другие связи кремния в природных условиях разрушаются, так как соединения со связями Si—O являются наиболее выгодными в термодинамическом смысле. Но в неорганической химии важны не только кислородные соединения кремния. Большое значение, имеют, например, соединения со связями Si—F , Si—Cl , Si—H , Si—Si , Si—C .

18.2. Углерод

Аллотропные формы углерода. Известно четыре аллотропных модификации углерода: полиин (α -карбин), поликумулен (β -карбин), графит и алмаз. Полиин и поликумулен получены синтетически и имеют структуру параллельно расположенных линейных цепей с sp -гибридизацией орбиталей атомов углерода с двойными связями или с чередованием тройных и одинарных связей:



П о л и и н — черный мелкокристаллический порошок, обладающий свойствами полупроводника. Он обнаружен в природе. Это термодинамически самая устойчивая модификация углерода и самое прочное волокнистое вещество из всех теоретически возможных. На его основе делают нити, ткани и конструкционные материалы особо высокой прочности.

Г р а ф и т представляет собой темно-серое, мягкое, кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Он теплопроводен и обладает электрической проводимостью. Это самое тугоплавкое из простых веществ. При температуре 3700°C и атмосферном давлении графит возгоняется без плавления. При давлении около 10 МПа его температура плавления близка к 3800°C .

Графит имеет слоистую структуру (рис. 18.1), в которой одноатомные слои образованы шестичленными углеродными кольцами. Орбитали атомов углерода в таком слое имеют sp^2 -гибридизацию. Одинарные связи между ними дополняются делокализованными по всему одноатомному слою π -связями. Каждая из связей $\text{C}\equiv\text{C}$ имеет в результате кратность около 1,33. Одно-

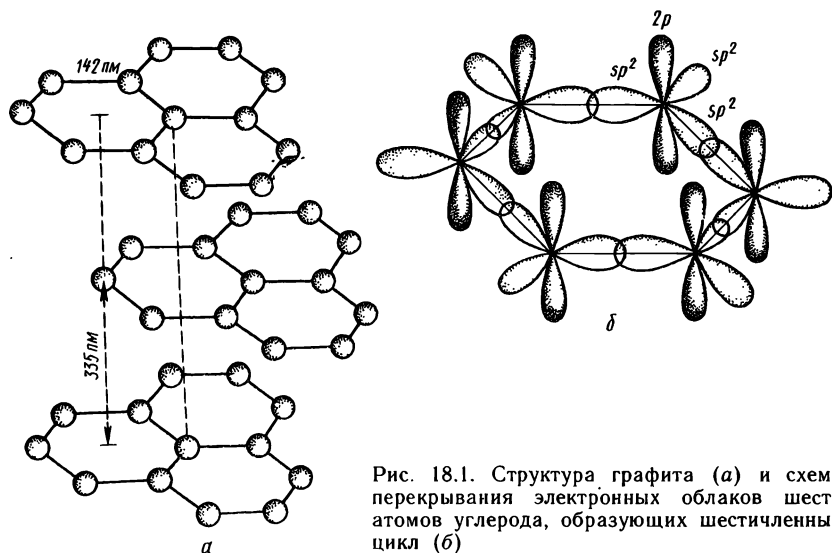


Рис. 18.1. Структура графита (а) и схема перекрывания электронных облаков шести атомов углерода, образующих шестичленный цикл (б)

атомные слои графита связаны друг с другом слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Вследствие этого графит мягок и легко расслаивается на чешуйки.

Графит встречается в виде минерала. Он образуется из наиболее плотных каменных углей — антрацитов по следующей схеме:

Торф → Бурый уголь → Каменный уголь → Антрацит → Графит

Кокс, древесный уголь и сажа представляют собой сильно диспергированный графит. Графит получают искусственно из кокса при нагревании до 2500...2900 °С.

А л м а з — бесцветное, прозрачное, кристаллическое вещество с очень высоким преломлением света. Показатели преломления для световых волн различных длин в алмазе сильно различаются, благодаря чему видимый свет разлагается в спектр. Алмаз — самый твердый, но хрупкий минерал.

Структура алмаза, показанная на рис. 18.2, отвечает sp^3 -гибридизации орбиталей атомов углерода. Каждый атом углерода имеет четыре σ -связи и тетраэдрически окружен четырьмя такими же атомами углерода. Твердость и способность алмаза сильно преломлять свет — следствие его структуры.

Наибольшей термодинамической устойчивостью обладает α -карбин, за ним следует графит, а наименее устойчивым является алмаз. Это, в частности, значит, что алмаз должен самопроизвольно превращаться в графит, графит же — в α -карбин. Однако эти реакции при обычных условиях не происходят из-за очень больших энергий активации, необходимых для их протекания. Кинетическая затрудненность взаимопревращений аллотропных форм углерода и меньшая термодинамическая устой-

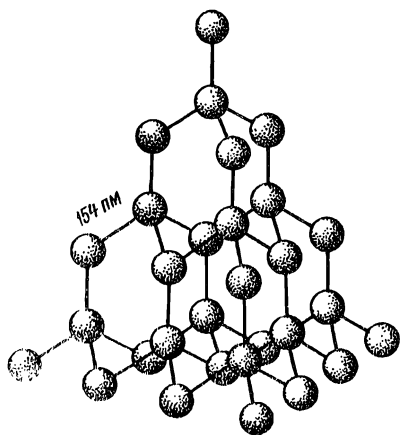


Рис. 18.2. Структура алмаза

шения его одноатомных слоев, орбитали атомов углерода переходят из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние и образуется фторид графита CF , структура которого показана на рис. 18.3. Графит — практически единственная доступная форма элементарного углерода и все реакции с участием углерода как простого вещества выполняются именно с этой аллотропной формой.

Бинарные соединения углерода. Бинарные соединения углерода с s - и p -элементами можно по особенностям их структуры и свойств разделить на несколько групп (табл. 18.3).

Три группы — ацетилиды (производные ацетилена), метаниды (производные метана), алмазоподобные B_4C , SiC и родственные им — являются кристаллическими веществами и называются карбидами, так как электроотрицательности образующих их элементов меньше, чем электро-

чивость алмаза сильно осложняют синтез этого чрезвычайно твердого и потому технически очень ценного вещества. Аллотропные формы углерода существенно различаются по реакционной способности. Окисление озоном в присутствии воды превращает α -карбин в щавелевую, а β -карбин — в угольную кислоту. Алмаз окисляется фтором только при нагревании и сразу с полным разрушением его трехмерной структуры и образованием CF_4 . Графит же реагирует с фтором при обычных температурах. При этом не происходит разру-

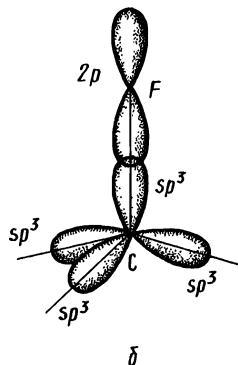
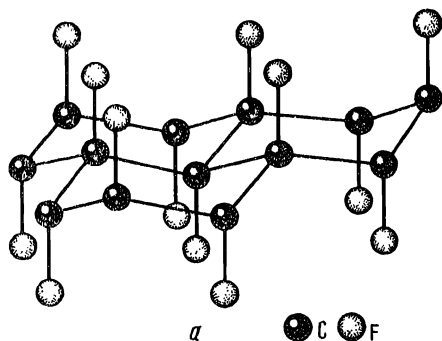


Рис. 18.3. Структура фторида графита (а) и схема перекрывания одного из четырех sp^3 -гибридных облаков углерода с p -облаком фтора (б)

Таблица 18.3. Бинарные соединения углерода и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

$\text{Li}_2\text{C}_2(\kappa)$ —56,1	$\text{Be}_2\text{C}(\kappa)$ —88,3	$\text{B}_4\text{C}(\kappa)$ —38,3	C (алмаз) +2,8 $\text{SiC}(\kappa)$ —637	$\text{CH}_4(\text{г})$ —50,8	$\text{C}_2\text{N}_2(\text{г})$ +309,2	$\text{CO}_2(\text{г})$ —394,4	$\text{CF}_4(\text{г})$ —635,1
$\text{Na}_2\text{C}_2(\kappa)$ —18,5	$\text{MgC}_2(\kappa)$ —84,5	$\text{Al}_4\text{C}_3(\kappa)$ —196,0		—	—	$\text{CS}_2(\text{ж})$ +64,4	$\text{CCl}_4(\text{ж})$ —68,6
Ацетилены		Метаниды	Алмазоподобные	Ковалентные молекулярные соединения углерода			
Карбиды							

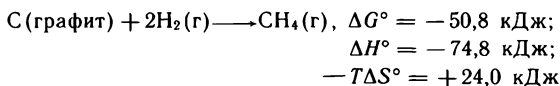
отрицательность углерода. Ацетилены и метаниды — солеобразные кристаллы, содержат анионы C_2^{2-} и C^{4-} . Алмазоподобные карбиды — кристаллы с трехмерными решетками, образуемыми ковалентными связями. В четвертой группе объединены молекулярные, газообразные, жидкие или легколетучие соединения углерода с более электроотрицательными элементами, чем сам углерод.

Как видно из табл. 18.3, не все бинарные соединения углерода при обычных условиях имеют $\Delta G_{f,298}^\circ < -60$ кДж/моль. Иными словами, не все из них можно получить синтезами из простых веществ. Синтезы из простых веществ затруднены также кинетической инертностью графита, характеризуются высокими энергиями активации и требуют для своего проведения достаточно высоких температур. К числу таких реакций относятся и синтезы углеводородов, в том числе CH_4 , а также CF_4 , CO_2 и CS_2 , SiC из простых веществ. Все другие бинарные соединения углерода можно синтезировать только косвенными путями.

Углеводороды. Эти очень многочисленные соединения являются в определенном смысле самым показательным классом органических соединений, так как именно этот класс демонстрирует в неосложненной форме возможность образования прочных и разнообразных цепочечных линейных, разветвленных, циклических и других полимеров за счет связей C—C , C=C и $\text{C}\equiv\text{C}$.

Простейший углеводород — метан CH_4 , в котором орбитали атома углерода имеют sp^3 -гибридизацию (см. рис. 11.12, а). Его тетраэдрически построенная молекула из-за близости электроотрицательностей углерода (2,0) и водорода (2,2) обладает малополярными ковалентными σ -связями C—H . Хотя все четыре атома водорода несут небольшие положительные заряды ($\sim 0,065$ элементарного заряда), их расположение в вершинах тетраэдра приводит к отсутствию у CH_4 электрического дипольного момента. Средняя энергия связей C—H велика и составляет

415 кДж/моль. Это и делает возможным прямой синтез CH_4 из углерода и водорода:



Но ΔG° этой реакции все же мало отличается от нуля и при высоких температурах равновесие смещается влево из-за того, что энтропия этой реакции — отрицательная величина. При низких же температурах реакция идет медленно.

Метан — газ без цвета, запаха и вкуса, мало растворимый в воде. Его молекулы взаимодействуют друг с другом только за счет слабых дисперсионных сил и потому температуры кипения (-161°C) и плавления (-184°C) у этого вещества низки.

В лабораториях получение метана осуществляют с помощью реакции декарбоксилирования:



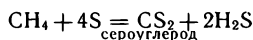
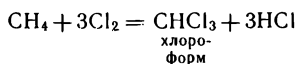
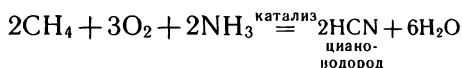
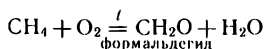
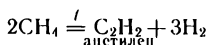
Промышленные источники метана — горючий природный газ, содержащий 80...99 % CH_4 , и попутный нефтяной газ, в котором метана содержится 30...90 %.

Метан и его гомологи, образующие природный и попутный нефтяной газы, — исходное сырье для получения многих продуктов. Так, например, получение из метана водородного газа



— это первая стадия трех важных производств: синтеза углеводородов как жидкого топлива, производства водорода, используемого для получения аммиака и других продуктов и производства метанола.

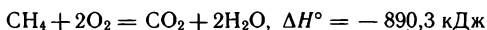
Метан широко используют в химической промышленности для синтеза ацетилена, формальдегида, циановодорода, хлороформа, сероуглерода и других производных:



В свою очередь, каждый из продуктов приведенных выше реакций служит родоначальником большого числа практически важных веществ.

Метан используют также в качестве бытового и промышлен-

ного топлива, так как он горит некоптящим пламенем и выделяет при этом большое количество теплоты:

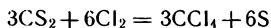


Смеси CH_4 с воздухом очень взрывоопасны.

Галогениды углерода. Простейшие галогениды углерода — аналогичные метану по геометрическому строению тетрагалогениды CF_4 , CCl_4 , CBr_4 и CI_4 . В этом ряду прочность связей углерода с галогеном быстро уменьшается и термодинамически устойчивыми являются только тетрафторид и тетрахлорид углерода. Так как электроотрицательности галогенов больше, чем у углерода, их атомы несут частичные отрицательные заряды: фтор $-0,21$, хлор $-0,17$ элементарного заряда.

Тетрафторид углерода CF_4 — бесцветный газ с низкими температурами кипения (-128°C) и плавления (-184°C), очень инертный химически. Его получают фторированием углеродсодержащих соединений и используют в качестве фреона.

Тетрахлорид углерода CCl_4 — негорючая бесцветная токсичная жидкость с большой плотностью и сладковатым запахом. Хотя принципиально возможен прямой синтез CCl_4 , в промышленности для его получения используют реакцию замещения серы сероуглерода хлором:

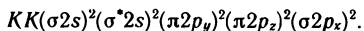


Тетрахлорид углерода должен реагировать с кислородом и водой, но кинетическая инертность этого соединения исключает возможность этих реакций. CCl_4 находит широкое применение как хороший растворитель для смол, жиров, лаков.

Смешанные тетрагалогениды типа CF_2Cl_2 , CF_3Cl и другие используют в качестве фреонов. Твердые при обычных условиях CBr_4 и CI_4 применяют редко. Большое значение имеют хлор- и фторпроизводные разнообразных полимерных углеводородов. Эти пластмассы разнообразны и ценны по свойствам. Их широко используют в бытовых и производственных целях.

Оксиды и производные оксидов углерода. Существуют два оксида углерода: монооксид (оксид углерода (II) или угарный газ) CO и диоксид (оксид углерода (IV) или углекислый газ) CO_2 .

Оксид углерода (II) имеет электронное строение, аналогичное строению изоэлектронной ему молекулы N_2 . Четыре электрона валентной оболочки атома C и шесть электронов валентной оболочки атома O образуют электронную конфигурацию* CO , совпадающую с конфигурацией N_2 :



Молекула CO имеет, таким образом, тройную связь, энергия ко-

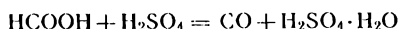
* K — символ атомной $1s$ -орбитали, не участвующей в образовании химической связи.

торой очень велика: 1072 кДж/моль. Это больше, чем энергия тройной связи молекулы N_2 . В отличие от неполярной молекулы N_2 молекула CO имеет небольшой электрический дипольный момент. Отрицательный заряд δ^- — несет при этом атом углерода. Кроме того, и атом C и атом O имеют несвязывающие электронные пары, которые в схеме молекулярных орбиталей обозначены как $(\sigma 2s)^2$ и $(\sigma^* 2s)^2$. Отражая эти структурные особенности, молекулу оксида углерода (II) можно изобразить так: $\overset{\delta^-}{\text{C}} \equiv \overset{\delta^+}{\text{O}}:$.

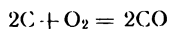
Из-за того, что электрический дипольный момент CO очень мал, диполь-дипольное взаимодействие молекул CO слабо, а температуры кипения ($-192^\circ C$) и плавления ($-204^\circ C$) этого вещества очень низки.

При обычных условиях CO является газом без цвета, запаха и вкуса, плохо растворимым в воде. Оксид углерода (II) очень ядовит. Он называется угарным газом потому, что образует с железом гемоглобина крови прочное комплексное соединение, препятствующее переносу кислорода.

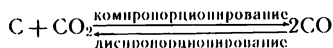
В лабораториях CO получают из муравьиной кислоты, воздействуя водоотнимающими веществами:



CO образуется при неполном окислении углерода или его соединений кислородом и многими сильными окислителями:

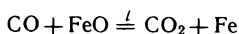
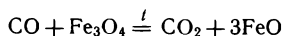
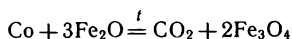


Реакции последнего типа часто используют в металлургии для получения металлов. Аналогичная реакция углерода с его же оксидом CO_2 относится к числу реакций компрпропорционирования:

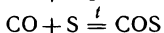
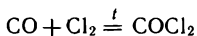


При температурах выше $1000^\circ C$ равновесие смещено вправо, а при температурах ниже $400^\circ C$ — влево. Но диспропорционирование CO при обычных условиях не идет из-за чрезвычайно низкой скорости этой реакции.

Так как самая устойчивая степень окисления углерода равна $+4$, CO обладает свойствами сильного восстановителя. При повышенных температурах он восстанавливает оксиды металлов. В основе доменного производства чугуна лежат реакции высокотемпературного восстановления оксидов железа — красного железняка Fe_2O_3 , магнетита Fe_3O_4 , «закиси» железа FeO :

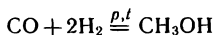


С некоторыми окислителями СО реагирует при небольшом нагревании. Так взаимодействует СО с хлором и серой:

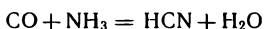


Образующиеся ядовитые фосген COCl_2 и тиооксид углерода COS служат полупродуктами для получения пестицидов, красителей и других органических соединений.

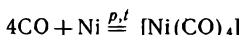
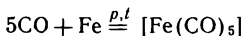
Валентная ненасыщенность углерода в СО проявляется в реакциях присоединения, используемых в производстве многих органических продуктов. Так, в присутствии катализатора при высоких давлениях и температурах СО взаимодействует с водородом с образованием метанола CH_3OH , перспективного синтетического топлива для двигателей внутреннего сгорания:



Взаимодействие с аммиаком приводит к образованию циановодорода:



Небольшой отрицательный заряд, несвязывающая электронная пара атома С и возможность заполнения вакантных разрыхляющих π -орбиталей придает молекуле СО свойства лиганда, в котором углерод является донорным атомом. Несвязывающая электронная пара атома С может взаимодействовать с вакантными орбиталями атомов d -металлов с образованием донорно-акцепторной σ -связи. Вакантные же разрыхляющие π^* -орбитали СО могут перекрываться с заполненными электронами d -орбиталями атомов металлов с образованием дативных связей (рис. 18.4). В результате образуются комплексные соединения, называемые карбонилами. Существуют карбонилы очень многих d -металлов. Многие из них имеют в координационных сферах не только СО, но и другие лиганды. К числу простых карбониллов относятся $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Это бесцветные, легко испаряющиеся жидкости, которые получают взаимодействием СО с металлическими железом и никелем, взятыми в виде порошков, при повышенных давлениях и температурах:



Многие карбонилы используют в промышленности. Некоторые из них служат активными катализаторами. Термическим разложением карбониллов получают особо чистые металлы, металлические порошки для порошковой металлургии. Все карбонилы ядовиты.

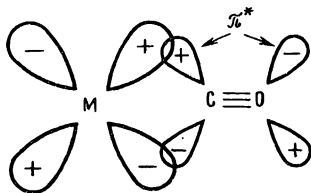
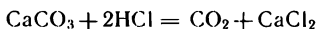
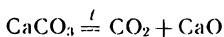


Рис. 18.4. Схема образования π -связи в результате перекрывания d -орбитали атома металла и разрыхляющей π^* -орбитали молекулы СО

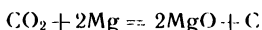
Оксид углерода (IV) имеет линейные молекулы $O=C=O$ с двумя σ - и двумя π -связями, валентные орбитали атома углерода в них проявляют sp -гибридизацию. Диоксид углерода при обычных условиях — бесцветный газ, без запаха, со слабым кислотным вкусом. При охлаждении под давлением CO_2 сжижается. Испарение жидкого CO_2 приводит к охлаждению и образованию твердого диоксида, известного под названием «сухой лед». При $-78^\circ C$ твердый CO_2 сублимирует без плавления. Получение CO_2 в лабораторных условиях осуществляют по реакции



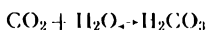
В промышленности CO_2 получается обжигом известняка:



Являясь высшим оксидом углерода, CO_2 проявляет слабые окислительные свойства. Как окислитель, он взаимодействует только с очень сильными восстановителями; например, в его атмосфере может гореть магний:

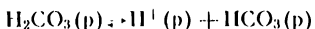


Диоксид углерода слабо растворим в воде: в 1 л воды при $20^\circ C$ растворяется 0,9 л CO_2 . Взаимодействие с водой, т. е. кислотообразующая способность, у CO_2 выражена слабо и равновесие



сильно смещено влево. Только одна молекула CO_2 из 600 превращается в водных растворах в H_2CO_3 . Основная же масса растворенного в воде CO_2 остается в молекулярном состоянии.

Углеродная кислота по первой ступени диссоциации



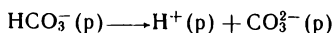
приблизительно равносильна муравьиной кислоте $HCOOH$ и превосходит по силе уксусную CH_3COOH , константы диссоциации которых равны соответственно $1,77 \cdot 10^{-4}$ и $1,75 \cdot 10^{-5}$. Истинная константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

Кажущаяся константа первой ступени диссоциации, учитывающая обе формы CO_2 , растворенного в воде, много меньше:

$$K_{1 \text{ каж}} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_2]} = 4,45 \cdot 10^{-5}.$$

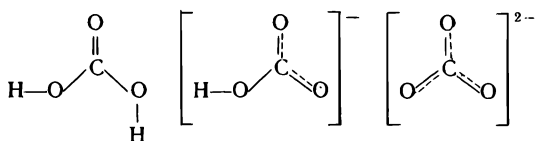
Вторая ступень диссоциации угольной кислоты



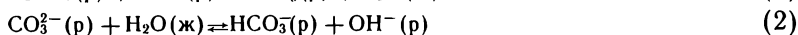
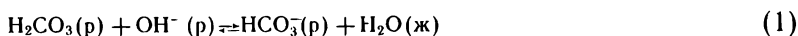
имеет очень небольшую константу равновесия:

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

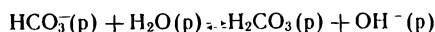
Угольная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: гидрокарбонаты и карбонаты. Молекулы угольной кислоты, HCO_3^- и CO_3^{2-} -ионы имеют плоское треугольное строение. Орбитали атома углерода проявляют в них sp^2 -гибридизацию, а π -связь, образованная негибризованными p -электронами атома углерода и атомов кислорода, делокализована:



Гидрокарбонаты образуются из угольной кислоты и карбонатов в результате реакций:

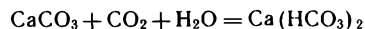


Реакция гидролиза карбонатов (2) сопровождается сильным увеличением pH , поэтому растворы хорошо растворимых карбонатов всегда имеют $\text{pH} > 7$. Гидролиз гидрокарбонатов в соответствии с большой константой диссоциации H_2CO_3 по первой ступени

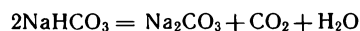


происходит слабее и водные растворы гидрокарбонатов имеют меньшие значения pH , чем растворы карбонатов.

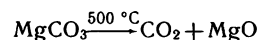
Хорошо растворимыми являются только карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония (см. табл. 15.3). Карбонаты всех других металлов мало растворимы. Некоторые гидрокарбонаты обладают умеренной растворимостью. Карбонаты могут растворяться при взаимодействии с диоксидом углерода:



Гидрокарбонаты и карбонаты термически неустойчивы. Уже при нагревании чуть выше 100°C гидрокарбонаты превращаются в карбонаты с выделением CO_2 и H_2O :



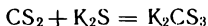
Температуры разложения карбонатов значительно выше. Карбонаты щелочных металлов разлагаются только после плавления. Карбонаты щелочно-земельных и d -металлов менее устойчивы и разлагаются при различных, иногда высоких температурах с образованием оксидов:



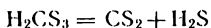
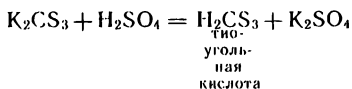
Наряду с обычными в природе распространены карбонаты более сложного состава. Так, доломит и малахит имеют

составы $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ и $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ соответственно. Природные карбонаты составляют около 1,7 % массы земной коры. Известно около 80 различных карбонатных минералов.

Химическим и структурным аналогом диоксида углерода и карбонатов являются дисульфид углерода (сероуглерод) CS_2 и тиокарбонаты. При обычных температурах сероуглерод термодинамически неустойчив, но из-за высокой энергии активации реакция его разложения не идет. Взаимодействие CS_2 с сульфидами приводит к образованию желтых кристаллических тиокарбонатов:



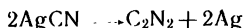
При действии на тиокарбонаты кислот образуется неустойчивая тиоугольная кислота, которая разлагается подобно H_2CO_3 :



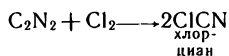
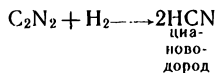
Тиокарбонат калия широко применяют как инсектицид при борьбе с филлоксерой и другими насекомыми.

Соединения углерода с азотом. Неорганические соединения, имеющие связи $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}=\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$, немногочисленны.

Дициан C_2N_2 имеет линейную структуру $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. Это бесцветный ядовитый газ, при температуре -21°C превращающийся в бесцветную жидкость. Он термодинамически неустойчив. Его получают термическим разложением цианида серебра:



Дициан очень реакционноспособен и по некоторым химическим свойствам напоминает двухатомные галогены. Он легко вступает в реакции с образованием аналогов соединений галогенов:

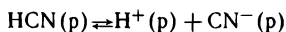


Дициан горит на воздухе, очень энергично взаимодействует с кислородом:



Продукт реакции дициана с водородом — очень ядовитый циановодород HCN представляет собой бесцветную жид-

кость с низкой температурой кипения (+26 °C) и высокой летучестью, которая смешивается с водой в любых отношениях. В водных растворах HCN — слабая циановодородная (синильная) кислота

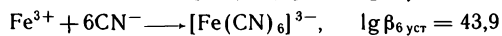
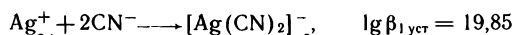


с константой диссоциации $5 \cdot 10^{-10}$. Нейтрализация HCN сильными основаниями приводит к получению хорошо растворимых в воде ц и а н и д о в:



Растворимые цианиды $[\text{KCN}, \text{NaCN}, \text{Ca}(\text{CN})_2]$, диссоциирующие в растворах с отщеплением цианид-иона CN^- , входят в число сильнейших ядов. Механизм их действия — очень быстрое ингибирование цитохромоксидазы — фермента, переносящего электроны на молекулу O_2 , и прекращение клеточного дыхания. В водных растворах цианиды щелочных и щелочно-земельных металлов сильно гидролизуются.

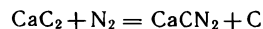
Цианид-ион — очень активный С-донорный лиганд, изоэлектронный молекулам CO и N_2 . Наличие отрицательного заряда придает его многочисленным комплексным соединениям с катионами *d*-элементов анионный характер, например:



Прочность таких комплексов, как гексацианоферраты (II) и (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, настолько высока, что содержащие их растворы не ядовиты, так как равновесные концентрации цианид-ионов CN^- ничтожно малы.

Если электронным аналогом монооксида CO является цианид-ион CN^- , то электронный аналог диоксида CO_2 — цианамид-ион CN_2^{2-} , имеющий линейную структуру: $^-\text{N}=\text{C}=\text{N}^-$.

Цианамид-ион CN_2^{2-} содержится в используемом как дефолиант и азотное удобрение цианамиде кальция CaCN_2 , который получают при прокаливании карбида кальция в токе азота при 1100 °C:



18.3. Значение углерода в природе и сельском хозяйстве

18.3.1. Свойства химических связей углерода в биополимерах

Среди биомолекул клетки важными являются следующие четыре класса веществ: 1) белки, играющие роль исполнительных механизмов, «молекулярных машин», которые осуществляют самые разнообразные функции живой клетки, начиная с фотосинтеза и кончая переносом веществ через мембраны; 2) нуклеиновые кислоты, которые программируют ра-

боту всей клетки и в первую очередь работу механизмов сборки белков; 3) углеводы (сахара), входящие в качестве структурных фрагментов в нуклеиновые кислоты и выполняющие роль молекулярного «топлива» клетки, и 4) липиды (жиры), образующие мембраны клетки.

Независимо от уровня сложности и выполняемых в клетке функций все биополимеры обладают следующими особенностями:

1) в их молекулах мало длинных ответвлений, а много коротких;

2) полимерные цепи прочны и не распадаются самопроизвольно на части;

3) способны нести разнообразные функциональные группы и молекулярные фрагменты, обеспечивающие биохимическую функциональную активность, т. е. способность осуществлять нужные клетке биохимические реакции и превращения в среде внутриклеточного раствора;

4) обладают гибкостью, достаточной для образования очень сложных пространственных структур, необходимых для выполнения биохимических функций, т. е. для работы белков как молекулярных машин, нуклеиновых кислот как программирующих молекул и т. д.;

5) связи C—H и C—C биополимеров, несмотря на их прочность, одновременно являются аккумуляторами электронной энергии.

Главным свойством биополимеров является линейность полимерных цепей, так как только линейные структуры легко кодируются и «собираются» из мономеров. Кроме того, если полимерная нить обладает гибкостью, то из нее довольно просто образовать нужную пространственную конструкцию, а после того как построенная таким образом молекулярная машина амортизируется, ломается, ее легко разобрать на составные элементы, чтобы снова их использовать.

Сочетание этих свойств имеется только в полимерах на углеродной основе, т. е. в полимерах с трехатомными звеньями C—C—C, C—N—C, C—O—C, C—O—P. Трехатомные звенья C—C—C и C—O—C свойственны липидам и углеводам, звенья C—N—C образуют так называемую первичную структуру белков, а чередующиеся звенья C—O—P и C—C—C образуют несущую полимерную нить нуклеиновых кислот.

Прочность этих линейных полимеров обусловлена большими энергиями σ -связей C—C, C—N, C—O и O—P. Их гибкость обеспечивается свободным осевым вращением вокруг σ -связей C—C, C—N и C—O. Способность углерода образовывать четыре σ -связи означает, что каждый sp^3 -гибридизованный углеродный атом цепи может быть центром ветвления или нести функциональные группы типа —ОН или —NH₂. Если же в цепи находится sp^2 -гибридизованный атом углерода, он может образовывать

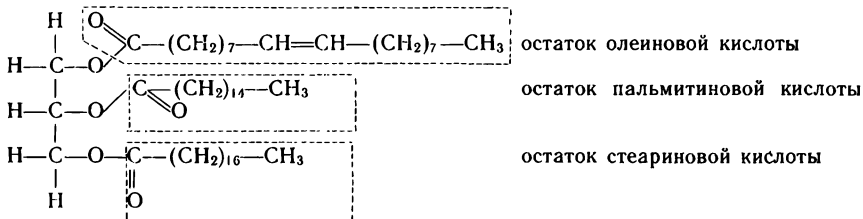
функциональную группу >C=O , лежащую в цепи, или функ-

циональную группу —COOH, находящуюся на конце длинной цепи или на конце ее короткой ветви.

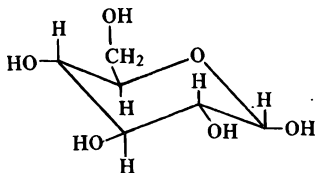
Окисление любых биомолекул кислородом приводит к тому, что вместо исходных связей C—H и C—C возникает равное число связей O—H и C=O, энергия которых гораздо больше. Это делает биополимеры источником энергии для биохимических процессов клетки.

Роль углеродсодержащих связей в биоэнергетике. Углеводы и липиды образуются всего четырьмя σ-связями: C—H, C—C, C—O, O—H и двумя двойными связями: C=O и C=C.

Простейшими среди многообразных липидов являются триглицериды — сложные эфиры жирных кислот и глицерина:



Среди углеводов особое значение имеет моносахарид глюкоза, структурная формула которой схематично изображена ниже:



Сопоставим тепловые эффекты сгорания этих веществ в кислороде. Для окисления молекулы глюкозы требуется шесть молекул кислорода:



Молекула глюкозы имеет, как можно убедиться, рассмотрев ее формулу, всего 24 связи со следующими средними энергиями:

Связь	C—C	C—O	C—H	O—H
Число связей	5	7	7	5
Энергия связи, кДж/моль	348	352	413	463

В реакции окисления расходуется 6 молекул O_2 с энергией связи 494 кДж/моль и возникает 6 молекул CO_2 с энергией каждой двойной связи C=O, равной 803 кДж/моль, и 6 молекул H_2O с 12 связями O—H. Тепловой эффект реакции можно приблизительно вычислить так:

$$Q_p = 12E_{C=O} + 12E_{O-H} - 5E_{C-C} - 7E_{C-O} - 7E_{C-H} - 5E_{O-H} - 6E_{O=O},$$

$$Q_p = 2494 \text{ кДж}.$$

Экспериментальная величина ΔH° этой реакции равна —2815,8 кДж, а ΔG° равна —2870 кДж.

В триглицеридах основной вклад в тепловой эффект вносят углеводородные цепи. Поэтому для сравнения рассмотрим реакцию горения углеводорода

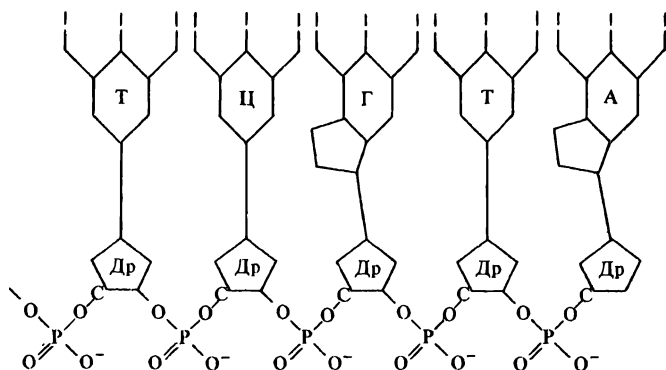
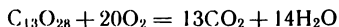


Рис. 18.5. Несущая нить ДНК: пятиугольники с буквами Др — фрагменты дезоксирибозы, А — аденин, Г — гуанин, Т — тимин, Ц — цитозин

тридекана $C_{13}H_{28}$, относительная молекулярная масса которого (184,2) почти не отличается от относительной молекулярной массы глюкозы (180,2):



Экспериментальный тепловой эффект реакции окисления тридекана, также близкий к вычисленному через энергии связей, составляет 8709,4 кДж.

Таким образом, реакции окисления углеводов оказываются для клетки в 3 раза энергетически более выгодными, чем окисление углеводов. Причина этого понятна. Углеводы содержат слишком много кислорода в связях $O-H$. Кислород этих связей увеличивает массу углеводов, является балластом этой массы и одновременно уменьшает тепловой эффект их сгорания.

Углеводы как конструкционные материалы клетки. Углеводы и липиды используются клеткой непосредственно как конструкционные материалы, как горючее и как молекулы-предшественники в биосинтезе многих веществ.

Очень важной механической конструкцией клетки являются несущие нити двойной спирали ДНК — наследственного вещества дезоксирибонуклеиновой кислоты (рис. 18.5). Несущая нить ДНК состоит из соединенных в цепочку остатков моносахарида дезоксирибозы $C_5H_{10}O_4$ и фосфатных групп. Прочность несущей нити ДНК обеспечивается прочностью повторяющегося изогнутого звена $-P-O-C-C-C-O-$. Все связи этого звена имеют приблизительно равные энергии: $E_{C-C} = 348$, $E_{C-O} = 352$, $E_{P-O} = 415$ кДж/моль. Ее гибкость обеспечивается свободным осевым вращением вокруг связей $O-C$ и первой связи $C-C$.

Другим примером использования углеводов в качестве конструкционного материала является целлюлоза (рис. 18.6). Этот прочный и гибкий полимер глюкозы хорошо совместим с водой как внутриклеточной средой и способен образовывать водородные связи между своими цепями. Целлюлоза — главная составная часть клеточных стенок растений, придающая им прочность

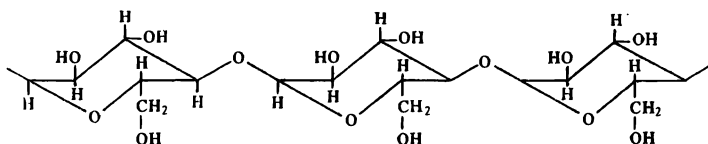


Рис. 18.6. Структура целлюлозы

и эластичность. Растения используют целлюлозу как материал, обеспечивающий прочность стеблей и стволов деревьев.

18.3.2. Ресурсы и круговорот углерода в природе

Несмотря на невысокое относительное содержание углерода ($2,3 \cdot 10^{-2}\%$), его общая масса в земной коре очень значительна: $3,2 \cdot 10^{16}$ т (табл. 18.4). Наиболее распространенные углеродсодержащие минералы — карбонаты щелочно-земельных и других металлов. Следующими за ними по суммарному содержанию углерода являются так называемые каустобиолиты. Это общее название всех горючих полезных ископаемых биогенного происхождения. Основная часть углерода каустобиолитов находится в горючих сланцах в виде керогенов — продуктов разложения биомассы. Главное горючее современной электро- и теплоэнергетики — ископаемые угли, являющиеся продуктами обуглероживания керогенов: антрациты, каменные и бурые угли. Роль главного транспортного горючего играет нефть. Горючий природный газ, содержащий 80...99% CH_4 , — важное экологически чистое бытовое и промышленное топливо, а также сырье химической промышленности.

Основные химические формы углерода в гидросфере — это растворенный в воде диоксид углерода и гидрокарбонат-ион HCO_3^- . В воде гидросферы концентрация CO_2 довольно велика: около $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация гидрокарбонатов в морской

Таблица 18.4. Земные ресурсы углерода

Ресурс	Основные химические формы	Масса, т
Литосфера в целом	Карбонаты CaCO_3 , MgCO_3	$3,2 \cdot 10^{16}$
сланцы	Керогены — биогенные органические остатки	10^{16}
каменные угли	Обуглероженные органические остатки	10^{13}
нефть	Углеводороды	$7 \cdot 10^{11}$
природный газ	Метан CH_4 , этан C_2H_6	$6 \cdot 10^{11}$
Гидросфера	CO_2 , HCO_3^-	$4 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	CO_2	$6 \cdot 10^{11}$
Почва	Гумус, продукты деструкции биомассы	$7 \cdot 10^{11}$
Биомасса	Углеводы, липиды, белки, нуклеиновые кислоты	$2 \cdot 10^{12}$

воде приблизительно втрое выше (10^{-3} моль/л), а в воде рек и озер еще выше: до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Атмосфера содержит углерод в виде диоксида углерода CO_2 с объемной долей 0,03%. Содержание углерода в атмосфере гораздо ниже, чем в гидросфере, и соизмеримо с массой этого элемента в биомассе земли и в гумусе почвы (см. табл. 18.4).

Атмосфера и гидросфера интенсивно обмениваются CO_2 . В гидросфере CO_2 и HCO_3^- гораздо больше, она является буферной системой, поддерживающей содержание CO_2 в атмосфере на довольно постоянном уровне.

Определяющую роль в природном круговороте углерода играют наземные растения и фитопланктон. Они являются автотрофами, т. е. самопитающимися организмами, использующими энергию Солнца и фотосинтез для получения всех биологически важных веществ из неорганических CO_2 и HCO_3^- . Растения и фитопланктон ассимилируют CO_2 атмосферы и HCO_3^- гидросферы, превращая их в биомассу. Годовой обмен углерода за счет прироста биомассы и отмирания живых организмов составляет около $2 \cdot 10^{11}$ т/г.

Одним из основных источников поступления CO_2 в атмосферу служит дыхание растений и фитопланктона. Этот поток из биомассы в атмосферу составляет приблизительно $1 \cdot 10^{11}$ т/г.

Деструкция органического вещества, в которой главную роль играют грибы и бактерии, начинается с отмирания организмов или их частей (листовой опад, стебли трав, ветви, корни). Образующиеся в результате их жизнедеятельности частично деструктурированные органические вещества в виде гумуса почв претерпевают длительную эволюцию, испытывая воздействие почвенной фауны и микроорганизмов, кислорода и т. п. Конечным результатом этой цепи превращений биомассы является CO_2 , снова поступающий в атмосферу.

Гидрокарбонат-ионы HCO_3^- морских вод в значительной мере превращаются в карбонаты раковин моллюсков, скелеты кораллов и других морских организмов. Со временем осевшие на морском дне карбонаты образуют горные породы. Не подвергшиеся деструкции остатки наземной растительности образуют торф, который в ходе сложных геохимических процессов превращается в бурый уголь, затем в каменный уголь или нефть. Медленные процессы образования карбонатов и каустобиолитов выводят углеродсодержащие вещества из быстрого обмена с атмосферой и гидросферой, составляя приблизительно 2% этого обмена. Но медленные геологические процессы снова вовлекают этот углерод в круговорот.

18.3.3. Углерод в сельском хозяйстве

Соединения углерода в питании человека. Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения рациональное питание человека должно включать 58% углеводов, в том числе

10% сахаров, 12% белков и 30% жиров, из них 20% — триглицеридов с ненасыщенными жирными кислотами. Калорийность пищи должна составлять от 1800 ккал/сут (7500 кДж/сут) до 2900 ккал/сут (12 100 кДж/сут) в зависимости от пола, массы, возраста человека и выполняемой им работы.

Таким образом, углеводы и жиры, т. е. энергетические вещества, должны составлять около 88% пищи, причем 2/3 должны приходиться на углеводы. Углеводы различного происхождения в химическом отношении равноценны и их обмен является самым быстрым, они быстрее всех остальных продуктов питания расходуются организмом на энергетические нужды.

Продукция растениеводства способна полностью удовлетворять потребности человека в углеводах и жирах, но не может полностью удовлетворить потребность в белках, так как растительные белки не содержат шести-семи незаменимых аминокислот, каждой из которых нужно по 0,5...2 г/сут.

Применение соединений углерода в сельскохозяйственном производстве. По оценкам ВАСХНИЛ в почву для сохранения и накопления гумусовых веществ необходимо ежегодно вносить ~2 млрд. т органических удобрений всех видов. Для этого используют органические отходы многих отраслей промышленности — пищевой, бумажной и т. д. Органические удобрения не являются предметом рассмотрения неорганической химии.

Для известкования кислых почв (см. гл. 16) применяют карбонаты в виде известняковой и доломитовой муки, извести и др.

Все виды природного топлива: каменный уголь, торф, многие продукты переработки нефти и т. д. — используют в энергетике сельского хозяйства.

Многие пестициды, лекарственные вещества и консерванты в своей основе являются соединениями углерода. К числу консервантов, применяемых при переработке сельскохозяйственной продукции, относятся CO_2 , уксусная кислота, органические антиоксиданты, замедляющие процессы окисления, прогоркания и т. п.

В сельскохозяйственном производстве используют широкий спектр полимерных материалов на углеродной основе. В тепличных хозяйствах широкое применение находит полиэтиленовая пленка, многие сорта которой выпускаются химической промышленностью специально для нужд сельского хозяйства.

Значительный масштаб приобрело покрытие семян зерновых тонкой пленкой полимера на основе полиакриловых смол. Эта пленка позволяет раньше производить посевы и увеличивать вегетационные периоды и урожай.

Для защиты почв от потерь влаги за счет испарения и для предотвращения ветровой эрозии предложены распыляемые с помощью авиации жидкие составы, содержащие полимеры, которые разрушаются под действием света и влаги в течение года.

Эти составы создают на поверхности почвы тончайшую пленку, создающую парниковый эффект.

Приобретают практический интерес полимеры, способные набухать, увеличивая в несколько сот раз объем за счет поглощения влаги. Они способны ее отдавать корневой системе растений в течение десятков дней в засушливые периоды. С помощью этих «гидрогелей» в почву можно одновременно вносить микроудобрения, фунгициды, инсектициды.

18.3.4. Экологические аспекты химии углерода

Атмосферный углекислый газ влияет на климат всей планеты, потому что его молекулы способны поглощать только инфракрасное излучение. Непоглощенная часть солнечной радиации, пройдя через земную атмосферу, нагревает поверхность материков, морей и океанов, которая в свою очередь становится источником инфракрасного (теплого) излучения. Это излучение не может беспрепятственно уходить в космос, так как оно поглощается CO_2 . Углекислый газ образует таким образом вокруг Земли задерживающую теплоту оболочку и создает так называемый парниковый эффект, вследствие которого температура приземных слоев атмосферы и поверхности Земли повышается.

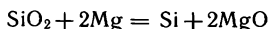
Природный круговорот углерода сбалансирован, но экологический баланс углерода нарушается индустрией, топливной и транспортной энергетикой. Ежегодно выделяемое количество CO_2 из этих источников достигло 15% от объема годового обмена биомассы и атмосферы. К 1985 г. содержание CO_2 в атмосфере достигло 0,0335% по объему против 0,0310% в 1955 г. Это может стать причиной повышения средней температуры в приземном слое атмосферы на 0,1...0,2°C. Сохранение тенденции роста содержания CO_2 и температуры атмосферы грозит неясными до конца последствиями глобального характера: таянием льдов Антарктиды, повышением уровня Мирового океана, изменением климата во многих зонах земного шара.

Угарный газ CO — самый распространенный загрязнитель атмосферы. Его промышленные источники по своей производительности превышают естественные в 40...50 раз. CO является сильным ядом по отношению к гемоглобину и главным компонентом смогов, способствующих образованию кислотных дождей. Неполное сгорание жидкого топлива в двигателях и на тепловых электростанциях является основной причиной попадания в атмосферу не только CO , но и таких канцерогенных веществ, как бензопирен и ряда раздражающих дыхательные пути веществ. Однако самую большую экологическую опасность среди соединений углерода представляют собой пестициды при неправильном их применении. Химически устойчивая углеродная основа многих пестицидов создает предпосылки для длительного их существования в агроэкосистемах.

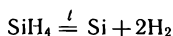
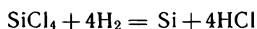
18.4. Кремний

Элементное состояние. В элементном состоянии кремний имеет алмазоподобную структуру с sp^3 -гибридизацией орбиталей атомов Si. Он обладает серым цветом и тусклым металлическим блеском, умеренной твердостью, высокой хрупкостью, высокими температурами плавления и кипения (см. табл. 18.2).

Получение элементного кремния осуществляют магниитермически:



Особо чистый кремний для полупроводников получают после освобождения его от примесей восстановлением SiCl_4 водородом или термическим разложением моносилана SiH_4 :



Бинарные соединения. Кремний образует прочные σ -связи Si—H, Si—C, Si—N, Si—O, Si—F. Его связи с элементами третьего периода гораздо слабее. Исключение составляет связь Si—Cl. Бинарные соединения кремния с прочными связями характеризуются большими отрицательными значениями $\Delta G_{f,298}^\circ$ (табл. 18.5).

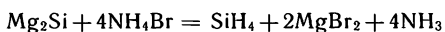
С газообразным фтором и хлором кремний реагирует при обычных температурах, остальные бинарные соединения получают при высоких температурах и иногда при высоких давлениях.

Гидриды. Силаны, гидриды со связями Si—Si, немногочисленны из-за невысокой прочности этих связей: $E_{\text{Si—Si}} = 177$ кДж/моль. Известно шесть аналогов алканов с общей формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, причем $n \leq 6$. Кремний в силанах имеет sp^3 -гибридизацию атомных орбиталей. Силаны — легколетучие ядовитые бесцветные вещества. Моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 — газы, трисилан Si_3H_8 — жидкость, остальные силаны — твердые вещества.

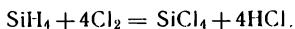
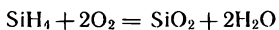
Таблица 18.5. Бинарные соединения кремния и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

$\text{Li}_4\text{Si}(\kappa)$ <0 $\text{Na}_4\text{Si}(\kappa)$ $\text{Mg}_2\text{Si}(\kappa)$ <0 $-103,6$	$\text{Be}_x\text{Si}_x(\kappa)$ <0 $\text{Al}_x\text{Si}(\kappa)$ <0	$\text{B}_4\text{Si}(\kappa)$ ≈ 0 $\text{SiC}(\kappa)$ $-63,7$ $\text{Si}(\kappa)$ $0,0$ $\text{Si}_3\text{N}(\kappa)$ $-647,7$ $\text{SiP}(\kappa)$ $-71,7$ $\text{SiO}_2(\alpha)$ $-910,9$ $\text{SiS}_2(\kappa)$ -287	$\text{SiH}_4(\text{r})$ $-57,2$ $\text{SiF}_4(\text{r})$ $-1572,5$ $\text{SiCl}_4(\text{ж})$ $-617,6$
Ионно-ковалентные силициды	Сплавы	Ковалентные полимеры	Ковалентные молекулярные соединения

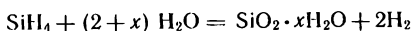
Получение простейшего из них — моносилана SiH_4 осуществляют в жидком аммиаке:



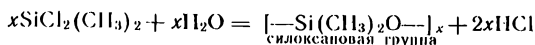
Химические свойства силанов подобны свойствам боранов. Они являются очень реакционноспособными восстановителями. На воздухе силаны самовоспламеняются, с галогенами быстро реагируют, образуя тетрагалогениды:



С водой силаны вступают в реакцию, проходящую при обычной температуре с образованием кремниевых кислот неопределенного состава:



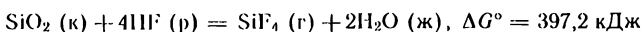
Из орстанохлорсиланов, например диметилдихлорсилана $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$, гидролизом получают кремнийорганические полимеры:



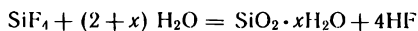
Кремнийорганические полимеры составляют основу силиконовых каучуков, смазок и масел, обладающих термо- и морозостойкостью и другими ценными качествами.

Галогениды. Существуют и термодинамически устойчивы все бинарные тетрагалогениды кремния: SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 . Орбитали атома кремния в тетраэдрических по структуре тетрагалогенидах проявляют sp^3 -гибридизацию. SiF_4 — бесцветный газ, SiCl_4 и SiBr_4 — бесцветные жидкости, SiI_4 — бесцветное кристаллическое вещество.

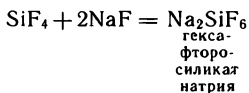
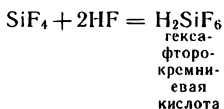
Тетрафторид кремния образуется непосредственно из диоксида под действием фтороводорода:



Эта обратимая реакция идет слева направо только потому, что газообразный SiF_4 удаляется из сферы реакции. SiF_4 подвергается глубокому гидролизу с выделением геля кремниевой кислоты:



В водных растворах в присутствии избытка HF или растворимых фторидов типа NaF образуется гексафторокремниевая кислота или ее соли:

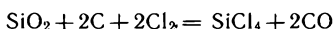


H_2SiF_6 в свободном состоянии неустойчива и распадается на SiF_4 и HF . В водных растворах H_2SiF_6 — устойчивая сильная двухосновная кислота, не действующая на кварц и стекло.

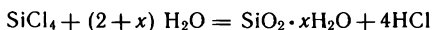
Комплексный гексафторосиликат-ион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ имеет октаэдрическую структуру с sp^3d^2 -гибридизацией орбиталей атома Si. Он устойчив в водных растворах, а большинство гексафторосиликатов умеренно растворимо в воде, в том числе Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , MgSiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$.

Реакции образования газообразного SiF_4 , разлагающейся в газовой фазе H_2SiF_6 и малорастворимых солей гексафторокремниевой кислоты, используются в анализе силикатов почв.

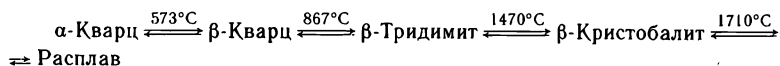
Тетрахлорид кремния получают по следующему уравнению:



SiCl_4 гидролизуетсся водой, как и SiF_4 , с образованием геля кремниевой кислоты:



Оксид кремния (IV), кремниевые кислоты, стекло. Оксид кремния (IV) (диоксид кремния, кремнезем) SiO_2 — наиболее распространенное породообразующее соединение земной коры, составляющее около 12% ее массы. Кремнезем известен в виде очень распространенного кварца (плотность $\rho = 2,66 \text{ г/см}^3$), редких тридимита ($\rho = 2,26$) и кристобалита ($\rho = 2,21$), а также в виде разнообразных «аморфных» микрокристаллических форм. Известно восемь кристаллических модификаций SiO_2 , различающихся небольшими особенностями взаимного расположения структурных единиц — кремнекислородных тетраэдров SiO_4 (рис. 18.7) и их подвижностью. Взаимные превращения четырех устойчивых при обычных давлениях модификаций SiO_2 характеризуются следующими температурами взаимных превращений:



Наиболее устойчивый и поэтому самый распространенный α -кварц (горный хрусталь) — бесцветное кристаллическое ве-

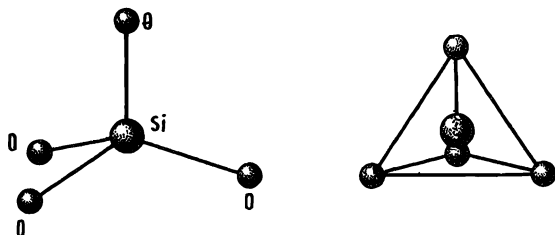


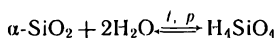
Рис. 18.7. Различные способы изображения кремнекислородного тетраэдра

щество с сильным двойным лучепреломлением, очень твердое (уступает только топазу, корунду и алмазу) и тугоплавкое. Эти физические свойства кварца объясняются двумя характеристиками его алмазоподобной структуры. Как каждый атом углерода в алмазе соединен с четырьмя другими связями C—C, так и каждый атом кремния кремнекислородного тетраэдра в кварце соединен с четырьмя другими кремнекислородными тетраэдрами линейными фрагментами Si—O—Si, в которых орбитали атома кислорода имеют *sp*-гибридизацию. Энергия каждой связи Si—O составляет 368 кДж/моль, что даже несколько больше энергии связи C—C (348 кДж/моль). Но фрагменты Si—O—Si обладают некоторой гибкостью, и поэтому кварц несколько менее тверд и менее хрупок, чем алмаз.

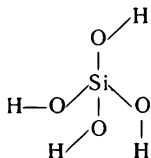
Расплав SiO₂ при быстром охлаждении образует так называемое кварцевое стекло, в котором взаимное расположение кремнекислородных тетраэдров становится неупорядоченным. Несмотря на метастабильность, кварцевое стекло способно сохранять свои ценные свойства — жаропрочность и химическую инертность — неограниченно долго. При высоких температурах кварцевое стекло пластично. Это ценное качество используют для изготовления из него разнообразных изделий: оптических волокон, химической посуды и т. п.

Кристаллический кварц химически очень инертен. При обычных температурах он взаимодействует только с газообразным F₂ и с водным раствором фтороводородной (плавиковой) кислоты с образованием SiF₄ и H₂O.

С водой компактный кристаллический α-кварц не взаимодействует. Но аморфные формы при обычных температурах, а мелкокристаллические — при температурах выше 150°C и высоких давлениях — *очень медленно* растворяются в воде с образованием ортокремниевой кислоты:

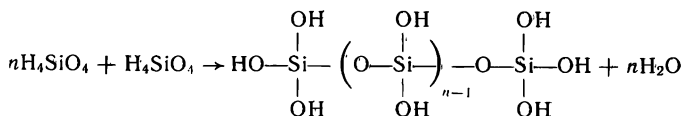
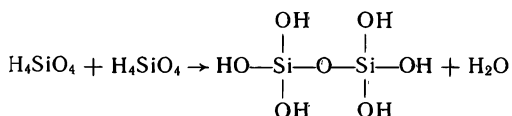


Ортокремниевая кислота является простейшей из кремниевых кислот. Как и в кварце, орбитали атома кремния в ней проявляют *sp*³-гибридизацию, образуя четыре прочные связи Si—O:

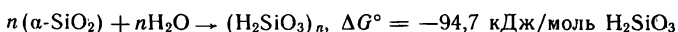


При получении H₄SiO₄ растворением аморфного SiO₂, например обезвоженного при высоких температурах геля поликремниевых кислот, достигается концентрация насыщения водного раствора H₄SiO₄. Ее растворимость в воде невелика и составляет ~125 мг/л (0,0013 моль/л). H₄SiO₄ существует только в водных растворах и является очень слабой кислотой (pK₁ = 10).

В водных растворах легко идет конденсация ортокремниевой кислоты, в результате которой образуются поликремниевые кислоты:

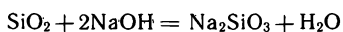


Итоговую реакцию растворения аморфных форм α -кварца можно записать так:



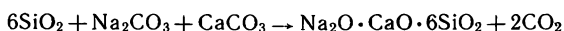
С повышением концентрации H_4SiO_4 при медленном упаривании сначала образуются мутные коллоидные растворы поликремниевых кислот — золи, а затем студенистые осадки — гели. Высушиванием и прокаливанием концентрированных гелей кремниевых поликислот получают твердые силикагели — прозрачные зернистые микропористые вещества. Силикагели обладают сильной адсорбирующей способностью, их широко применяют для извлечения разнообразных молекулярных соединений из растворов или из газовой фазы.

В растворах щелочей растворение SiO_2 происходит гораздо быстрее, чем в воде, и тем быстрее, чем выше концентрация гидроксид-иона OH^- и выше температура:



Соли щелочных металлов растворимы гораздо лучше, чем поликремниевые кислоты. Желеобразные растворы натриевых солей поликремниевых кислот, известные под названием «жидкое стекло», широко применяют как «силикатный клей» и в качестве консерванта древесины. При контакте с воздухом растворы жидкого стекла поглощают CO_2 . Так как H_2CO_3 гораздо сильнее, чем кремниевые кислоты, они при этом выпадают в осадок и образуют склеивающую или изолирующую пленку.

Сплавлением карбоната натрия, карбоната кальция и SiO_2 получают стекло, которое является переохлажденным взаимным раствором солей поликремниевых кислот:



В химии солей кремниевых кислот — силикатов — ввиду сложности их состава традиционной является запись формулы силиката как смешанного оксида. В случае стекол это полностью оправдано и тем, что они являются нестехиометрическими смесями солей и тем, что они аморфны и не имеют регулярной струк-

туры. Основное технологически ценное качество стекла — его пластичность, при высоких температурах позволяющая определенными приемами формировать из него изделия различных назначений и форм. Пластичность стекла — следствие его аморфного строения и некоторой гибкости цепей Si—O—Si .

Добавки оксидов других элементов, в частности переходных металлов, придавая стеклам разнообразные ценные свойства: твердость, жаростойкость, устойчивость к выщелачиванию и действию химических реактивов. Добавка V_2O_5 , например, придает стеклу тугоплавкость и жаропрочность, добавки BaO и V_2O_5 — химическую стойкость, добавки PbO и оксидов переходных металлов — высокий показатель преломления и различные окраски. Особенно ценятся оптические свойства — прозрачность, коэффициент преломления, цвет, превращающие стекло в материал для изготовления красивой утвари и посуды.

Кристаллические силикаты и алюмосиликаты. Природные и синтетические кристаллические силикаты, как и поликремниевые кислоты и кварц, имеют в качестве структурной единицы кремнекислородный тетраэдр SiO_4 (см. рис. 18.7). Кремнекислородные тетраэдры всегда соединяются друг с другом только одной вершиной и никогда ребрами или граями. В результате этого существует большое многообразие кристаллических силикатных структур — простые и циклические анионы, существующие в ряде минералов. Каждый конкретный способ соединения кремнекислородных тетраэдров SiO_4 в пространстве называется кремнекислородным мотивом минерала. Различные минералы могут иметь одинаковые мотивы, так как кремнекислородная анионная часть у них одна и та же и различаются они лишь катионами. К числу простейших по мотивам относятся «островные» силикаты (рис. 18.8).

Так, самыми простыми являются ортосиликат магния оливин Mg_2SiO_4 и диортосиликат тортейтит $\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в которых существуют анионы SiO_4^{4-} и $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Островными также оказываются силикаты с замкнутыми циклическими анионами $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ и $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, образующие минералы бенитоит $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

Соединяясь в цепные и ленточные полианионы, кремнесиликатные тетраэдры образуют два больших класса минералов: пироксены и амфиболы. Пироксены имеют простейший повторяющийся фрагмент $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, амфиболы — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (рис. 18.9).

Катионы, положительный заряд которых нейтрализует отрицательный заряд силикатных полианионов пироксенов и амфиболов, располагаются между цепями и лентами. Этими катионами обычно являются катионы щелочных (Li^+ , Na^+ , K^+), щелочно-земельных (Mg^{2+} , Ca^{2+}) металлов, а также Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . К числу пироксенов и амфиболов относится большое число минералов, масса которых в сумме превышает 15% массы земной коры. К числу амфиболов относится асбест, волокнистая структу-

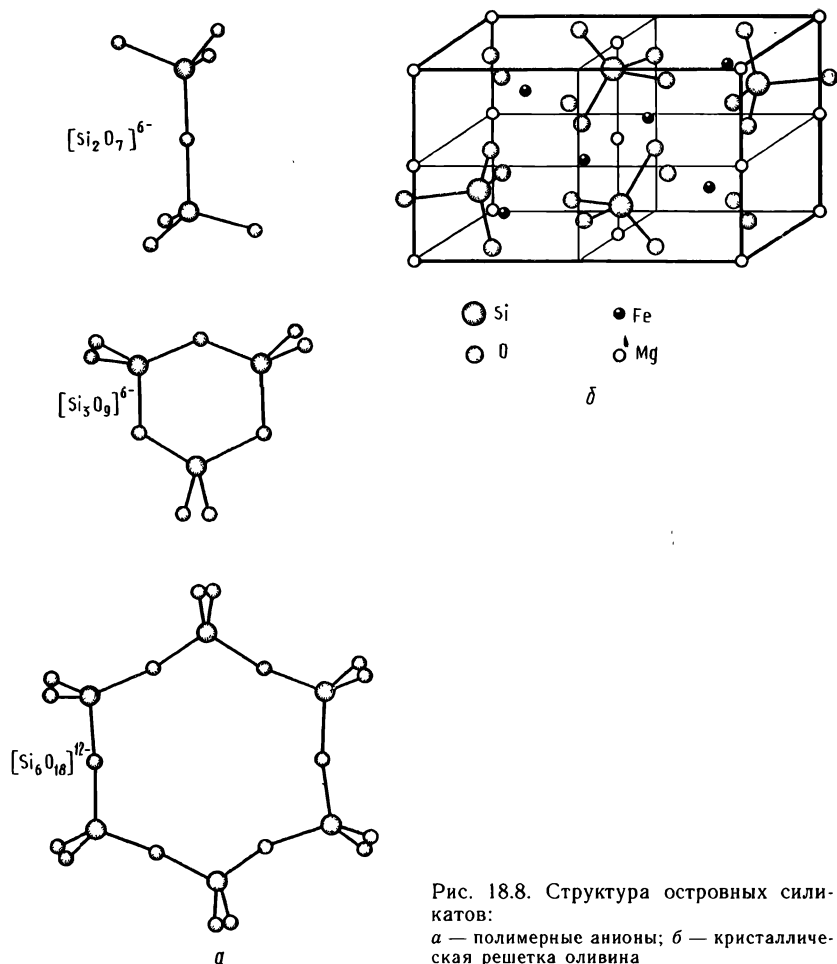


Рис. 18.8. Структура островных силикатов:

а — полимерные анионы; б — кристаллическая решетка оливина

ра и легкая расщепляемость которого объясняется относительно слабой связанностью амфиболовых лент друг с другом.

Амфиболовые ленты мысленно легко достроить и превратить их в бесконечные слоистые анионы (рис. 18.10). Минералы с такими слоистыми или листовыми анионами широко распространены в природе. Силикатные слои в них могут иметь не только шестиугольные ячейки, как в амфиболовой ленте. К числу таких слоистых минералов относят слюды, в которых часть кремнекислородных тетраэдров заменена на алюмокислородные AlO_4^{5-} . Слоистая структура этих алюмосиликатов проявляется в чешуйчатости, в их способности расщепляться на пластинки. Примером слюд с простым составом может служить мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Мусковит является, как видно из его формулы, минералом, в котором алюминий в виде алюмокислородного тетраэдра включен

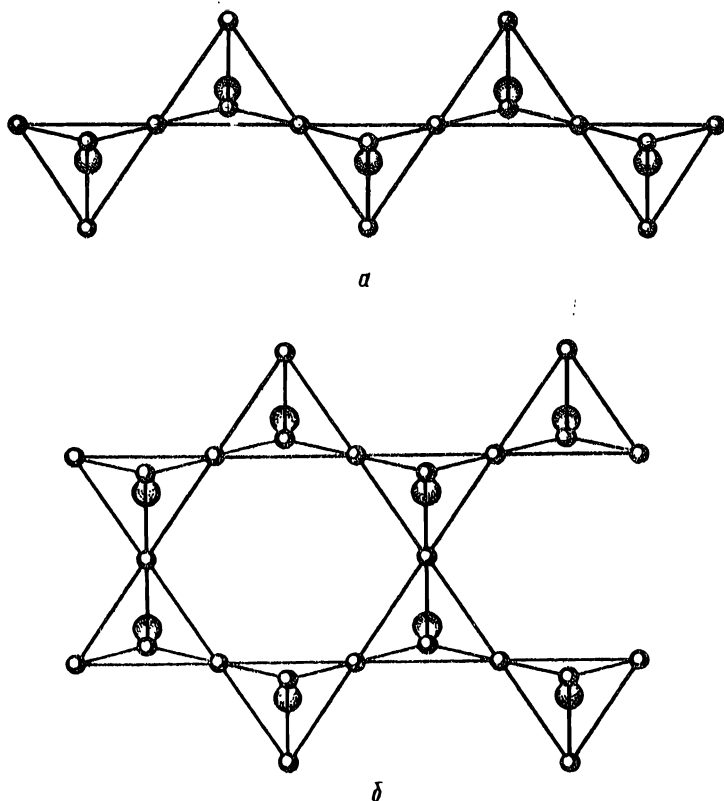


Рис. 18.9. Структура цепных полианионов - пироксенов (а) и ленточных полианионов - амфиболов (б)

в мотив, и, кроме того, катион Al^{3+} нейтрализует отрицательный заряд алюмосиликатных слоев. Мусковит можно назвать алюмосиликатом алюминия.

К числу слоистых относится группа минералов, образующих глины. Некоторые из них обладают так называемой пакетной структурой. Например, каолинит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ имеет пакет из двух слоев: слоя из кремнекислородных тетраэдров и слоя из октаэдрически окруженных атомами кислорода атомов алюминия. Первый слой имеет отрицательный, а второй — положительный заряд. Минералы типа каолинита не являются алюмосиликатами. Это силикаты алюминия.

Наиболее распространенными в природе являются каркасные силикаты, анионы которых имеют трехмерное строение. Как и двумерные ячейки в случае слоистых минералов, их трехмерные полости могут быть разных размеров и иметь разные формы. К числу каркасных алюмосиликатов относятся полевые шпаты — важнейшие породо- и почвообразующие минералы. Их масса

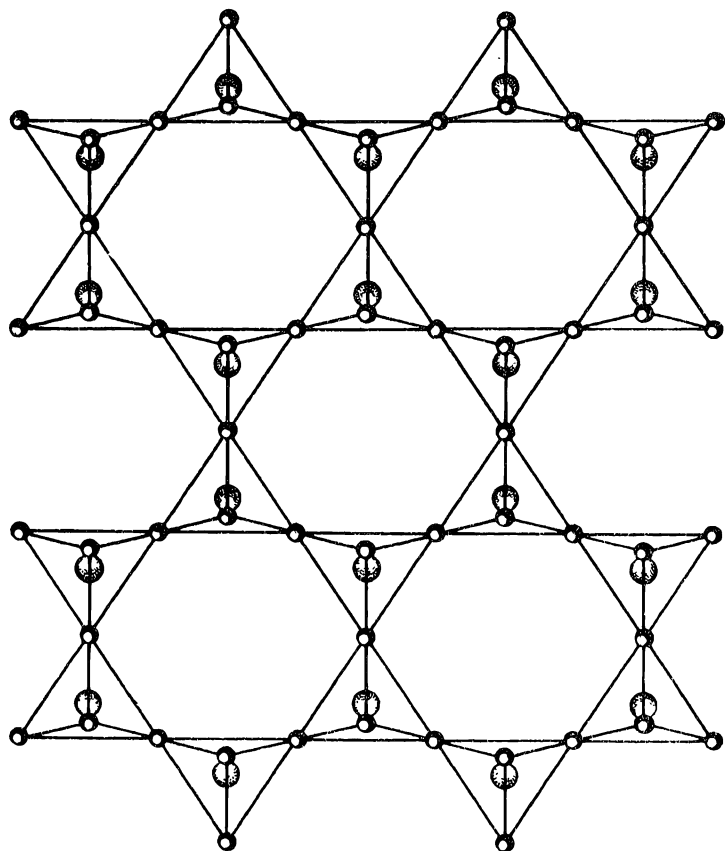


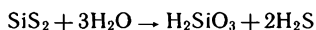
Рис. 18.10. Структура листового полианиона

составляет около 50% массы земной коры. По катионам, входящим в структуру, различают натриево-кальциевые (плагноклазы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и щелочные (ортоклазы KAlSi_3O_8) полевые шпаты.

Многие каркасные алюмосиликаты с крупными полостями и каналами, называемые цеолитами, способны обменивать свои катионы с внешними водными растворами. Искусственные цеолиты находят широкое применение как средство селективного выделения веществ. Их называют «молекулярными ситами», так как размер их каналов и полостей строго определяет «габариты» молекул, способных проникнуть внутрь их кристаллов.

Сульфид, нитрид, карбид кремния и силициды. Получаемый синтезом из элементов сульфид кремния SiS_2 — бесцветное кристаллическое вещество, имеющее в качестве структурной единицы своего строения тетраэдр SiS_4 . Но в отличие от SiO_2 и силикатов, где тетраэдры SiO_4 соединяются лишь вершинами,

т. е. единственной связью, тетраэдры SiSi_4 образуют цепи, в которых они связаны двумя вершинами. Поэтому SiS_2 не образует класс соединений, подобных силикатам. SiS_2 легко гидролизуется:



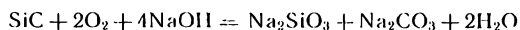
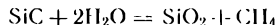
Нитрид кремния Si_3N_4 , синтезируемый из элементов при температуре выше 1300°C , — термостойкое, химически инертное, кристаллическое вещество, очень медленно гидролизуемое водой, применяют как компонент керамических составов.

Карбид кремния SiC (карборунд) — еще более термостойкое и химически инертное вещество, чем Si_3N_4 . Структура его кристаллов алмазоподобна, орбитали чередующихся атомов углерода и кремния проявляют в ней sp^3 -гибридизацию. Так как энергия связи Si—C (290 кДж/моль) ниже энергии связи C—C (348 кДж/моль), карборунд уступает по твердости алмазу, но немного. Его широко применяют как абразивный материал для изготовления шлифовальных дисков и как огнеупор в металлургии.

Получение карборунда осуществляют сплавлением SiO_2 с коксом:



При высоких температурах SiC гидролизуется и окисляется кислородом (в сплаве NaOH):



Силициды бора (B_3Si , B_4Si), получаемые из элементов, химически очень инертны и применяются в качестве термостойких и огнеупорных материалов. Ионно-ковалентные силициды щелочно-земельных и щелочных металлов разнообразны и часто имеют сложные кристаллические структуры.

18.5. Значение соединений кремния в природе и в сельском хозяйстве

Соединения кремния в растениях и почве. Кремний является одним из тех необходимых микроэлементов, в которых растения никогда не испытывают недостатка. Он входит в состав биомассы растений. Его содержание в золе злаков составляет 18...20%. Биохимические роли кремния еще не выявлены. В стеблях растений его присутствие увеличивает их прочность и уменьшает полегаемость. Внесение в почву растворимого силиката натрия повышает усвоение фосфатов из бедных ими почв. Кремний необходим животным на стадии развития скелета.

Минеральные кремнийсодержащие компоненты почв очень разнообразны, их нельзя описать кратко. Поэтому рассмотрим

только типичные кремниевые минералы, составляющие или основную массу почв, или почти обязательно в нее входящие.

Средний состав почвы отличается от среднего состава земной коры и включает более 40 элементов. Большинство из них присутствует в ней в количестве менее 0,05%, но шестнадцать элементов имеют содержание 0,05% или более:

Элемент	O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	Na
Массовая доля, %	49,0	33,0	7,1	3,7	2,0	1,3	1,3	0,6
Элемент	Mg	H	Ti	N	P	S	Mn	Ba
Массовая доля, %	0,6	0,5	0,46	0,10	0,08	0,08	0,08	0,05

Из приведенных данных видно, что силикаты и алюмосиликаты являются главными минералами почв. Помимо этих обширных классов соединений в почве обычно в заметных количествах присутствуют оксиды и гидроксиды алюминия и железа, карбонаты, фосфаты и сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов и гумус, содержащий углерод, кислород и азот.

Среди кремниевых минералов главным является кварц. Его содержание обычно превышает 60% массы почвы и достигает 90% в песчаных почвах. Кварц находится в почве преимущественно в виде песка и пыли. Его участие в химических реакциях почвы очень невелико ввиду его химической инертности. Но в последнее время обнаружена его подвижность, обусловленная растворимостью аморфных и мелкокристаллических форм SiO_2 в почвенных водах. Масштабы круговорота SiO_2 и кремния в целом еще не оценены.

Следующие по важности минералы почв — полевые шпаты и слюды, являющиеся алюмосиликатами. Их составы описаны в разделе 18.4. Эти классы минералов участвуют в очень медленных обменных реакциях с почвенными растворами. Гораздо важнее то, что в результате их выветривания, т. е. разрушения под действием воды, CO_2 , микроорганизмов и перемены температур возникают так называемые вторичные минералы и освобождаются катионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.

Вторичные алюмосиликаты и силикаты алюминия — каолинит, монтмориллонит, гидрослюды, образуют группу глинистых минералов, которые, возникая в процессе выветривания, обычно имеют малый размер частиц. Именно эти минералы и родственные им образуют коллоидные, илистые и реже — пылеватые фракции почв. Они обладают набухаемостью, пластичностью, способностью к ионному обмену и создают благоприятные химические условия корневого питания растений. Другая их роль — создание благоприятных физических условий. Микрочастицы этих минералов вместе с другими минералами, вследствие своей липкости, пластичности и набухания в воде, образуют микроагрегатную структуру почв как физически необходимую среду корнеобитания. Микроагрегатный уровень создает условия для проникновения в почву растущих корневых волосков, для движения почвенных растворов и воздуха по микротрещинам и т.п. Микро-

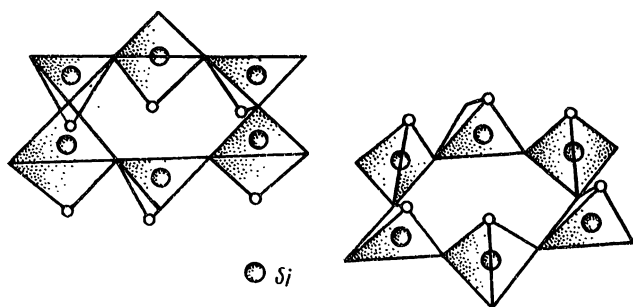


Рис. 18.11. Два слоя кремнекислородных тетраэдров, которые могут быть связаны одним или несколькими слоями октаэдров

агрегатный уровень почвенной структуры необходим и как условие хорошего закрепления растений в почве, и по ряду других причин, в том числе причин экологического характера. Почва является средой обитания многих организмов, с которыми растения сосуществуют и вступают в самые разнообразные взаимодействия.

Почва — это специфический покров поверхности Земли, обладающий плодородием. Этот покров очень тонок и уязвим. Важнейшая задача специалистов сельского хозяйства состоит в его сохранении и увеличении плодородия.

Алюмосиликаты — главные ионообменники почв. Способностью к обмену катионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} обладают почвообразующие минералы трех групп: монтмориллонитовой, каолинитовой и гидрослюдистой. Принцип образования ионообменных свойств у этих минералов одинаков. Рассмотрим, например, пространственную структуру, образуемую связями Si—O , Al—O и Mg—O в монтмориллоните. Монтмориллонит в чистом виде имеет состав $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и не обладает ионообменными качествами. В почве же преобла-

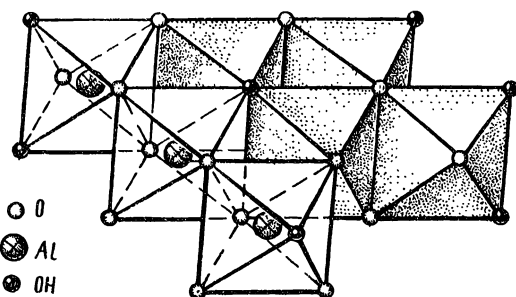


Рис. 18.12. Строение слоя алюмокислородных октаэдров: три октаэдра, лежащих в левом ряду, показаны «прозрачными»

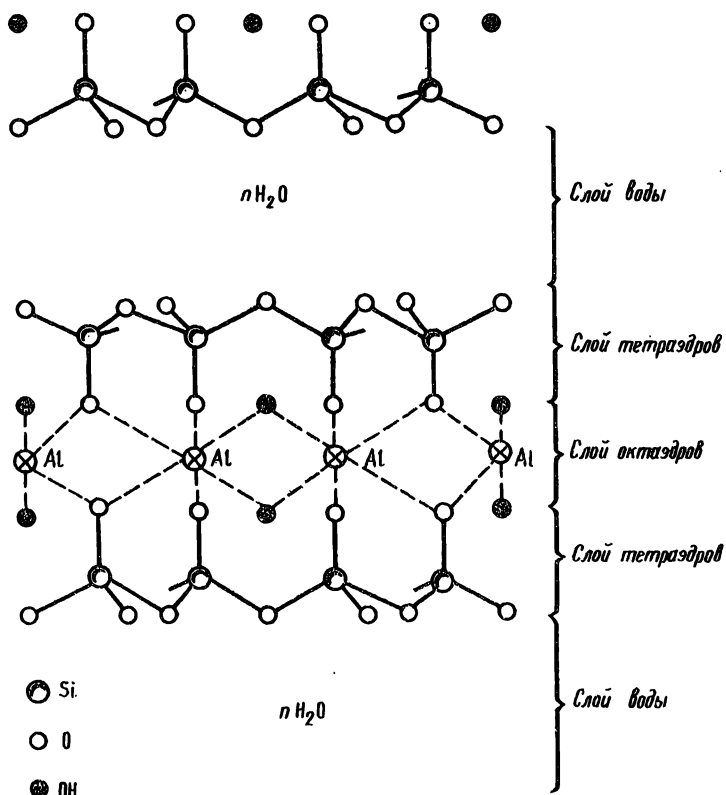


Рис. 18.13. Разрез трехслойного пакета монтмориллонита

дают его модификации, наделенные этими качествами. Монтмориллонит относится к пакетным слоистым минералам. Его пакет построен из трех слоев: двух, состоящих из кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , и третьего, лежащего между ними слоя алюмо-кислородных октаэдров AlO_6 . На рис. 18.11 показаны два кремнекислородных слоя, образующих листовые поверхности с характерным кремнекислородным мотивом (рис. 18.10). Каждый тетраэдр SiO_4 верхнего слоя имеет вершину, обращенную вниз и занятую атомом кислорода с одной ненасыщенной связью. Точно так же каждый тетраэдр SiO_4 нижнего слоя имеет по одной обращенной вверх вершине с ненасыщенным кислородом. Именно эти обращенные в сторону алюмокислородного слоя кислородные атомы с ненасыщенными связями образуют вместе с гидроксильными группами средний слой алюмокислородных октаэдров. Особенность этого слоя показана на рис. 18.12. В разрезе система связей трехслойного пакета показана на рис. 18.13. Из рис. 18.13, а также из рис. 18.11 видно, что наружные слои пакета

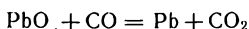
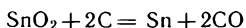
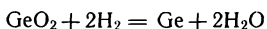
монтмориллонита образованы атомами кислорода. Эти атомы имеют несвязывающие электронные пары и способны образовывать водородные связи с водой. Иными словами, поверхности пакетов монтмориллонита гидрофильны. Слои воды между двумя параллельными плоскостями двух пакетов монтмориллонита могут быть тоньше или толще в зависимости от содержания влаги. Монтмориллонит может набухать в воде, всасывать воду. При этом расстояние между пакетами минерала может изменяться довольно сильно и вмещать сотни слоев воды (рис. 18.13).

Природные монтмориллониты отличаются от чистого минерала состава $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ тем, что часть кремнекислородных тетраэдров SiO_4 замещена на алюмокислородные тетраэдры AlO_4 , а часть катионов Al^{3+} в кислородных октаэдрах среднего слоя пакета — на катионы Mg^{2+} . Эти замещения Si^{4+} на Al^{3+} и Al^{3+} на Mg^{2+} создают ионообменные свойства природных монтмориллонитов по отношению к катионам типа NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Это объясняется тем, что кислородная структура замещенных модификаций содержит то же число атомов кислорода, а замещения Si^{4+} на Al^{3+} и Al^{3+} на Mg^{2+} создают на плоских пакетах минерала большое число отрицательных зарядов. Его пакеты становятся очень крупными анионами, заряд которых компенсируется положительными зарядами катионов, входящих в водный слой межпакетного пространства. Так как эти водные слои имеют большую толщину, находящиеся в них катионы могут в них двигаться, сохраняя гидратные оболочки почти такими же, как в обычных водных растворах, а также обмениваться с внешними почвенными растворами. Пакеты монтмориллонита, разделенные слоем водного раствора, могут легко сдвигаться друг относительно друга, так как жидкая вода обладает малой вязкостью. Способность поглощать воду и набухать в ней, пластичность и липкость — это свойства глинистых минералов монтмориллонита, каолинита и гидрослюд. Именно они образуют коллоидные, илистые и пылеватые фракции глинисто-ионообменников.

Соединения кремния в сельском хозяйстве. Главная область использования силикатов — строительство. Первое место в мировом производстве силикатной продукции занимает цемент. Кирпич занимает второе, а обычное оконное стекло — третье место. Помимо них в строительстве большое значение имеют огнеупорные и химически стойкие материалы: изделия из ситаллов, огнеупорный кирпич (шамот) и строительная керамика: керамическая облицовочная плитка, керамические трубы и т. п. Новые виды особо прочной керамики начинают применять как конструкционный материал для двигателей внутреннего сгорания и в других механизмах с движущимися частями. Для изготовления бытовой посуды и санитарно-технических изделий используют стекло, фарфор, фаянс, глиняную неэмалированную керамику.

18.6. Германий, олово, свинец

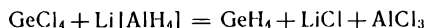
Германий и серое олово — хрупкие вещества темно-серого цвета, обладающие полупроводниковыми свойствами и имеющие алмазоподобную атомную структуру. Белое олово и свинец — пластичные материалы. Белое олово при температурах ниже 13,2°C способно переходить в серую аллотропную модификацию, рассыпаясь в порошок. Германий, олово и свинец получают с помощью следующих реакций:



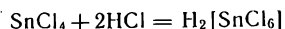
Бинарные соединения Ge (IV), Sn (IV) и Pb (IV) с электроотрицательными элементами и водородом подобны аналогичным бинарным соединениям кремния.

Газообразный герман GeH_4 термодинамически устойчив и имеет гомологи — жидкие Ge_2H_6 и Ge_3H_8 . Газообразные станнан SnH_4 и плюмбан PbH_4 мало устойчивы.

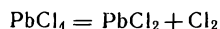
Герман и станнан получают реакцией обмена с аланатом лития:



Среди тетрагалогенидов существенную роль играют тетрахлориды. Жидкий GeCl_4 , получаемый действием Cl_2 на германий, используют для получения особо чистого полупроводникового германия. Из SnCl_4 действием концентрированной HCl получают гексахлороловянную кислоту, используемую при протравливании тканей:

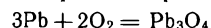


Тетрахлорид свинца PbCl_4 — сильный окислитель. Он неустойчив и разлагается при нагревании:

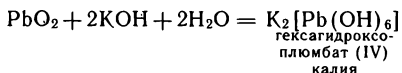


Дигалогениды олова и свинца, получаемые растворением металлов или оксидов в концентрированной HCl , — бесцветные кристаллические соли, диссоциирующие в водных растворах как непрочные комплексные соединения. SnCl_2 в воде сильно гидролизуетсся с выделением основной соли $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$. Хлорид олова (II) SnCl_2 — восстановитель, широко применяемый в неорганической и органической химии. Растворы SnCl_2 в воде постепенно окисляются кислородом воздуха.

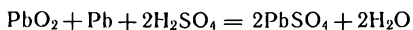
Диоксиды германия и олова можно получить синтезом из простых веществ. Диоксид свинца получают в две стадии, причем промежуточным продуктом является широко применяемый красный краситель — свинцовый сурик Pb_3O_4 , который можно рассматривать как соль $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$:



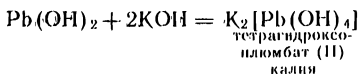
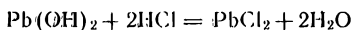
Диоксиды не образуют с водой кислот, аналогичных угольной и кремниевым. Взаимодействие с растворами щелочей приводит к образованию гидроксоанионов октаэдрического строения:



Темно-коричневый PbO_2 в отличие от GeO_2 и SnO_2 — сильный окислитель. Он применяется в свинцовых аккумуляторах, где источником электроэнергии служит окислительно-восстановительная реакция



Оксиды германия и олова GeO и SnO — сильные восстановители, оксид свинца PbO окисляется кислородом только при прокаливании. Все эти оксиды и соответствующие им гидроксиды амфотерны и реагируют как с кислотами, так и с сильными основаниями:



Катионы Sn^{2+} и Pb^{2+} образуют в водных растворах умеренно прочные комплексные соединения типов $[\text{SnCl}_3]^-$, $[\text{SnBr}_3]^-$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ и весьма прочные комплексы с би- и полидентатными O- и N-донорными лигандами. Так, например, $\lg K_{\text{уст}}$ для $[\text{PbЭДТА}]^{2-}$ составляет 18,2.

Олово и свинец — ультрамикроразнообразные элементы. Олово найдено в ДНК, но роль его не выявлена. Свинец очень токсичен. В почве придорожных угодий из-за применения тетраэтилсвинца $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ как антидетонационной добавки в горючее автомобилей часто превышаются допустимые концентрации свинца и растительность этих угодий может быть токсична.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Сравните строение наружных электронных уровней атомов углерода, азота и кислорода и попытайтесь дать качественное объяснение того факта, что в биологически активных молекулах больше всего атомов углерода, меньше кислорода и еще меньше азота. Для каких классов биологически активных молекул это утверждение является верным? В какой мере? В каком смысле?

2. Кислыми дождями называются атмосферные осадки с pH меньше 5,6. Может ли растворение CO_2 в воде атмосферных осадков дать pH 5,6? Решите задачу количественно, учитывая, что в 1 л воды растворяется 0,9 л CO_2 .

3. Набухающие природные ионообменники типа монтмориллонита поглощают катионы из внешних растворов, «предпочитая» их в соответствии с рядом: $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Объясните этот ряд, исходя из свойств катионов ряда и свойств монтмориллонита.

4. Какие химические и физические свойства природных и искусственных силикатов делают их важнейшими строительными материалами?

Глава 19

Элементы VA-подгруппы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут

Химия азота и фосфора — важнейших элементов питания растений — имеет особое значение для специалистов в области агрохимии, почвоведения, химических средств защиты и сельскохозяйственной биотехнологии.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Особенности химических связей азота с водородом, углеродом и кислородом, а фосфора с кислородом. Различная природа важных классов соединений этих элементов.

Термодинамическая неустойчивость большинства химических соединений азота, ее причины и проявления в химии и природе.

Химия молекулярного азота, аммиака и его производных, оксидов азота, азотной кислоты и ее солей.

Особенности азота как биогенного элемента. Специфика химических связей азота в биомолекулах. Важные азотсодержащие биомолекулы, их значение в деятельности растительных и животных клеток.

Значение азота как элемента питания. Круговорот азота в природе. Азотные удобрения, экологические аспекты их применения.

Особенности термодинамической устойчивости различных соединений фосфора в земных условиях. Их причины и проявления в химии и природе.

Химия ортофосфорной кислоты и ее солей. Конденсированные фосфорные кислоты и их соли.

Особенности фосфора как биогенного элемента. Специфика поведения и значение соединений фосфора в биосистемах. Важные биомолекулы, содержащие фосфор.

Значение фосфора как элемента питания. Круговорот фосфора в природе. Фосфорные удобрения и экологические аспекты их применения.

19.1. Общие свойства азота, фосфора и других элементов VA-подгруппы

Элементы VA-подгруппы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi — сильнее различаются по свойствам, чем элементы других групп. Эти различия ярко проявляются в химических формах существования элементов VA-подгруппы, а также в типах и функциях образуемых ими биологически активных веществ (табл. 19.1).

Как видно из табл. 19.1, азот и фосфор широко распространены. Мышьяк, сурьма и висмут, напротив, геохимически редкие, хотя и нерассеянные элементы. В атмосфере, содержащей 78,09 % азота по объему или 75,6 % по массе, сосредоточен почти весь азот Земли. В рассеянном состоянии азот содержится также в биогенных соединениях почв, каменных углей и нефти. Фосфор редко образует богатые руды и в основном является рассеянным элементом. Мышьяк, сурьма и висмут сосредоточены в полиметаллических рудах в виде сульфидов и оксидов.

Сопоставление внутренних электронных остовов, валентных и

Таблица 19.1. Распространенность и типы природных соединений элементов VA-подгруппы

	N	P	As	Sb	Bi
Кларк	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Основные соединения земной оболочки	N ₂ атмосферы	Ортофосфаты: Ca ₃ (PO ₄) ₂ , AlPO ₄ , FePO ₄	As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃	Bi ₂ S ₃ Bi ₂ O ₃
Основные типы соединений биосферы и типы их биологической активности	Производные NH ₃ , белки, пулениновые кислоты. Все важнейшие биохимические функции клетки	Производные P ₃ PO ₄ , Перенос и накопление химической энергии в адепозинтрифосфате	As — микроэлемент с невыясненной химической формой биоактивности, Sb и Bi очень токсичны уже в малых концентрациях		

вакантных подуровней показывает, что различия в физических и химических свойствах элементов обусловлены в основном особенностями строения электронных оболочек атомов (табл. 19.2). Атомы элементов этой подгруппы имеют совпадающие по строению валентные подуровни, различные электронные остоны и вакантные подуровни. Два электрона валентных *s*-подуровней спарены, три электрона *p*-подуровней заселяют эти подуровни по одному. Электронная структура азота выделяется отсутствием вакантных подуровней, энергетически близких к наполовину заполненному *2p*-подуровню. У фосфора есть один вакантный *d*-подуровень, а мышьяк, сурьма и висмут имеют несколько вакантных подуровней, близко расположенных к валентным подуровням.

Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма проявляют промежуточный характер, у висмута преобладают металлические свойства.

Большие различия химии азота и фосфора определяются и отражаются приведенными ниже энергиями связей их атомов с атомами электроотрицательных элементов:

Связь	N—H	N—C	N=C	N—N	N—O	N=O	N—F
Энергия, кДж/моль . . .	391	292	615	163	201	607	272
Связь	P—H	P—C	P=C	P—N	P—O	P=O	P—F
Энергия, кДж/моль . . .	322	272	—	—	415	584	490

Энергия σ -связей азота с водородом и углеродом заметно выше, чем энергии σ -связей фосфора с теми же элементами. Отсюда естественно ожидать, что соединений со связями N—H и N—C должно быть много, а соединений со связями P—H и P—C сравнительно мало. Кроме одинарных σ -связей азот образует более прочные связи N=C, N=N и N $\equiv$ C и N $\equiv$ N. Напро-

Т а б л и ц а 19.2. Характеристики свойств элементов VA-подгруппы

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Внутренние электронные осто- вы	[He]	[Ne]	[Ar] 3d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Конфигурация валентных под- уровней	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	4s ² 4p ³	5s ² 5p ³	6s ² 6p ³
Вакантные под- уровни	—	3d	5s, 4d	6s, 4f	7s, 5f
Электроотрица- тельность	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Степени окис- ления	—3, —2, 0, +1, +2, +3, +4 +5	—3, +1, +3, <u>+5</u>	—3, +3, <u>+5</u>	—3, +3, <u>+5</u>	—3, +3, <u>+5</u>
Ковалентный радиус, пм	55	95	125	145	155
Радиус Ван- дер-Ваальса, пм	150	190	200	220	—
Основные типы гибридизации	sp ³ , sp ²		sp ³ , sp ³ d, sp ³ d ²		
Основные гео- метрические формы соеди- нений	Тригональ- ная пира- мида, тет- раэдр, пло- ский тре- угольник	Тригональная пирамида с валентным углом ~90°, тетраэдр, тригональная бипирамида, октаэдр			
Плотность, г/см ³	1,026 (жидкий)	1,83 (белый, Р ₄)	5,72	6,69	9,79
Температура плавления, °С	—210	44,2 (белый, Р ₄)	815	630	271
Температура кипения, °С	—195,8	281	613 (сублима- ция)	1637	1560

тив, σ -связи азота с кислородом и фтором гораздо менее прочны, чем связи $\text{P}=\text{O}$ и $\text{N}=\text{O}$. Двойные связи $\text{P}=\text{O}$ и $\text{N}=\text{O}$ имеют приблизительно равные энергии, но связи азота с кислородом не придают соответствующим соединениям азота термодинамической устойчивости.

Благодаря высокой прочности связей фосфора с кислородом и галогенами широко распространены соответствующие неорганические и органические соединения этого элемента. В органических веществах, кроме того, большую роль играют связи $\text{P}-\text{C}$.

19.2. Азот

19.2.1. Молекулярный азот

Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса, имеющий несколько меньшую плотность, чем воздух, мало растворимый в воде.

В химии азота молекула N_2 играет особую роль, которая объясняется ее исключительной устойчивостью. Почти все другие соединения азота в обычных условиях термодинамически неустойчивы и могут самопроизвольно разлагаться с выделением N_2 . Существование этих соединений связано с кинетической затрудненностью реакций их разложения.

Схема заполнения электронами энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы N_2 показана на рис. 19.1. Молекула имеет электронную конфигурацию $KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$. Десять валентных электронов $2s$ - и $2p$ -подуровней заполняют пять молекулярных орбиталей. Расположенные ниже остальных $\sigma 2s$ - и $\sigma^* 2s$ - (связывающая и разрыхляющая) орбитали из-за компенсации своих энергетических вкладов практически ничего не вносят в энергию образования N_2 . Заполнение трех последующих связывающих орбиталей соответствует образованию одной $\sigma 2p$ - и двух $\pi 2p$ -связей. Суммарная энергия тройной связи в N_2 очень велика и составляет 941 кДж/моль.

Разрыхляющие орбитали $\pi^* 2p_z$ и $\pi^* 2p_y$ расположены гораздо выше, чем верхняя связывающая орбиталь $\sigma 2p_x$. Для перехода с верхней связывающей орбитали одного электрона на одну из разрыхляющих орбиталей требуется энергия в сотни килоджоу-

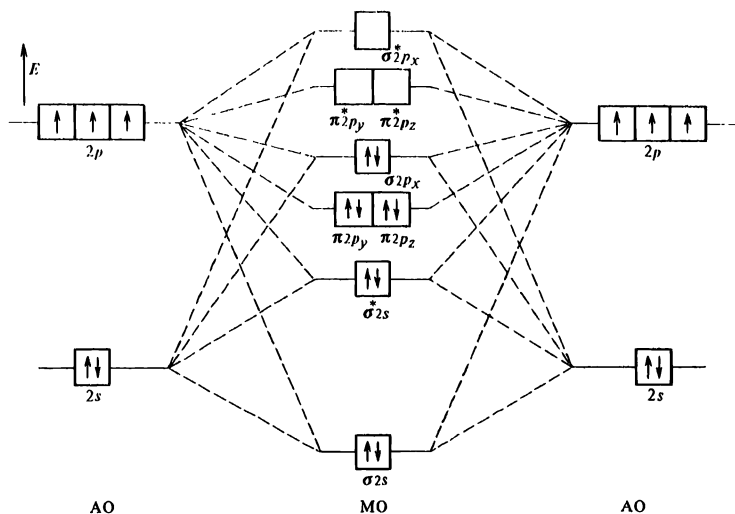


Рис. 19.1. Схема заполнения энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы N_2

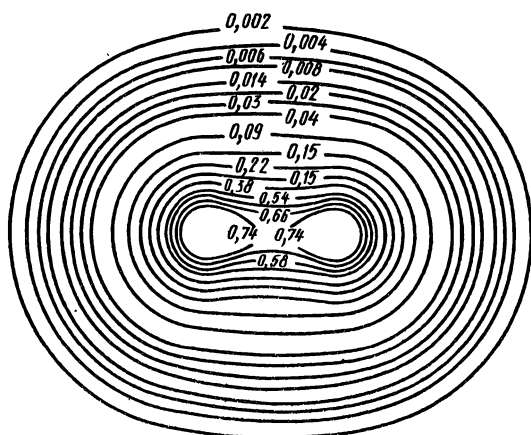


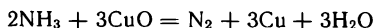
Рис. 19.2. Распределение электронной плотности (в ат. ед.) в молекуле N_2 (1 ат. ед. = $7,71 \cdot 10^{11}$ Кл/м³)

лей на моль. Возбуждение молекулы N_2 является поэтому чрезвычайно энергоемким и трудным процессом. Молекулу N_2 в соответствии с теорией валентных связей можно изображать как имеющую несвязывающие электронные пары у каждого атома азота $:N \equiv N:$; но в действительности электронная плотность сосредоточена в основном между атомами (рис. 19.2).

Азот не поглощает свет из-за того, что энергия фотонов видимого спектра недостаточна для возбуждения молекулы N_2 . Иными словами, азот бесцветен в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Так как молекулы $:N \equiv N:$ имеют симметричное распределение электронной плотности (рис. 19.2) и не обладают электрическими дипольными моментами, между ними действуют слабые дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Это является причиной очень низких температур кипения (-196°C) и плавления (-210°C) азота, а также малой растворимости в воде и других веществах.

Чистый азот можно получить пропусканием аммиака над раскаленным оксидом меди (II):



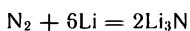
Обычно же в лаборатории используют газообразный азот из стальных баллонов, где он сжат до давления ≈ 15 МПа (≈ 150 атм).

В промышленности получение азота осуществляется ректификацией жидкого воздуха. Ректификация — это разделение летучих компонентов жидких растворов за счет их многократного испарения и конденсации в специальных ректификационных колоннах. В верхней части ректификационных колонн концентрируется жидкий кислород, имеющий более высокую тем-

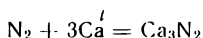
температуру кипения (-183°C), чем азот (-196°C), а в нижней части колонн — жидкий азот. Жидкий азот широко используют как низкотемпературный хладагент ($t_{\text{кип}} = -196^{\circ}\text{C}$). В частности, для хранения спермы ценных пород животных, в производстве некоторых пищевых продуктов, в научных исследованиях.

Основная масса азота, используемого в промышленности для синтеза аммиака, получается в результате конверсии метана в виде газообразной азотно-водородной смеси.

Очень большая энергия связи, трудность возбуждения, отсутствие электрического дипольного момента, очень слабая донорная способность молекулы служат причинами химической инертности азота. При обычных температурах самопроизвольно происходит только медленная реакция с металлическим литием, на поверхности которого образуется слой нитрида:



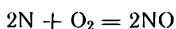
Повышение температуры до $400\ldots 500^{\circ}\text{C}$ умеренно активирует азот, и он начинает реагировать с щелочно-земельными металлами, образуя ионные нитриды:



Сильная активация азота достигается в плазме электроразряда. Удары быстрых электронов возбуждают молекулу N_2 , и она диссоциирует в плазме с образованием химически очень активного атомного азота с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$. Этот процесс в естественных условиях происходит в грозовых разрядах — молниях:

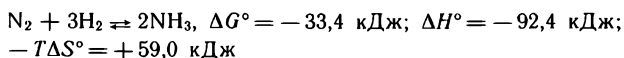


Активный атомный азот воздуха вступает при этом в реакцию образования оксида азота (II):



Предполагалось, что эту реакцию можно использовать для промышленной фиксации азота воздуха в «холодной» плазме, но ожидания пока не оправдались.

Повышение температуры активирует азот лишь в отношении небольшого числа реакций. Важнейшей из них является реакция взаимодействия с водородом, обычно называемая реакцией синтеза аммиака:

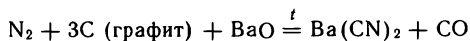


Для осуществления этой реакции требуются высокие температуры (от 450 до 500°C), высокие давления (≈ 30 МПа) и катализаторы. Это обуславливает сложность технологии и высокую себестоимость производства аммиака и азотных удобрений, так как все синтетические соединения азота получают в химической промышленности из NH_3 .

Перечисленные выше условия проведения реакции позволяют, во-первых, повысить скорость реакции и, во-вторых, сместить равновесие в сторону продукта реакции — аммиака. Даже лучшие металлические катализаторы обеспечивают достаточно высокую скорость прохождения этой реакции лишь при температурах выше 673 К (400 °С). Однако при увеличении температуры резко уменьшается константа равновесия: $K(673 \text{ К}) = 1,4 \cdot 10^{-1}$, $K(873 \text{ К}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ МПа}^{-2}$. При таких температурах равновесные концентрации аммиака при обычном давлении снижаются до $10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/л. Получить значительный выход аммиака удастся только используя особенности стехиометрии реакции и принцип Ле Шателье. Так как из 3 моль N_2 и 1 моль N_2 образуется 2 моль NH_3 , увеличение давления сдвигает равновесие в этой гомогенной газовой системе вправо и выходы аммиака при высоких давлениях и температурах достигают десятков процентов.

Прохождение реакции синтеза аммиака на металлических катализаторах указывает еще на один способ активации инертной молекулы N_2 . Как показывают результаты исследований, проведенных в последние годы, молекулярный азот может взаимодействовать с атомами переходных металлов как лиганд, проявляя при этом свойства, аналогичные свойствам молекулы СО. При такой координации один из атомов азота передает несвязывающую пару электронов для взаимодействия с вакантными орбиталями атома металла. Образующаяся связь делается более прочной за счет взаимодействия d -электронов металла с вакантными разрыхляющими π^* -орбиталями молекулы N_2 . Координация резко ослабляет тройную связь, и азот приобретает возможность вступать в реакции. Однако эти реакции не являются самопроизвольными ($\Delta G_{\text{реакции}} > 0$) и для их протекания требуется подвод энергии. Такой механизм реализуется на н и т р о г е н а з е — естественном катализаторе фиксации азота клубеньковыми микроорганизмами. В белковой глобуле этого фермента существует сложный активный центр — сульфидный комплекс молибдена и железа. Он способен не только координировать азот, но и превращать его в аммиак. Эта ферментативная реакция не может идти самопроизвольно и происходит за счет энергии аденозинтрифосфата (АТФ).

Кроме рассмотренных к самопроизвольным реакциям газообразного азота относятся синтез цианида бария



и получение цианамид кальция из карбида кальция



Гидролиз цианамид кальция водой раньше использовали для получения аммиака:

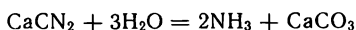
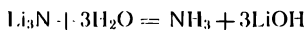


Таблица 19.3. Бинарные соединения азота
и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

$\text{Li}_3\text{N}(\kappa)$ —155	$\text{Be}_3\text{N}_2(\kappa)$ —538	$\text{BN}(\kappa)$ —228	$\text{C}_2\text{N}_2(\kappa)$ +297	$\text{N}_2(\text{r})$ 0,00	$\text{N}_2\text{O}_5(\kappa)$ +114	$\text{NH}_3(\text{r})$ —16 $\text{NF}_3(\text{r})$ —91
	$\text{Mg}_3\text{N}_2(\kappa)$ —401	$\text{AlN}(\kappa)$ —287	$\text{Si}_3\text{N}_4(\kappa)$ —643	$\text{P}_3\text{N}_5(\kappa)$ —160	$\text{S}_4\text{N}_4(\kappa)$ $\Delta G > 0$	$\text{NCl}_3(\text{ж})$ +235
Кристаллические солеоб- разные с ионной решеткой		Ковалентные полимеры				Кова- лентные молеку- лярные соеди- нения

Бинарные соединения азота. Известны бинарные соединения азота со всеми *s*- и *p*-элементами второго и третьего периодов, за исключением натрия (табл. 19.3).

Прямыми синтезами можно получить только нитриды *s*-элементов: лития и щелочно-земельных металлов. Это кристаллические ионные соединения с нитрид-ионом N^{3-} . Они легко подвергаются гидролизу с образованием аммиака и гидроксидов:



Ковалентные нитриды BN , AlN , Si_3N_4 , P_3N_5 , S_4N_4 и их аналоги — твердые вещества со сложными трехмерными структурами и высокими температурами плавления.

Газообразные и жидкие ковалентные соединения — NH_3 , C_2N_2 , N_2O , NO , NCl_3 и другие оксиды и галогениды — термодинамически неустойчивы и при нагревании разлагаются на простые вещества. Однако из-за кинетической инертности многие из них играют значительную роль в химии и биологии. Особенно большое значение имеют бинарные соединения азота с водородом и кислородом, испытывающие взаимные превращения в природном круговороте азота.

19.2.2. Аммиак и его производные

Аммиак. Молекула NH_3 имеет геометрию тригональной пирамиды. Углы между связями составляют $107,3^\circ$, т. е. очень близки к тетраэдрическим. Атом азота имеет несвязывающую электронную пару, вносящую вклад в электрический дипольный момент молекулы (рис. 19.3). Связи N—H обладают малой степенью ионности, так как электроотрицательности азота (3,0) и водорода (2,2) довольно близки. Поэтому положительные заряды на атомах H (+0,09) и вдвое больший отрицательный заряд на ато-

ме N невелики. Средняя энергия ковалентных σ -связей N—H велика и составляет 391 кДж/моль. Аммиак бесцветен, так как в молекуле NH_3 нет вакантных орбиталей, расположенных энергетически близко к связывающим.

Молекулы NH_3 имеют большие электрические дипольные моменты ($4,44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), поэтому они способны к энергичным диполь-дипольным и ион-дипольным взаимодействиям. Благодаря высокой электроотрицательности азота аммиак может образовывать водородные связи. На одну молекулу в жидком аммиаке приходится в среднем меньше двух водородных связей. В жидком аммиаке существует трехмерная структура, обусловленная образованием водородных связей и диполь-дипольными взаимодействиями молекул NH_3 . Эта структура является более рыхлой, чем структура воды, где каждая молекула имеет около четырех водородных связей с соседними молекулами. Поэтому плотность жидкого аммиака гораздо ниже, чем плотность воды: 0,68 против 1,00 г/см³. По этой же причине температура кипения (-33°C) и плавления (-78°C) жидкого аммиака ниже, чем у воды. Образование водородных связей в диполь-дипольное взаимодействие между молекулами NH_3 и H_2O приводят к неограниченной растворимости жидкого аммиака в воде. Растворимость газообразного NH_3 в воде при обычных условиях составляет 700 объемов в 1 объеме жидкой воды. Молекула NH_3 имеет большой электрический дипольный момент, поэтому жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель. В нем хорошо растворяются многие соли.

Хотя химические свойства аммиака весьма разнообразны, их можно объединить в пять групп и связать с главными характеристиками молекулы NH_3 :

1. Наличие у атомов H положительных зарядов и электронной пары у атома N придает аммиаку способность отщеплять и присоединять протон и проявлять в растворах свойства амфолита, подобного воде.

2. Ковалентный характер трех связей N—H предполагает возможность замещения водорода и на электроотрицательные, и на электроположительные заместители.

3. Наличие неподеленной электронной пары у атома азота придает аммиаку свойства N-донорного лиганда.

4. Степень окисления атома азота -3 , поэтому аммиак — слабый восстановитель. Степень окисления атомов водорода $+1$ указывает на возможность проявления водородом аммиака окислительных свойств.

5. Для NH_3 и особенно его производных большое значение имеет их способность образовывать водородные связи.

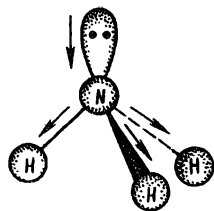
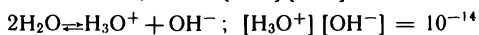
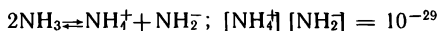


Рис. 19.3. Строение молекулы аммиака: стрелками указаны направления электрических дипольных моментов связей и электрического дипольного момента, возникающего в результате наличия несвязывающей электронной пары

Аммиак как амфолит, соли аммония. Чистый жидкий аммиак подобно воде способен к диссоциации*, но ионное произведение у него гораздо меньше, чем у воды:



Образующиеся катион аммония NH_4^+ и амид-ион NH_2^- аналогичны катиону оксония H_3O^+ и гидроксид-иону OH^- .

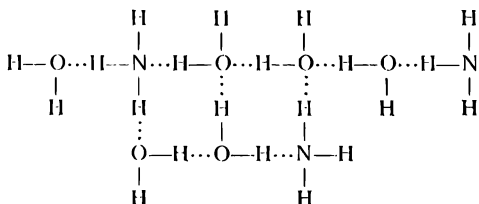
Гидроксид аммония NH_4OH обычно рассматривают как слабое основание



с константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Однако в действительности это соединение в водных растворах не существует. Водные растворы аммиака, как разбавленные, так и концентрированные, представляют собой специфические системы. В этих растворах молекул NH_4OH или молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нет как таковых, а существуют связанные водородными связями в нерегулярную трехмерную структуру молекулы аммиака и воды:

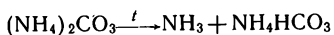


Появление в водном растворе аммиака катионов NH_4^+ и гидроксид-ионов OH^- объясняется тем, что молекула NH_3 прочнее связывает катион H^+ , чем молекула H_2O .

Соли аммония во многом аналогичны солям щелочных металлов, особенно солям калия, так как радиус катиона NH_4^+ (151 пм) почти равен радиусу катиона K^+ (152 пм). $\Delta G_{\text{образования}}$ ионных решеток солей аммония сравнимы с $\Delta G_{\text{образования}}$ ионных решеток солей калия. Соли аммония редко содержат кристаллизационную воду, но всегда хорошо растворимы в воде. Вместе с тем соли аммония заметно отличаются от солей щелочных металлов способностью катиона NH_4^+ отщеплять протон. Поэтому соли аммония и летучих кислот возгоняются с разложением при

* Такие реакции для любых растворителей называют автоионизированием, а для протонных растворителей, т. е. растворителей, диссоциирующих с отщеплением катиона H^+ , — автопротолизом.

невысоких температурах. При этом чем слабее кислота, тем легче возгоняются аммонийные соли этой кислоты. Легкость возгонки связана с силой кислот, потому что возгонка происходит с полной диссоциацией соли на NH_3 и соответствующую летучую кислоту. Так, например, карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ неустойчив уже при комнатной температуре:



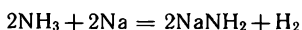
а хлорид аммония NH_4Cl возгоняется только при температурах выше 250°C :



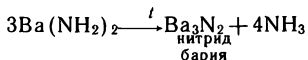
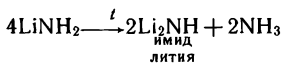
Наконец, соли аммония иначе, чем соли щелочных металлов, ведут себя в водных растворах. Из-за того, что гидроксид аммония NH_4OH формально является слабым основанием, соли аммония испытывают гидролиз по катиону. При этом, естественно, гидролиз протекает сильнее, если соль образована слабой кислотой. Соли аммония со слабыми кислотами, таким образом, неустойчивы и термически и гидролитически.

Реакции замещения водорода в молекуле аммиака. Эти реакции очень разнообразны и протекают с заместителями различной электроотрицательности.

При взаимодействии аммиака со щелочными и щелочно-земельными металлами происходят реакции окислительно-восстановительного замещения, в которых азот не изменяет своей степени окисления, а водород восстанавливается. Щелочные и щелочно-земельные металлы растворяются в жидком аммиаке и медленно реагируют с ним, образуя бесцветные солеобразные амиды:

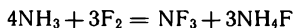


Прокаливание амидов приводит к образованию имидов и нитридов:



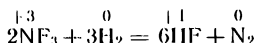
Ковалентные продукты замещения водорода аммиака на галогены сильно отличаются по своим свойствам от солеобразных амидов, имидов и нитридов.

Трифторид азота NF_3 — одно из немногих термодинамически-устойчивых соединений азота — получают по реакции



NF_3 — бесцветный газ, молекула которого построена аналогично молекуле NH_3 , но, несмотря на большую геометрическую близость, свойства этих соединений очень различны. Прежде всего, азот в NF_3 имеет степень окисления $+3$, а не -3 , как в аммиаке. Электрические дипольные моменты связей направлены в NF_3 иначе: атомы фтора несут частичные отрицательные заряды. Поэтому электрические дипольные моменты связей $\text{N}-\text{F}$ компенсируют электрический дипольный момент свободной электронной пары NF_3 . Это резко снижает температуру кипения NF_3 ($t_{\text{кип}} = -209^\circ\text{C}$) и приводит к очень слабой донорной способности этого соединения.

Положительная степень окисления азота в NF_3 делает это соединение сильным окислителем. При нагревании с водородом происходит бурная реакция:

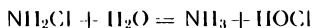


Связи $\text{N}-\text{Cl}$ много слабее, чем связи $\text{N}-\text{F}$, и потому жидкий при обычных условиях трихлорид азота NCl_3 — взрывоопасное вещество.

Практическое значение имеет монохлорамин NH_2Cl , который является промежуточным продуктом хлорирования водного раствора аммиака:

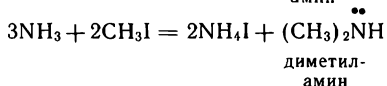
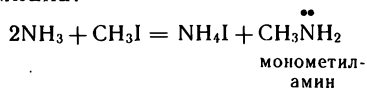


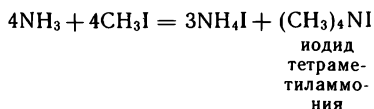
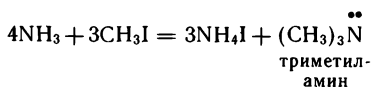
Монохлорамин, известный под товарным названием «хлорамин», широко используют как дезинфицирующее средство, благодаря тому, что в его водных растворах образуется сильный окислитель — хлорноватистая кислота:



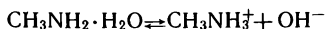
Очень большое значение имеют производные аммиака, в которых водород замещен на углерод, имеющий электроотрицательность (2,5), почти равную электроотрицательности водорода (2,2). Связи $\text{N}-\text{C}$, возникающие при таком замещении, по прочности сравнимы со связями $\text{N}-\text{H}$ (см. раздел 19.1).

Замещение водорода аммиака на углеводородные радикалы легко проходит при взаимодействии NH_3 с галогенозамещенными углеводородами. Продукты замещения одного атома водорода — первичные амины, двух — вторичные амины, трех — третичные амины. Кроме того, может образовываться и аналог катиона NH_4^+ , в котором все четыре атома водорода замещены на радикалы. Например, при взаимодействии аммиака с иодметаном можно получить все четыре вида производных аммиака:





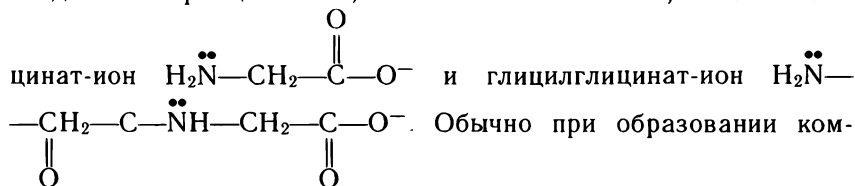
Первичные, вторичные и третичные амины — растворимые в воде вещества с неприятными запахами. Один из них — триметиламин — хорошо известен своим «селедочным» запахом. Растворенные в воде амины, подобно аммиаку, являются слабыми основаниями:



Основания типа гидроксида тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ — сильные электролиты, близкие по силе к самым сильным неорганическим основаниям CsOH и RbOH .

Аммиак и его производные как лиганды. У аммиака и его производных, за исключением тригалогенидов азота, очень сильно выражена электронно-донорная способность. Поэтому аммиак, а также практически все соединения, имеющие аминогруппы и группы $\text{>C}=\ddot{\text{N}}-\text{R}$, являются N-донорными лигандами, образуя

комплексные соединения с катионами многих металлов. Эти же свойства присущи и многим хелатообразующим лигандам, имеющим один, два или больше донорных атомов азота. К числу N-донорных лигандов относятся, например, этилендиамин и этилендиаминтетраацетат-ион, описанные в табл. 13.2, а также гли-



плексных соединений с участием N-донорных лигандов сохраняется такая же конфигурация координационной сферы, которая существует в аквакомплексах того же иона-комплексобразователя. Комплексы с N-донорными лигандами чаще всего лабильны, т. е. они быстро образуются и быстро диссоциируют. О прочности комплексов с этими N-донорными лигандами можно судить по значениям $\lg K_{1\text{уст}}$, представленным в табл. 19.4.

Комплексы сложных лигандов, имеющих N-донорные группы, очень многочисленны. Среди них следует выделить металлопротеины, включая металлоферменты, в которых катион металла и лиганды белковой природы связаны в очень прочное целое. Существуют, кроме того, белки и ферменты, активируемые металлами, т. е. менее прочные и более лабильные комплексные соединения. В этих комплексах функциональными донорными группами, включающими азот, могут быть аминогруппы $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, триалкила-

Таблица 19.4. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ некоторых комплексных соединений с N-донорными лигандами в водных растворах при 25 °C

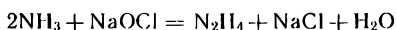
Комплексы	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
[M(NH ₃) ₆] ²⁺	0,23	—	0,80	1,40	2,11	2,79	4,15	2,37
[M(этилендиамин) ₂] ²⁺	0,37	—	2,73	4,28	5,93	7,66	10,72	5,92
[M(ЭДТА)] ²⁻	9,12	11,0	14,04	13,09	16,2	18,56	18,79	16,5
[M(Глицин)] ⁺	3,44	1,38	3,44	4,3	5,23	5,77	8,62	5,52
[M(Глицилглицин)] ⁺	1,06	1,25	2,15	—	3,49	4,49	6,04	3,80

миногруппы $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{<}$, пептидные группы $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\ddot{\text{N}}\text{H—}$ и ряд других.

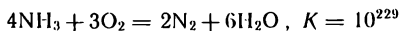
Координация металлов белками изменяет электронное и структурно-геометрическое состояние белка, т. е. его конформацию, а это изменяет его реакционную способность и тем самым обеспечивает его химические функции как молекулярного механизма.

Окислительно-восстановительные реакции аммиака. Как уже отмечалось, аммиак проявляет свойства очень слабой кислоты и очень медленно окисляет растворенные в нем щелочные и щелочно-земельные металлы с выделением водорода. Степень окисления азота при этом не изменяется. Вместе с тем известно довольно большое число реакций, в которых NH₃ и катион NH₄⁺ проявляют восстановительные свойства и окисляются до соединений с более высокими степенями окисления атома азота.

Гипохлориты в растворе окисляют NH₃ до гидразина, в котором оба атома азота имеют степень окисления —2:

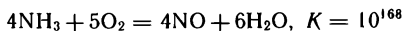


Кислород окисляет аммиак до молекулярного азота с очень большой константой равновесия:



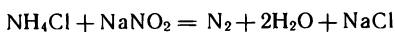
Эта реакция не идет при контакте аммиака с воздухом, но в пламени аммиак сгорает полностью.

Большую роль в производстве азотной кислоты и соединений азота играет каталитическое окисление NH₃ до NO, в котором азот имеет степень окисления +2:



Хотя константа равновесия этой реакции много меньше, ее осуществляют в промышленности с высоким выходом оксида NO за счет выбора избирательно действующего катализатора при температурах 750...900 °C.

При смешении горячих растворов солей аммония и нитритов NH₄⁺ окисляется до N₂:



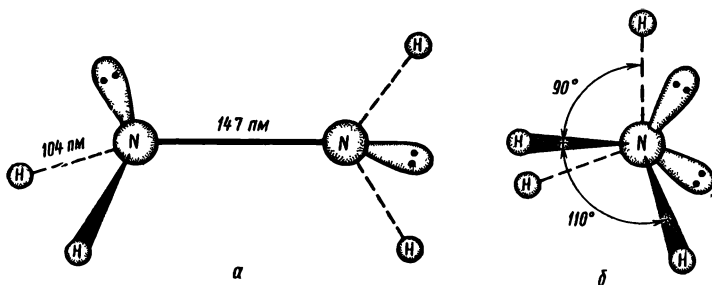
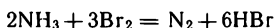
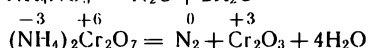
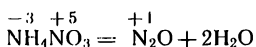


Рис. 19.4. Структура гидразина:
а — вид сбоку; б — вид с торца молекулы

Аммиак окисляется также галогенами в водных растворах при обычной температуре с образованием или галогенозамещенных производных (см. ранее), или молекулярного азота:



Многие реакции окисления NH_4^+ проходят в твердой фазе и при нагревании как внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции:

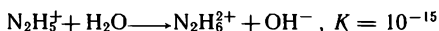
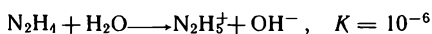


Некоторые производные аммиака. Важную роль в химии и агрохимии азота играют гидразин N_2H_4 , гидроксиламин NH_2OH и мочевины (карбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Гидразин N_2H_4 можно считать продуктом замещения одного атома водорода молекулы аммиака $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ на аминогруппу $-\text{NH}_2$. У каждого из двух атомов азота гидразина имеется неподеленная электронная пара (рис. 19.4).

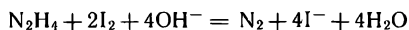
Гидразин — бесцветная, маслянистая, гигроскопичная, смешивающаяся с водой жидкость, сходная по температурам замерзания ($+1,5^\circ\text{C}$) и кипения ($+114^\circ\text{C}$) с водой. Причина сходства заключается в том, что они способны образовывать по четыре водородные связи на одну молекулу. С водой гидразин образует моногидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Гидразин получают мягким окислением аммиака гипохлоритом.

Наличие у каждого из двух атомов азота несвязывающих электронных пар придает гидразину свойства слабого двухкислотного основания:



Соответственно существуют соли сильных кислот с двумя разными катионами гидразиния: $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{Cl}^-$ — хлорид гидразиния (1+), $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}\text{Cl}_2^-$ — дихлорид гидразиния (2+).

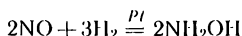
Так как два атома азота в гидразине связаны слабой N—N-связью, а степень окисления азота в этом соединении —2. гидразин проявляет свойства довольно сильного восстановителя. Например, он восстанавливает в щелочной среде слабый окислитель I_2 :



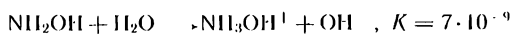
На основе гидразина синтезируют некоторые инсектициды. Предположительно гидразин образуется как промежуточный продукт в реакции азотфиксации — восстановлении N_2 до NH_3 .

Гидроксиламин NH_2OH является производным аммиака, в молекуле которого один атом водорода замещен на гидроксильную группу —OH. Его молекула имеет геометрию тригональной пирамиды. Угол N—O—H близок к тетраэдрическому.

Гидроксиламин — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при $+33^\circ C$. NH_2OH взрывоопасен ввиду слабости σ -связи N—O и неустойчивости степени окисления азота —1. Гидроксиламин получают каталитическим восстановлением NO молекулярным водородом:



Так же, как гидразин, он является слабым основанием и образует соли гидроксиламиния NH_3OH^+ :



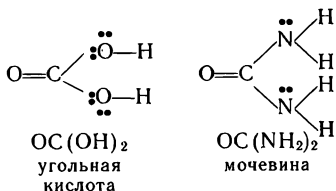
В реакциях



гидроксиламин проявляет свойства окислителя и восстановителя.

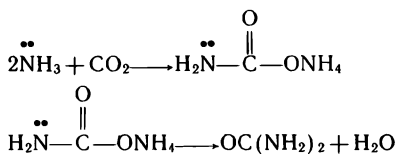
Гидроксиламин — промежуточный продукт в реакции микробиологической нитрификации.

Мочевина (карбамид) — наиболее важное среди простейших соединений, имеющих связь C—N. Это соединение по своему строению — аналог угольной кислоты, но в нем с углеродом связаны не две гидроксильные группы —OH, а две амидные группы —NH₂:



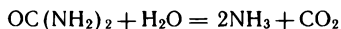
Мочевина — бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха, холодящее на вкус. Она легко возгоняется в ва-

кууме, не достигая температуры плавления (133 °С). Мочевина хорошо растворима в воде и жидком аммиаке. Получение мочевины осуществляют с помощью двух последовательно проходящих реакций при 180 °С и давлении около 20 МПа:



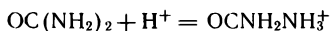
В первой реакции получается карбамат — аммонийная соль карбаминовой кислоты $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$, которая является промежуточным соединением между угольной кислотой и мочевиной. Во второй реакции происходит термическое разложение карбамата аммония.

При кипячении водных растворов мочевины, содержащих кислоты или щелочи, она гидролизуетея:



Эта реакция медленно идет и в почвенных растворах. Благодаря ей азот мочевины переходит в усвояемый растениями аммиак.

При действии кислот мочевина присоединяет протон, т. е. она обнаруживает свойства однокислотного основания:



Соли мочевины хорошо растворимы. Исключение составляет $\text{OCNH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$, в виде которого мочевины выделяют из растворов. Мочевина — одно из наиболее универсальных и концентрированных азотных удобрений. Ее используют также как сырье в производстве пластмасс, пестицидов, медицинских препаратов.

19.2.3. Оксиды и кислородные кислоты азота

Оксиды и кислородные кислоты азота имеют две большие особенности. Первая состоит в том, что при обычных температурах все эти соединения термодинамически неустойчивы и должны самопроизвольно распадаться на молекулярный азот и кислород (оксиды) или азот, кислород и воду (кислоты), что видно из приведенных ниже значений $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль) оксидов азота:

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
$\Delta G_{f,298}^\circ$	+104,1	+87,6	+140,6	+52,3	+79,2	+95,3

Этого, однако, не происходит, так как соответствующие реакции имеют слишком высокие энергии активации. Вторая особенность заключается в том, что при наличии окислителей, восстановителей и воды происходят превращения оксидов и кислот. При небольших изменениях условий равновесия в соответствующих системах сдвигаются в сторону тех или иных продуктов.

Оксиды. Существует пять оксидов азота со степенями окисления азота +1, +2, +3, +4 и +5. Азот в этих соединениях имеет или sp -, или sp^2 -гибридизацию. Некоторые оксиды имеют кратные или полукратные связи азота с кислородом, энергия этих связей возрастает с их кратностью:

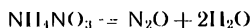
Соединение и связь . . .	H_2N-OH	$ON=O$	$NN=O$	$N\equiv O$	$N\equiv O^+$
Кратность связи . . .	1	2	2	2,5	3
Энергия связи, кДж/моль	280	468	535	631	1046

Оксид азота (I) N_2O (закись азота, веселящий газ) — бесцветный газ со сладковатым вкусом, вызывающий при малых дозах смех, а при больших — наркотическое действие и анестезию, его используют в медицине. N_2O — один из продуктов денитрификации почвенного азота. Он умеренно растворим в воде, $t_{кип} = -89^\circ C$, $t_{пл} = -91^\circ C$.

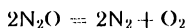
Структура молекулы N_2O — линейная. Ее электронное строение является промежуточным между двумя валентными схемами, причем преобладает схема с отрицательным зарядом на атоме азота (это показало экспериментальное измерение электрического дипольного момента):



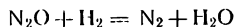
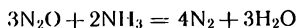
Центральный атом азота имеет в обеих валентных схемах sp -гибридизацию. Получение N_2O осуществляют медленным разложением нитрата аммония при $250^\circ C$:



При нагревании выше $500^\circ C$ оксид азота (I) разлагается на азот и кислород:



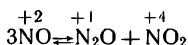
Как окислитель он выступает в бурно протекающих экзотермических реакциях:



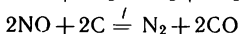
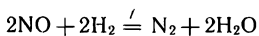
В водном растворе N_2O взаимодействует с катионом олова Sn^{2+} , восстанавливаясь до NH_4OH ; раствор SO_2 в воде восстанавливает N_2O до молекулярного азота.

Оксид азота (II) NO (окись азота) — бесцветный, малорастворимый в воде газ. Имеет более низкие температуры кипения и плавления, чем N_2O : $t_{кип} = -152^\circ C$, $t_{пл} = -164^\circ C$. Как и оксид азота (I), NO является продуктом денитрификации почвенного азота. Он токсичен, связывает гемоглобин крови. Электронное строение его молекулы в целом подобно N_2 и CO , но один электрон, отличающий NO от N_2 и CO , находится на разрыхляющей π^*2p -орбитали. Кратность связи $N=O$ равна поэтому 2,5. В промышленном производстве азотной кислоты NO

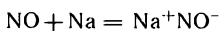
является промежуточным продуктом. Он термодинамически неустойчив, при повышенных давлениях и температурах диспропорционирует:



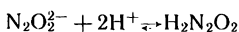
Обладает и окислительными, и восстановительными свойствами. Как окислитель реагирует при нагревании со многими веществами, в том числе простыми:



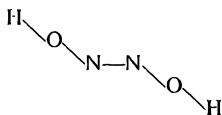
При взаимодействии NO с щелочными металлами образуется нитроксил-ион NO^- , который является электронным аналогом молекулы O_2 и имеет кратность связи 2:



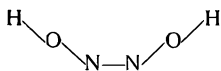
Нитроксил-ион NO^- , по-видимому, играет роль промежуточного соединения в обратимых процессах нитрификации. Он димеризуется с образованием гипонитритов и соответствующей им азотноватистой кислоты:



Азотноватистая кислота имеет две конформации:

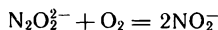
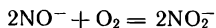


транс-конформация

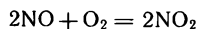


цис-конформация

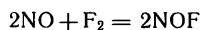
Константа ее диссоциации по первой ступени равна 10^{-7} . Гипонитриты и NO^- термодинамически малоустойчивы и легко окисляются переносчиками кислорода в живой клетке до нитрит-ионов:



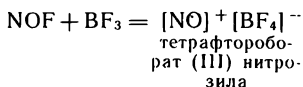
Для NO характерна также роль восстановителя. Промышленное значение имеет окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV), являющееся важной и быстрой стадией в процессе получения азотной кислоты:



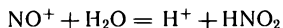
Реагирует NO и с другими окислителями, например, образуя с галогенами газообразные нитрозилгалогениды:



Молекула NO относительно легко теряет электрон, превращаясь в катион нитрозила NO^+ , изоэлектронный молекулам N_2 и CO, но еще более прочный. Этот катион образует соли нитрозила:

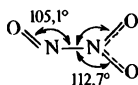


В водных растворах соли нитрозила гидролизуются:

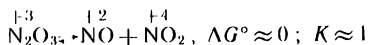


Оксид азота (III) N_2O_3 (трехокись азота, азотистый ангидрид) существует в виде светло-синих кристаллов при температуре ниже -102°C .

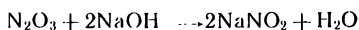
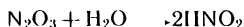
Молекула N_2O_3 имеет плоское строение:



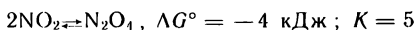
Жидкий N_2O_3 при низких температурах имеет интенсивную синюю окраску. С повышением температуры он приобретает зеленый цвет вследствие частичного разложения и смешения с NO_2 . В газообразном состоянии N_2O_3 неустойчив и диспропорционирует:



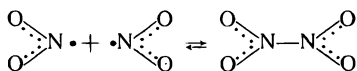
Обратная реакция, проводимая при пониженных температурах, служит для получения N_2O_3 . С водой N_2O_3 реагирует с образованием азотистой кислоты, с щелочами — с образованием нитритов:



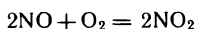
Оксид азота (IV) NO_2 (диоксид азота) — бурый, очень токсичный газ, с повышением давления и понижением температуры переходящий в бесцветный димер N_2O_4 :



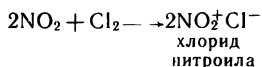
Молекула NO_2 — нелинейная, ее неспаренный электрон находится на связывающей орбитали, что и определяет склонность к димеризации:



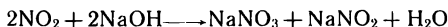
При 22°C N_2O_4 конденсируется в жидкость, при -11°C — замерзает. Оксид азота (IV) получают окислением NO:



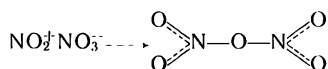
NO_2 — сильный окислитель и умеренный восстановитель. В NO_2 сгорают многие металлы, уголь, сера, фосфор, превращаясь в высшие оксиды. Взаимодействуя с окислителями, NO_2 образует соли катиона нитроила NO_2^+ , аналога молекулы CO_2 с sp -гибридизацией орбиталей атома азота:



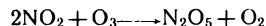
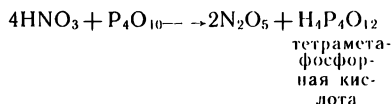
NO_2 взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот, а со щелочами NO_2 реагирует с образованием нитратов и нитритов:



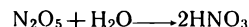
Оксид азота (V) N_2O_5 (пентаоксид азота, пятиокись азота) — бесцветное кристаллическое вещество, имеющее $t_{\text{пл}} = +45^\circ\text{C}$ и состоящее из катионов нитроила NO_2^+ и нитрат-ионов NO_3^- . Его более точное название для этого состояния — нитрат нитроила. Выше $+33^\circ\text{C}$ N_2O_5 возгоняется с образованием молекулярной формы:



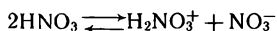
N_2O_5 получают обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора P_4O_{10} или из NO_2 окислением озоном:



Оксид азота (V) — очень сильный окислитель, превосходящий азотную кислоту. Он окисляет уголь, серу, фосфор до CO_2 , SO_3 и P_4O_{10} . Оксид азота (V) — очень гигроскопичное вещество, образующее с водой азотную кислоту, с щелочами — нитраты:

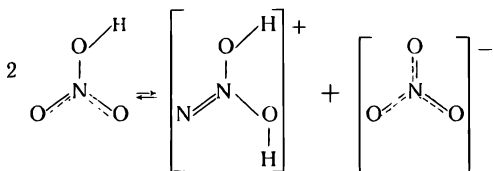


Азотная кислота HNO_3 , нитраты. Азотная кислота — термодинамически неустойчивое соединение. Значение ΔG° для реакции разложения HNO_3 на N_2 , O_2 и воду составляет $-77,6$ кДж. В безводном состоянии HNO_3 — бесцветная жидкость довольно высокой плотности ($1,53$ г/см³) с $t_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -42^\circ\text{C}$. Безводная азотная кислота слабо диссоциирует:



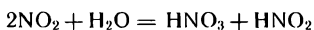
В молекулах HNO_3 , катионах H_2NO_3^+ и NO_3^- -ионах валентные орбитали атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации,

что определяет плоскую треугольную форму частиц. Негибридизованная p -орбиталь азота перекрывается с p -орбиталями кислорода с образованием делокализованной π -связи:

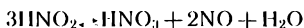


Азотная кислота — одно из важнейших соединений азота. Ее получают в промышленности в несколько стадий. Первой из них является каталитическое окисление аммиака в кислороде воздуха при 750...900 °С. В результате получают NO. После охлаждения NO окисляется также кислородом воздуха до NO₂.

При взаимодействии NO₂ с водой образуется смесь азотной и азотистой кислот:



При увеличении общей концентрации азотной и азотистой кислот последняя разлагается:



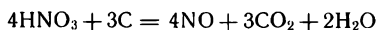
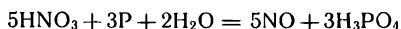
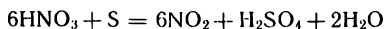
Оксид NO окисляется до NO₂ избытком кислорода и вновь вступает в реакцию.

Обычно получают концентрированную азотную кислоту с плотностью 1,40 г/см³, содержащую 68 % HNO₃ и 32 % H₂O. Концентрация HNO₃ в ней составляет около 15 моль/л.

Безводная азотная кислота и ее концентрированные растворы на свету и при повышенных температурах разлагаются с образованием NO₂ и со временем приобретают бурую окраску:



Азотная кислота — одна из самых сильных кислот. В водных растворах она диссоциирует в воде на катионы H⁺(р) и NO₃⁻(р)-ионы практически полностью. HNO₃ — очень сильный окислитель. Она окисляет элементарные серу и фосфор до серной и фосфорной кислот, уголь — до CO₂:



В азотной кислоте растворяются многие металлы. При этом водород, как правило, не выделяется, а образуется смесь продуктов восстановления нитрат-ионов: NO₂, HNO₂, NO, N₂O, N₂, NH₃. Состав этой смеси зависит от природы металла-восстанови-

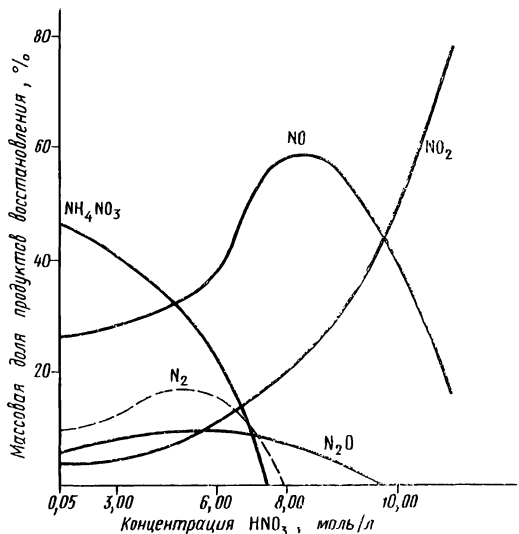
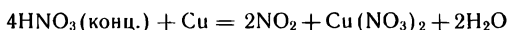


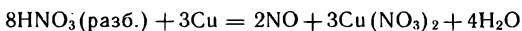
Рис. 19.5. Зависимость состава продуктов восстановления азотной кислоты железом от ее концентрации

теля, концентрации азотной кислоты и температуры. При записи уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием HNO_3 указывают тот продукт восстановления, который содержится в смеси в наибольшем количестве.

При растворении в концентрированной HNO_3 чаще всего основным продуктом восстановления является NO_2 , так как избыток HNO_3 может окислить до NO_2 все другие соединения азота:



Разбавленная HNO_3 восстанавливается тяжелыми металлами (медью, серебром, ртутью) до NO , а активными металлами (щелочно-земельными, железом, цинком) — до NH_3 (выделяющийся аммиак реагирует с избытком азотной кислоты и образует нитрат аммония):



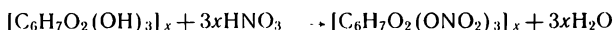
При уменьшении концентрации HNO_3 возрастает выход соединений азота с низшими степенями окисления. Влияние концентрации HNO_3 на состав продуктов ее восстановления показано на рис. 19.5.

Повышение температуры, напротив, увеличивает выход высших оксидов.

Существует несколько металлов, которые не растворяются в HNO_3 . В холодной концентрированной HNO_3 не растворяются

железо, алюминий, кобальт, никель, хром, золото, платина. Причины их устойчивости различны. Так, алюминий и переходные металлы четвертого периода покрываются в концентрированной HNO_3 защитными оксидными пленками, не растворяющимися в ней. Нагревание и разбавление HNO_3 приводит к растворению этих металлов. Золото же и платина не вступают в реакцию с HNO_3 .

Специфичная особенность азотной кислоты — это ее способность замещать водород различных органических соединений на нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Например, целлюлоза $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$ под действием концентрированной HNO_3 превращается во взрывчатую тринитроцеллюлозу:

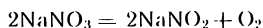


Многие нитросоединения являются пестицидами и медицинскими препаратами.

При работе с концентрированной азотной кислотой требуется большая аккуратность. Азотная кислота значительно опаснее соляной кислоты. Выделяющийся из HNO_3 оксид азота (IV) вызывает отек легких.

Соли азотной кислоты — нитраты — термически неустойчивы и разлагаются с образованием различных продуктов в соответствии с положением металлов в ряду стандартных электродных потенциалов.

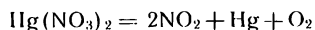
При разложении нитратов от LiNO_3 до $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ образуются нитриты и кислород:



От $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ до $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при прокаливании выделяются NO_2 , оксид металла и кислород:



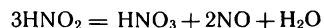
Начиная с $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ разложение сопровождается выделением NO_2 , O_2 и металла:



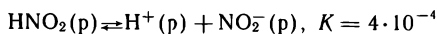
Нитраты щелочных, щелочно-земельных и практически всех переходных металлов в степенях окисления +2, +3, +4 хорошо, часто очень хорошо растворимы в воде.

Кристаллогидраты с различным содержанием воды образуют нитраты почти всех металлов. Количество (моль) кристаллогидратной воды на 1 моль соли обычно велико и колеблется от 3 до 9. Исключение составляют нитраты, используемые в качестве удобрений NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и некоторые другие.

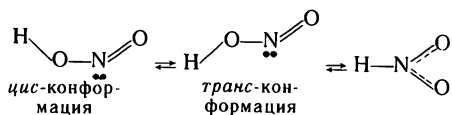
Азотистая кислота HNO_2 , нитриты. В свободном состоянии азотистая кислота неизвестна. Она разлагается даже в водных растворах, особенно при нагревании:



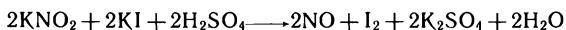
В водных растворах — это средняя по силе кислота:



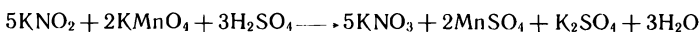
Существуют *цис*- и *транс*-конформации HONO и таутомерная им треугольная форма H—NO_2 :



Азотистая кислота и ее соли — нитриты — проявляют и окислительные, и восстановительные свойства, так как содержат азот в промежуточной степени окисления +3. Как окислители они реагируют с восстановителями средней силы:



Напротив, в реакциях с сильными окислителями нитриты проявляют свойства восстановителей и окисляются до нитратов:



Восстановление NO_2^- до NO и окисление NO_2^- до NO_3^- — составные части цикла круговорота азота в природе.

Почти все нитриты хорошо растворимы в воде. Нередко они образуют кристаллогидраты: $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Нитриты обладают значительной токсичностью: переводят гемоглобин в метгемоглобин, не способный переносить кислород. Кроме того, они служат причиной образования в продуктах питания нитрозоаминов $\text{R}_2\text{N—NO}$ — канцерогенных веществ.

19.3. Значение азота в природе и сельском хозяйстве

19.3.1. Свойства и роль химических связей азота в биомолекулах

Азот — один из четырех важнейших биогенных элементов (H, C, N, O). Молекулы органических веществ, содержащие азот, проявляют функциональную активность в отношении многих тысяч реакций живой клетки. Эта биогенная функция азота была бы невозможна, если бы он одновременно не обладал способностью входить в состав прочных углеродных цепей и циклов биомолекул, не уменьшая их прочности. Иначе говоря, в биомолекулах азот одновременно с функциональной активностью проявляет структурообразующую способность.

В биомолекулах азот обнаруживает очень большое сходство с углеродом. Все эти соединения построены из sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода и азота, т. е. валентные углы между связями в них всегда близки к 109° или 120° . Азот при этом образует ковалентные связи только с углеродом и водородом,

причем средние энергии его связей не намного меньше средних энергий соответствующих связей углерода:

Связь	N—H	N—C	N≡C	N=C
E, кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C—H	C—C	C=C	C≡C
E, кДж/моль	413	348	487	607

В соединениях с водородом и углеродом атом азота всегда обладает активной неподеленной парой электронов. Из-за большей, чем у углерода, электроотрицательности связь N—H является более полярной и лабильной, чем связь C—H, поэтому водород связи N—H легче и быстрее замещается. Эти два свойства делают азот биомолекул очень похожим на азот аммиака. Их сходство конкретно проявляется в том, что для азотсодержащих биомолекул характерны те же основные типы реакций и взаимодействий, что и для молекулярного аммиака:

1) реакции присоединения протона неподеленной электронной парой с образованием положительно заряженных групп —NH_3^+ или $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$;

2) реакции замещения водорода связей N—H и образование связей N—C, N≡C, N=C;

3) реакции комплексообразования, в которых неподеленная электронная пара азота образует донорно-акцепторные связи с катионами;

4) образование водородных связей, в которых участвуют или атом водорода связей N—H, или неподеленная электронная пара атома азота.

Только один тип реакций, свойственный NH_3 и NH_4^+ , не характерен для азота биомолекул. В условиях внутренней среды живой клетки азотсодержащие молекулы не участвуют в реакциях окисления азота. Азот в биомолекулах всегда имеет формальную степень окисления —3.

Важным свойством азотсодержащих групп является их подвижность. Группы с большой подвижностью легко занимают в пространстве такие положения, которые необходимы для взаимодействия с другой группой, молекулой или ионом. Это свойство, необходимое для биохимических превращений, обеспечивается свободным осевым вращением вокруг σ -связей C—N и σ -связей C—C цепеобразных молекул. Напротив, образование связей C=N и C≡N, а также включение атомов азота в циклические структуры придает азотсодержащим фрагментам пространственную жесткость и направленность связей N—H или неподеленных пар. Это свойство также является биохимически необходимым. Например, оно позволяет детерминировать пространственные условия прохождения реакций на активных центрах ферментов и обеспечивает сохранность генетического кода организмов.

Рассмотрим с позиций поведения связей азота наиболее важные биомолекулы и образуемые ими структуры биополимеров.

Связи азота в фосфолипидах. Способность азота в sp^3 -гибридизованном состоянии образовывать аммонийподобные катионы H_3NR^+ и $(CH_3)_3NR^+$ используется природой для построения клеточных мембран. Мембраны клетки построены из молекул фосфолипидов. В этих молекулах всегда есть биполярные, так называемые цвиттер-ионные головки и углеводородные цепи. Биполярные головки имеют структуру, в которой с положительно заряженными аммонийподобными группами связаны отрицательно заряженные ортофосфатные группы, которые, в свою очередь, через глицериновый остаток связаны с длинными углеводородными цепями:

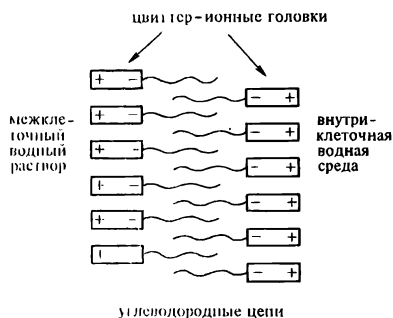
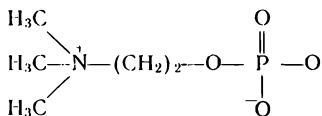
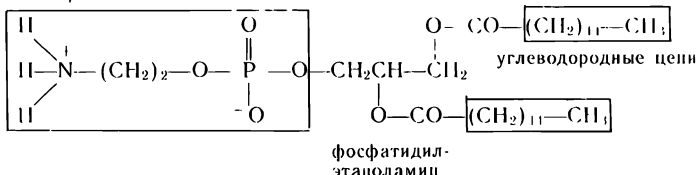


Рис. 19.6. Схематическое изображение фосфолипидной мембраны

цвиттер-ионная головка

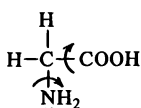


цвиттер-ионная головка фосфатидилхолина — наиболее распространенного фосфолипида

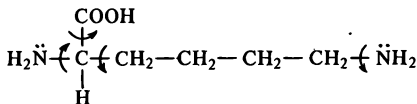
Цвиттер-ионные головки фосфолипидов имеют большие электрические дипольные моменты, поэтому они обладают большой гидрофильностью и в мембране обращены в сторону внешней или внутриклеточной водной среды. Несмачиваемые водой (гидрофобные) углеводородные цепи фосфолипидов удерживают друг друга внутри двойного слоя (рис. 19.6). Такая двухслойная конструкция мембран образуется самопроизвольно. Значительная толщина углеводородного среднего слоя создает необходимую клеткам непроницаемость мембран по отношению к случайным молекулам, способным нарушить работу механизмов клетки.

Связи азота в аминокислотах и белках. Цвиттер-ионные структуры образуются также аминокислотами — малыми биомолекулами, из которых клетка строит главные молекулярные

механизмы: белки и нуклеиновые кислоты. Обычно используемые формулы аминокислот, например:

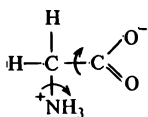


глицин

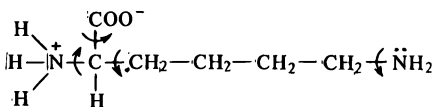


лизин

отражают свободу осевого вращения вокруг всех σ -связей C—N или C—C. Но они не отражают их действительное состояние в водных средах. В водном растворе при pH 7,0 все аминокислоты, будучи амфолитами, переходят, подобно фосфолипидам, в цвиттер-ионную форму:



глицин



лизин

Именно поэтому аминокислоты хорошо растворимы в воде. Получающаяся при взаимодействии аминокислот пептидная связь (рис. 19.7) уже не обладает осевой свободой вращения вокруг C—N-связи. Эта связь имеет кратность около 1,5, а орбитали связанных с ней атомов C и N имеют sp^2 -гибридизацию. Выделенные на рис. 19.7 четыре атома каждой из аминокислот образуют жесткий плоский четырехатомный фрагмент. Гибкость полипептидных белковых цепей определяется только возможностью осевых вращений вокруг sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Но эта так называемая первичная структура полипептидной цепи характеризуется, как видно из схемы ее фрагмента, попеременно чередующимися направлениями связей C—O и N—H. Способность атома H аминогруппы образовывать водородную связь, попеременное чередование связей C—O и N—H приводят к образованию вторичной структуры белков, т. е. к взаимосвязанности цепей полипептидов. Жесткость возникающих из-за водородных связей структур лежит в основе работы белков как очень разнообразных молекулярных механизмов.

Связи азота в нуклеиновых кислотах. В нуклеиновых кислотах особенности связей

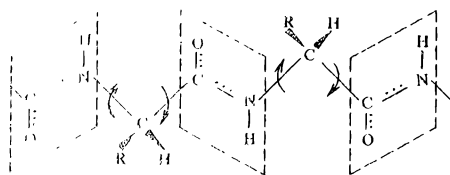


Рис. 19.7. Схема первичной структуры полипептидной цепи

азотистых оснований: тимина, цито-

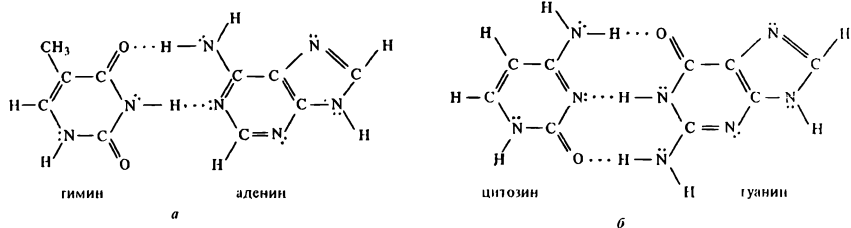


Рис. 19.8. Образование водородных связей между парами азотистых оснований тимин — аденин (а) и цитозин — гуанин (б)

зина, аденина и гуанина (рис. 19.8). Как видно из рис. 19.8, пара тимин — аденин связана двумя водородными связями, а пара цитозин — гуанин — тремя. При этом в обеих парах плоские структуры взаимодействующих гетероциклов (тимина и аденина, цитозина и гуанина) могут лежать в одной плоскости друг с другом и соединяющими их водородными связями или образовывать пространственную фигуру, напоминающую пропеллер. Эти возможности обусловлены связями. А именно, атомы азота, связанные водородной связью, обладают sp^2 -гибридизацией, и поэтому ось связи $\text{N}-\text{H}$ совпадает с осью электронной пары противоположащего атома азота. Иными словами, в каждой взаимодействующей паре образуется осевая структура $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$, которая дополнительными водородными связями превращается в общую плоскую или пропеллерообразную элементарную структуру.

Связи азота в металлсодержащих биомолекулах. Азот очень часто играет роль донорного атома полидентатных биомолекул. Донорные свойства атомов азота биомолекул обусловлены их электронными парами, так же как и донорные свойства молекулы аммиака. Эти неподеленные пары способны образовывать с вакантными орбиталями многих катионов донорно-акцепторные

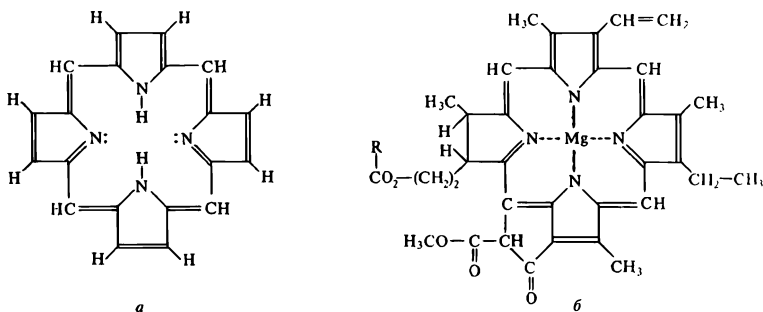


Рис. 19.9. Структура порфина (а) и хлорофилла (б)

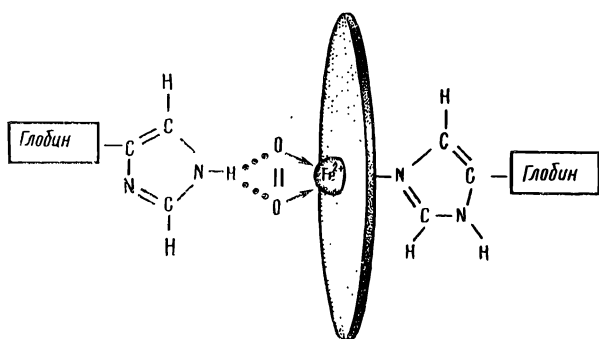


Рис. 19.10. Схема координации молекулы кислорода гемом

связи. Образование подобных связей — необходимое условие работоспособности многих ферментов. Но ярче всего роль донорно-акцепторных связей азота видна на примере комплексов порфина. Молекула порфина — плоский тетраденатный макроциклический лиганд (рис. 19.9, а).

Если какие-либо из восьми атомов водорода порфина замещены на какие-либо группы органической природы, то образованные таким образом соединения называются порфиринами. Именно к семейству порфиринов относятся хлорофилл, цитохромы, гемоглобин и миоглобин. Два атома водорода внутреннего тетраденатного макроцикла в этих соединениях могут замещаться на катион металла с образованием макроциклических комплексов. При замещении катионом магния Mg^{2+} образуется хлорофилл (рис. 19.9, б). Этот порфириновый комплекс поглощает все фотоны видимого света, за исключением тех, для которых длины волн соответствуют зеленой части спектра, и переходит в возбужденное электронное состояние. Энергия возбуждения затрачивается на удаление электрона с одной из орбиталей фотосистемы. В результате работы фотосистемы растений образуется универсальный аккумулятор химической энергии аденозинтрифосфат, который далее используется для восстановления CO_2 и образования сахаров.

В гемоглобине и миоглобине роль центрального иона играет Fe^{2+} . Комплекс Fe^{2+} с порфирином называется гемом. Если структуру гема изобразить в виде диска, то координация молекулы кислорода представляется схемой, изображенной на рис. 19.10. Из рис. 19.10 видно, что атом азота участвует не только в образовании координационных связей внутри макроцикла гема. Он также координирует катион Fe^{2+} (справа гистидиновая группа глобина), а молекула кислорода дополнительно удерживается водородными связями группы $N-H$, также связанной с глобином.

19.3.2. Значение азота в сельском хозяйстве

Азот в питании человека. Азот составляет около 3 % живой массы и около 10 % сухой массы организма человека. На долю белков приходится большая часть азота, на долю нуклеиновых кислот и липидов — меньшая. Почти 100 % азотсодержащих веществ в системе пищеварения человека претерпевают ферментативный гидролиз и распадаются на 20 протеиногенных аминокислот. Из них затем заново строятся все нужные человеческому организму белки, нуклеиновые кислоты, фосфолипиды.

Растительная и животная пища различаются по своему аминокислотному составу. Растения не содержат или содержат очень мало лизина, треонина и триптофана, т. е. три из двадцати протеиногенных аминокислот в растениях отсутствуют. Эти аминокислоты не могут синтезироваться человеческим организмом. Именно поэтому человек нуждается в животном белке и не может ограничиться растительной пищей.

Но производство животного белка приблизительно в 10 раз дороже производства растительного белка. Причина заключается в том, что животные усваивают и накапливают в своей биомассе только около 10 % энергии и 10 % белка, содержащихся в их растительной пище. Поэтому проблема производства пищи всегда имеет два аспекта — растениеводческий и животноводческий, которые теснейшим образом связаны с наличием в природных агроэкосистемах усвояемого азота и возможностью внесения в них азотных удобрений.

Ресурсы и круговорот азота в природе. Основная химическая форма существования азота в природе — молекулярный азот атмосферы N_2 . В гидросфере азота меньше, чем в атмосфере, и это также растворенная в воде молекулярная форма N_2 . Очень значительны, хотя и не определены точно запасы азота в литосфере, в гумусе почв и в живой биомассе. Но известно, что содержание азота в почвах более чем на порядок превышает его содержание в живой биомассе.

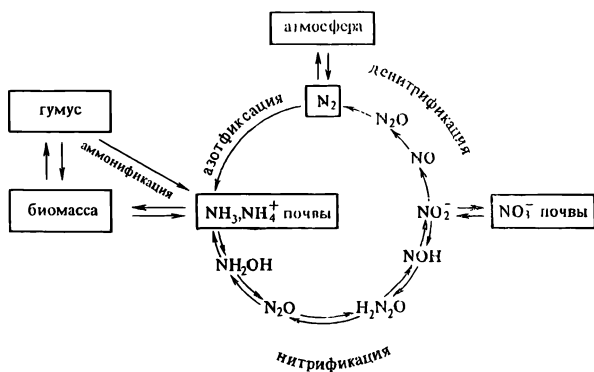


Рис. 19.11. Общая схема круговорота азота

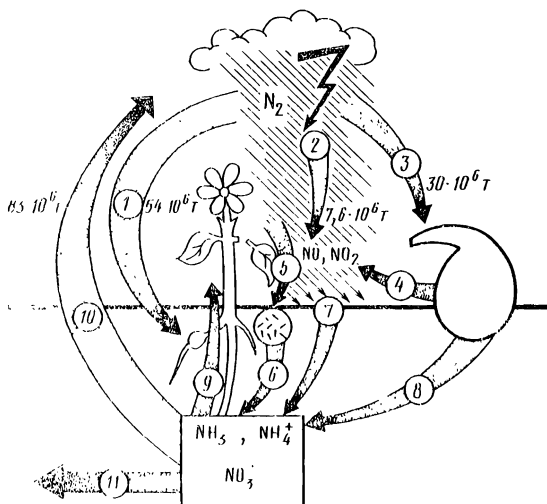


Рис. 19.12. Важнейшие потоки круговорота азота в агроэкосистеме:
 1 связывание атмосферного азота клубеньковыми бактериями, свободноживущими бактериями и синезелеными водорослями; 2 поступление в атмосферу соединений азота в результате фотоокисления, грозных разрядов и вулканической деятельности; 3 связывание азота в промышленности (азотные удобрения), 4 загрязнение атмосферы газообразными соединениями азота в результате хозяйственной деятельности человека; 5 образование органического азота почвы в результате отмирания растений и животных; 6 аммонификация и нитрификация органического азота; 7 поступление азота в почву с осадками; 8 поступление соединений азота в почву с удобрениями; 9 потребление минерального азота растениями и синтез органических азотсодержащих соединений, 10 почвенная и морская денитрификация; 11 потери азота вследствие вымывания

Общая схема круговорота азота в природе представлена на рис. 19.11. Количественные оценки потоков и содержания азота в разных частях агроэкосистем даны на рис. 19.12 и в табл. 19.5.

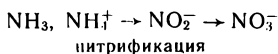
Корневая система растений усваивает только ионные формы азота --- катион аммония NH_4^+ и нитрат-ион NO_3^- . Это так называемый минеральный азот почвы. Его содержание составляет обычно около 1 % от общего количества почвенного азота. Растения возвращают азот в почву с листовым опадом и отмирающими частями, т. е. в форме органического азота. Основной

Т а б л и ц а 19.5. Земные ресурсы азота

Среда	Основная химическая форма	Масса, т
Литосфера	Гуминовые кислоты каменных углей и нефти	$10^{10} \dots 10^{11}$
Гидросфера	Молекулярный азот	$2 \cdot 10^{13}$
Атмосфера	То же	$4 \cdot 10^{15}$
Почва	Гумус, гуминовые и фульвокислоты	10^{12}
Биосфера	Нуклеиновые кислоты, белки, азотсодержащие липиды	$2 \cdot 10^{10}$

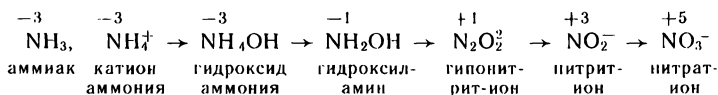
формой почвенного азота является гумус. Если бы азот гумуса усваивался растениями, его хватило бы на многие десятилетия даже в случае бедных почв. Но минерализация органического азота микроорганизмами протекает медленно и поэтому почвы часто бедны минеральным азотом. Общая схема минерализации азота гумуса такова:

Гумус и неразложившиеся белки $\longrightarrow$ Аминокислоты $\longrightarrow$
аммонификация

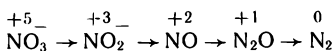


Превращение органического азота в аммиак и соединения аммония называется процессом а м м о н и ф и к а ц и и. Его химическая суть состоит в отщеплении аминогрупп, в реакции дезаминирования. Этот процесс проходит под действием специфических аммонифицирующих микроорганизмов почвы.

Превращение аммиака или аммония в нитраты называется процессом н и т р и ф и к а ц и и, который протекает в результате жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий:



В результате аммонификации и нитрификации азот не теряется почвой, а только переходит из органической формы в минеральную. Однако азот почвы все же уносится тремя потоками. Первый поток — вынос азота с биомассой урожая культурных растений — является основной причиной обеднения почв по азоту. Второй по масштабу поток — вымывание минеральных форм азота водой атмосферных осадков и грунтовыми водами. Третий поток — процесс микробиологического восстановления нитратного азота в низшие оксиды NO, N₂O и молекулярный азот N₂, называемый д е н и т р и ф и к а ц и е й, идет через следующие стадии:



Денитрификация осуществляется группой бактерий-денитрификаторов и по масштабу сопоставима с вымыванием минерального азота водами.

Возмещение потерь почвенного азота происходит из нескольких источников. Это прежде всего органические остатки отмирающей биомассы, образующие самый мощный поток азота, вносимый в почву. Второе место по значению занимает процесс фиксации молекулярного азота (азотфиксации) атмосферы клубеньковыми бактериями, живущими в симбиозе с бобовыми и другими растениями. Кроме клубеньковых бактерий азотфиксация осуществляется свободно живущими в почве микроорга-

Т а б л и ц а 19.6. Некоторые свойства азотных удобрений

Удобрение	Источники и реакции промышленного получения	Содержание азота, %	Реакция почвенного раствора
Аммиак жидкий NH_3	Химическая фиксация азота $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	82,4	Щелочная, $\text{pH} \leq 11,5$
Аммиачная вода $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Побочный продукт при коксовании каменных углей	20...22	Щелочная, $\text{pH} \leq 11,5$
Хлорид аммония NH_4Cl	Побочный продукт производства соды $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$	25	Слабокислая, $\text{pH} \geq 5,0$
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Продукт нейтрализации аммиачной воды, обработанной H_2SO_4	21	$\text{pH} \geq 5,0$
Мочевина, карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{P. I}} (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	46,5	Нейтральная
Нитрат аммония, аммиачная селитра NH_4NO_3	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	35	$\text{pH} \geq 5,0$
Нитрат натрия, натриевая селитра NaNO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16	Нейтральная
Нитрат кальция, кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	15...15,5	Нейтральная

низмами рода азотобактер, клостридиями, одноклеточными грибами и водорослями. Все эти микроорганизмы восстанавливают азот при участии фермента нитрогеназы и ферредоксинов — железосодержащих белков.

Азотные удобрения. В естественных условиях в корнеобитаемой части почвы нитрат-ион NO_3^- содержится в большем количестве, чем катион NH_4^+ , так как нитрифицирующие микроорганизмы окисляют аммоний и аммиак кислородом воздуха. Но растения с большей легкостью усваивают аммиачный азот. Это для них энергетически выгодней потому, что ферментативное присоединение аммиака к органическим молекулам может происходить непосредственно, а нитрат-ион NO_3^- необходимо предварительно восстанавливать до NH_3 и при этом расходовать глюкозу в качестве восстановителя.

Азотсодержащие удобрения бывают простыми и сложными. Здесь будут рассмотрены только простые азотные удобрения, содержащие один питательный элемент — азот. Некоторые их химические и агрохимические свойства представлены в табл. 19.6. Азотные удобрения подразделяют на аммиачные (аммиак и его производные), нитратные и амидные (мочевина). Ценность простых азотных удобрений определяется, в первую очередь, содержанием в них азота. Это содержание колеблется от 15 % в кальциевой селитре до 82,4 % в жидком аммиаке.

В мировом производстве возрастает доля концентрированных удобрений — аммиака, мочевины, нитрата аммония. В СССР среднее содержание азота в удобрениях достигло в 1985 г. 42 %.

Мочевина не содержит элементов, способных отрицательно влиять на развитие каких-либо сельскохозяйственных культур, имеет нейтральную реакцию в почвенных растворах, в ней велико содержание азота, поэтому производство мочевины быстро развивается.

Хлорид аммония содержит 75 % хлора и применяется только под нечувствительные к этому элементу культуры — рис, кукурузу и т. п.

Не обладают токсичностью натрий, кальций и сера, представленные катионами Na^+ , Ca^{2+} и сульфат-ионами SO_4^{2-} в натриевой и кальциевой селитрах и сульфате аммония. Катион кальция в некоторых почвах оказывает полезное структурирующее действие.

Аммиак и аммиачная вода обладают сильнощелочной реакцией и поэтому их применяют на кислых почвах для любых культур.

Производство азотных удобрений энергоемко и дорого. Поэтому оказывается выгодным использование аммиачных удобрений, получающихся как побочные продукты химических производств. Основные же методы получения азотных удобрений базируются на процессах синтеза аммиака и окисления аммиака в азотную кислоту.

19.3.3. Экологические аспекты химии азота

Связанный азот удобрений является главной причиной изменения природного круговорота этого элемента. Внесение больших доз азотных удобрений создает не пропорциональные, а быстрее возрастающие потоки вымываемого азота и азота денитрификации. Это следствие низких коэффициентов усвоения азотных удобрений растениями и снижения этих коэффициентов с ростом вносимых доз. Кроме того, систематическое применение больших доз азота приводит к заражению «перекормленных» растений вредными соединениями и к неблагоприятным изменениям самой почвы. Рассмотрим коротко каждый из этих экологических факторов.

Вымывание подвижных минеральных форм азота NH_4^+ , NO_3^- грунтовыми водами и водами осадков может приводить к локальным загрязнениям питьевых водоемов и рек. Известны случаи заражения колодцев и прудов аммиаком и нитратами с сильным превышением предельно допустимых доз (2 мг/л в пересчете на N_2). Подобные заражения и развитие патогенной микрофлоры в источниках питьевой воды приводят к отравлению скота и людей. Помимо этого, в водоемах и реках в результате поступления больших количеств азота развивается процесс

эвтрофикации — зарастания водными растениями и микрофлорой, они перестают быть источниками питьевой воды.

Процессы нитрификации заражают атмосферу прежде всего оксидами NO и NO₂. Вместе с выбросами оксидов тепловыми электростанциями, промышленными предприятиями и автотранспортом это создает значительное заражение атмосферы. Следствием является неуправляемый перенос ядовитых оксидов ветрами на значительное расстояние — до сотен километров. NO окисляется в воздухе до NO₂, который является фитотоксичным, т. е. токсичным для растений. Уже при содержании 10⁻⁴ % в воздухе он задерживает рост растений, а при содержании 6·10⁻⁴ % их биомасса начинает разрушаться. Для человека предельно допустимое содержание NO₂ в воздухе составляет 1·10⁻⁴ %. Неуправляемые переносы оксидов азота ветрами заканчиваются выпадением кислотных дождей, содержащих азотную кислоту.

Непосредственное попадание нитратов и нитритов в пищевые продукты происходит из-за завышенного внесения азотных удобрений в почву. Нитрат-ионы восстанавливаются в организме человека до нитрит-ионов, которые вызывают заболевание метгемоглобинемией (гемоглобин взаимодействует с NO₂⁻ и теряет способность переносить кислород). В кишечном тракте нитриты превращаются в нитрозоамины — сильные канцерогенные агенты.

Систематическое применение высоких доз азотных удобрений при недостаточных дозах органических приводит к отрицательным последствиям для плодородия почв. В этих условиях активизируется деятельность разлагающих гумус бактерий, гумус минерализуется, и содержание этого вещества плодородия постепенно уменьшается.

19.4. Фосфор

Элементное состояние. Фосфор существует во многих аллотропных модификациях. Из них термодинамически наиболее устойчивой и химически наименее активной является **черный фосфор**, имеющий слоистую структуру. Двухатомные слои построены из взаимосвязанных зигзагообразных цепей, в которых каждый атом фосфора имеет по три связи, причем углы между связями равны 99° (рис. 19.13). Двухатомные слои связаны друг с другом слабыми вандерваальсовыми силами, и потому черный фосфор имеет внешний вид графита и, подобно графиту, способен расслаиваться на чешуйки.

Белый фосфор — белое или желтое, мягкое воскообразное вещество, представляющее собой молекулярный кристалл, построенный из тетраэдров P₄ (рис. 19.14). Углы между связями P—P—P в таких тетраэдрах равны 60°, что гораздо меньше 90° между осями *p*-орбиталей. Эти углы таким образом очень напряжены, что придает белому фосфору большую химическую активность. Так как он легко окисляется на воздухе, его

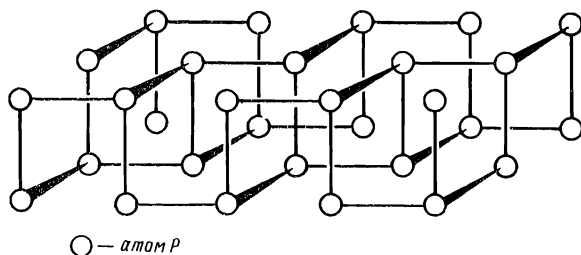
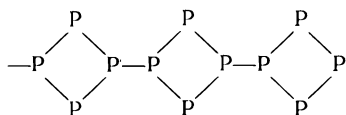


Рис. 19.13. Структура черного фосфора

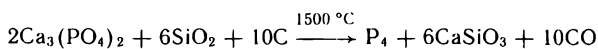
хранят под водой. Он ядовит и очень огнеопасен. Молекулярный характер кристаллов белого фосфора придает этой модификации легкоплавкость ($t_{пл} = +44^\circ\text{C}$), летучесть ($t_{кип} = 257^\circ\text{C}$) и растворимость в органических растворителях.

Красный фосфор существует в нескольких кристаллических формах, структуры которых до конца еще не выяснены. В их основе — полимеры, получающиеся размыканием тетраэдра P_4 , например:



Красный фосфор обладает химической активностью, промежуточной между белым и черным фосфором. Он не ядовит, загорается только при поджигании, нерастворим в органических растворителях.

Получение всех аллотропных модификаций начинают с белого фосфора, который является продуктом восстановления фосфатов коксом в электрических печах:



Красный и черный фосфор получают из белого длительным нагреванием без доступа воздуха.

Бинарные соединения фосфора. С щелочными и щелочно-земельными металлами фосфор образует солеобразные фосфиды, а с элементами IIIA-, VA-, VIA-, VIIA-подгрупп — ковалентные соединения (табл. 19.7). Бинарные соединения фосфора с углеродом и кремнием неизвестны.

Как видно из значений $\Delta G_{f,298}^0$, все приведенные бинарные соединения фосфора, исключая фосфин, могут быть получены синтезом из простых веществ.

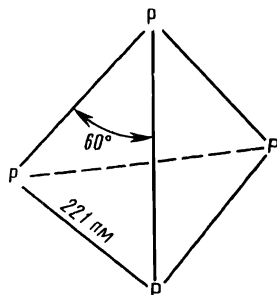


Рис. 19.14. Структура молекулы белого фосфора

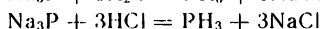
Таблица 19.7. Бинарные соединения фосфора и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

$\text{Li}_3\text{P}(\kappa)$ <0	$\text{Be}_3\text{P}_2(\kappa)$ <0	$\text{BP}(\kappa)$ -95	$\text{PN}(\text{r})$ -104,6	$\text{P}_4\text{O}_6(\kappa)$ -1518	$\text{PH}_3(\text{r})$ +13
$\text{Na}_3\text{P}(\kappa)$ <0	$\text{Mg}_3\text{P}_2(\kappa)$ <0	$\text{AlP}(\kappa)$ <0	$\text{P}_3\text{N}_5(\kappa)$ -159,5	$\text{P}_4\text{O}_{10}(\kappa)$ -2697	$\text{PF}_3(\text{r})$ -897
			P_4 (белый) 0		$\text{PF}_5(\text{r})$ -1517
				$\text{P}_4\text{S}_{10}(\kappa)$ -334	$\text{PCl}_3(\text{ж})$ -272
					$\text{PCl}_5(\kappa)$ -318
Солеобразные фосфиды	Фосфиды --- ковалентные полимеры	Молекулярные ковалентные соединения			

Монофосфин и дифосфин. Молекулы монофосфина PH_3 и дифосфина P_2H_4 подобны молекулам аммиака NH_3 и гидразина N_2H_4 , но молекула PH_3 отличается от NH_3 гораздо меньшим валентным углом ($\angle \text{HPH} = 94^\circ$, $\angle \text{NNH} = 107^\circ$), что свидетельствует о практически невыраженной sp^3 -гибридизации орбиталей и малой донорной активности несвязывающей электронной пары у атома фосфора. Равенство электроотрицательностей фосфора (2,1) и водорода (2,1) придает связям $\text{P}-\text{H}$ чисто ковалентный характер.

Физические свойства фосфинов близки к свойствам аммиака и гидразина, химические же их свойства резко отличаются. PH_3 — низкокипящее вещество ($t_{\text{кип}} = -87^\circ\text{C}$), газообразное при обычных условиях, дифосфин — жидкость. PH_3 и P_2H_4 инертны по отношению к воде, мало растворимы в ней и не образуют с ней ни водородных связей, ни каких-либо продуктов гидролиза. Оба фосфина очень ядовиты и обладают запахом гнилой рыбы.

Простейший способ получения монофосфина — гидролиз фосфидов щелочных металлов или их взаимодействие с кислотами:



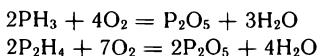
Катион фосфония PH_4^+ образуется лишь при взаимодействии с газообразными сильными кислотами типа HI и существует при низких температурах в виде безводных кристаллических солей типа PH_4I . Соли фосфония и летучих кислот очень легко возгоняются с разложением:



Вода разлагает их на выделяющийся из раствора PH_3 и раствор HI .

Монофосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 — энергичные восстано-

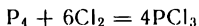
вители. Дифосфин P_2H_4 легко самовозгорается и так же, как монофосфин, сгорает в кислороде воздуха:



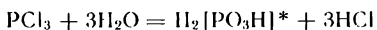
Так же, как в аммиаке, водород фосфинов может замещаться на щелочные металлы, углеводородные радикалы и галогены. Эти соединения используют для синтеза фосфорорганических пестицидов.

Галогениды. В отличие от азота фосфор образует два ряда галогенидов: PG_3 и PG_5 ($G=F, Cl, Br, I$), в которых фосфор имеет степени окисления $+3$ и $+5$.

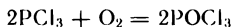
Галогениды PG_3 имеют строение тригональных пирамид с валентными углами PGP около 100° . PF_3 при обычных условиях — бесцветный газ, PCl_3 и PBr_3 — бесцветные жидкости, PI_3 — красное кристаллическое вещество. Их получают синтезом из простых веществ:



Гидролиз тригалогенидов приводит к образованию фосфористой кислоты:

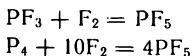


Окисление кислородом превращает тригалогениды в оксотригалогениды, молекулы которых имеют тетраэдрическую структуру:

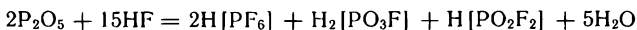


Трихлорид PCl_3 и оксотрихлорид фосфора $POCl_3$ используют для получения многих пестицидов.

Галогениды PG_5 со степенью окисления фосфора $+5$ образуются фтором, хлором и бромом: PF_5 , PCl_5 и PBr_5 . Молекулы этих соединений имеют геометрию тригональной бипирамиды, валентные орбитали атома фосфора находятся в состоянии sp^3d -гибридизации. Структура PG_5 изображена на рис. 11.24. PF_5 при обычных условиях — бесцветный газ. PCl_5 и PBr_5 — кристаллические вещества. Кристаллы PCl_5 состоят из катионов PCl_4^+ и анионов PCl_6^- . Получение пентагалогенидов осуществляют из тригалогенидов или прямым синтезом в избытке галогена:



Подобно гексафторокремниевой кислоте, гексафторофосфорная кислота $H[PF_6]$ может быть получена из оксида действием избытка HF в водных растворах вместе с оксофторофосфорными кислотами:



* Вне квадратных скобок находятся катионы водорода, отщепляемые при диссоциации в водных растворах, а внутри квадратных скобок — тетраэдрическая координационная сфера фосфора.

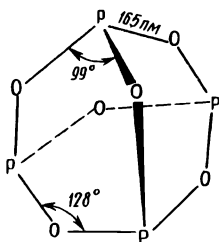


Рис. 19.15. Структура молекулы P_4O_6

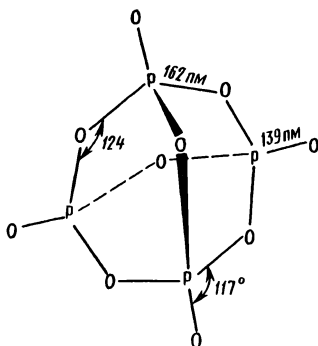
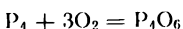


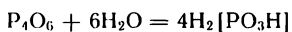
Рис. 19.16. Структура молекулы P_4O_{10}

$H_2[PO_3F]$, $H[PO_2F_2]$ и $H[PF_6]$ существуют только в водных растворах HF и проявляют свойства сильных кислот, так же как $H_2[SiF_6]$.

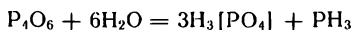
Оксиды. Оксид фосфора (III) P_4O_6 существует в нескольких кристаллических модификациях, построенных из пирамидальных структурных единиц PO_3 (рис. 19.15). Простейшей структурой обладает модификация, построенная из тетрамеров P_4O_6 . Это молекулярный кристалл, более легкоплавкое ($t_{пл} = 24^\circ C$) и летучее ($t_{кип} = 175^\circ C$) соединение. Оно получается с 50 %-ным выходом при сжигании фосфора в недостатке кислорода:



P_4O_6 гидролизуется холодной водой без окислительно-восстановительного диспропорционирования с образованием фосфористой кислоты:



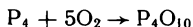
а горячей водой — с диспропорционированием и образованием ортофосфорной кислоты и фосфина:



При нагревании на воздухе P_4O_6 окисляется до P_4O_{10} :



Оксид фосфора (V) P_4O_{10} известен в нескольких кристаллических и стеклообразной модификациях, построенных из тетраэдров PO_4 . Молекулярно-кристаллическая модификация, состоящая из тетрамеров P_4O_{10} , обладает тетраэдрическим строением (рис. 19.16). Этот оксид получают сжиганием белого фосфора в избытке кислорода:



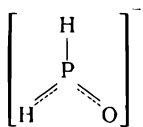
Это снежно-белое рыхлое вещество, начинающее возгоняться при

360 °С, используется как очень активное водоотнимающее средство.

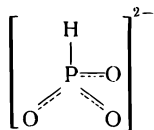
Другой модификацией P_4O_{10} является слоистая, аналогичная листовым силикатам (см. рис. 18.10).

Кислородные кислоты. Фосфор в степенях окисления +1, +3, +5 образует три кислоты: одноосновную фосфоноватистую $H[PO_2H_2]$, двухосновную фосфористую $H_2[PO_3H]$ и трехосновную ортофосфорную $H_3[PO_4]$. В соответствии со степенями окисления фосфора фосфорноватистая кислота является сильным восстановителем, фосфористая — восстановителем умеренной силы, а ортофосфорная не обладает ни восстановительными, ни окислительными свойствами.

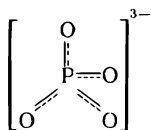
Анионы этих кислот — правильные или искаженные тетраэдры:



анион фосфорноватистой кислоты, гипофосфит-ион



анион фосфористой кислоты, фосфит-ион



анион ортофосфорной кислоты, ортофосфат-ион

Первые константы диссоциации кислородных кислот фосфора уменьшаются с уменьшением числа ковалентно связанных атомов водорода в анионах:

$H[PO_2H_2]$	$H_2[PO_3H]$	H_3PO_4
$pK_1 = 1,2$	$pK_1 = 1,8,$	$pK_1 = 2,12,$
	$pK_2 = 6,2$	$pK_2 = 7,26,$
		$pK_3 = 11,9$

Ортофосфорная кислота и ортофосфаты. H_3PO_4 — бесцветное кристаллическое вещество с $t_{пл} = 42$ °С. В твердой и жидкой ортофосфорной кислоте, а также в концентрированных растворах ее молекулы связаны друг с другом или с молекулами воды водородными связями. Молекулы H_3PO_4 имеют форму искаженного тетраэдра: межъядерное расстояние $P=O$ немного короче расстояния $P-OH$, а валентные углы, прилегающие к связи $P=O$ (112°), несколько больше остальных (106°).

В водных растворах H_3PO_4 диссоциирует как слабая трехосновная кислота. Значения констант ее диссоциации при 25 °С таковы: $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$. Она настолько хорошо растворима в воде, что смешивается с ней практически в любых соотношениях. Концентрированные растворы H_3PO_4 обладают очень высокой вязкостью, они сиропообразны. Выше концентрации 19 моль/л, что соответствует чистой H_3PO_4 , существуют стеклообразные расплавы, содержащие смеси ортофосфорной H_3PO_4 , пирофосфорной $H_4P_2O_7$, триполифосфорной $H_5P_3O_{10}$, мета- и полифосфорных кислот (рис. 19.17).

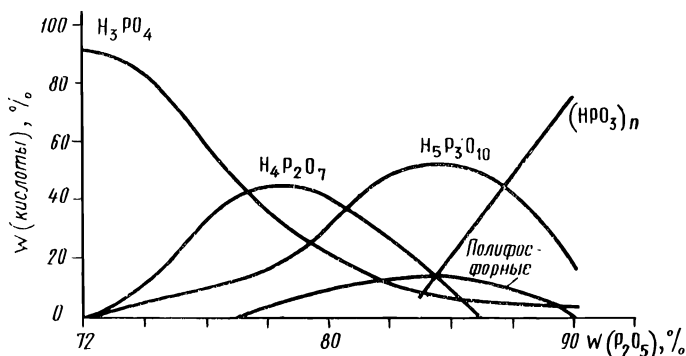
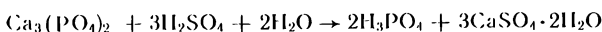
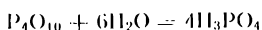


Рис. 19.17. Массовые доли фосфорных кислот в зависимости от содержания в растворе P_4O_{10}

Получение ортофосфорной кислоты в промышленности осуществляют воздействием серной кислоты на ортофосфат кальция

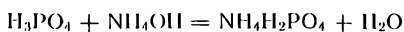


или из P_4O_{10} , полученного сжиганием белого фосфора:

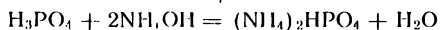


Первый способ называется экстракционным, второй — термическим. Экстракционная H_3PO_4 — исходное сырье для производства концентрированных фосфорных удобрений. Термическая фосфорная кислота содержит меньше примесей и используется преимущественно для получения кормовых фосфатов.

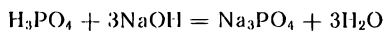
Ортофосфорная кислота образует три ряда солей: однозамещенные дигидрофосфаты, двухзамещенные — гидрофосфаты и полнозамещенные — ортофосфаты:



дигидрофос-
фат аммония



гидрофосфат
аммония



ортофосфат
натрия

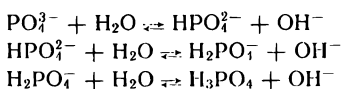
Наибольшее практическое значение имеют фосфаты аммония, калия, натрия, кальция и магния. Ортофосфаты кальция и аммония находят применение в качестве удобрений, другие — в качестве моющих средств или сырья для их получения.

Многие соли ортофосфорной кислоты и однокислотных оснований существуют в форме разнообразных кристаллогидратов, теряющих воду с повышением температуры. Например, кристаллогидрат $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$ при $30^\circ C$ претерпевает перестройку структуры, при $35^\circ C$ он теряет 5 молекул воды, при $48^\circ C$ —

еще 5, а при 95 °С — последние две. При обычных температурах устойчивы кристаллогидраты: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Напротив, все ортофосфаты калия и гидрофосфаты аммония безводны. Ортофосфаты магния и кальция почти всегда содержат кристаллизационную воду: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и теряют ее при нагревании. Как видно из приведенных формул, с увеличением относительной атомной массы щелочного или щелочно-земельного металла уменьшается содержание кристаллизационной воды.

Растворимость ортофосфатов натрия, калия и аммония высока. Значительны также растворимости дигидрофосфатов магния и кальция. Растворимость ортофосфатов с двух- и трехзарядными катионами мала. Низкие растворимости $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) определяют содержание усвояемых форм фосфора в почве.

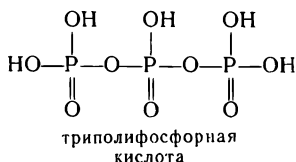
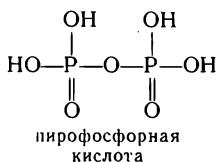
Поскольку фосфорная кислота слабая, ее растворимые соли в растворах гидролизуются:



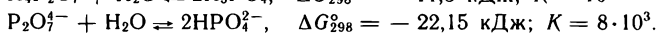
Одновременное протекание гидролиза и диссоциации H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} -ионов придает смешанным растворам гидро- и дигидрофосфатов натрия и калия свойства буферных растворов.

Конденсированные фосфорные кислоты и их соли. Известны три ряда конденсированных фосфорных кислот: полифосфорные, метафосфорные и ультрафосфорные. Им отвечают три ряда солей: полифосфаты, метафосфаты, ультрафосфаты. Все конденсированные кислоты являются многоосновными и имеют при нейтрализации много ступеней замещения. Все конденсированные фосфорные кислоты и их соли содержат в качестве структурной единицы тетраэдр PO_4 , который может встраиваться в структуру конденсированных кислот и солей одной, двумя или тремя одинарными связями через атомы кислорода.

Полифосфорные кислоты и полифосфаты. Эти вещества образуют цепочечные структуры. В цепь может быть связано различное число ортофосфатных тетраэдров, начиная с двух. Простейшая полифосфорная кислота — это четырехосновная пиродифосфорная (дифосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а следующая по длине цепи — пятиосновная триполифосфорная кислота $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$:

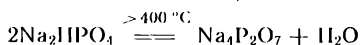
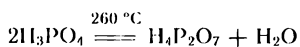


Полифосфорные кислоты являются более сильными, чем ортофосфорная кислота. Индивидуальные полифосфорные кислоты и их соли неустойчивы в разбавленных водных растворах:

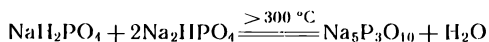


Как видно из приведенных значений ΔG_{298}° , равновесия смещены вправо и обладают довольно большими константами равновесия. Однако высокие энергетические барьеры (энергии активации) этих реакций сильно их замедляют. В водных растворах при обычных температурах для достижения равновесия требуются многие сутки, иногда годы. Только ферменты, ускоряя эти реакции приблизительно в миллион раз, позволяют быстро их проводить. Конечным продуктом гидролиза полифосфорных кислот является H_3PO_4 .

Полифосфорные кислоты и полифосфаты обладают метастабильностью, поэтому возможно получение и выделение этих веществ из их водных растворов. Но гораздо проще пирофосфорную кислоту и пирофосфаты получают термической дегидратацией, т. е. дегидратацией при прокаливании или нагревании:



Аналогично синтезируют триполифосфаты:



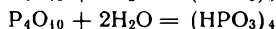
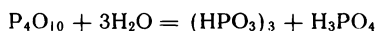
Смесь полифосфорных кислот получают термической дегидратацией ортофосфорной кислоты и применяют в производстве жидких комплексных удобрений.

В качестве эффективных моющих средств, а также в качестве добавок в пищевой промышленности используют натриевые соли пиро- и триполифосфорной кислот. Пирофосфат- и триполифосфат-ионы образуют с катионами кальция и магния непрочные комплексные соединения, что и обеспечивает моющее действие.

Метаполифосфорные кислоты и метафосфаты. Эти вещества имеют циклическое строение и общую формулу $(\text{HPO}_3)_n$, где n может принимать значения 3, 4, 6. Метафосфорные кислоты получают при термической дегидратации пирофосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а их соли — метафосфаты — с помощью термической дегидратации однозамещенных ортофосфатов:

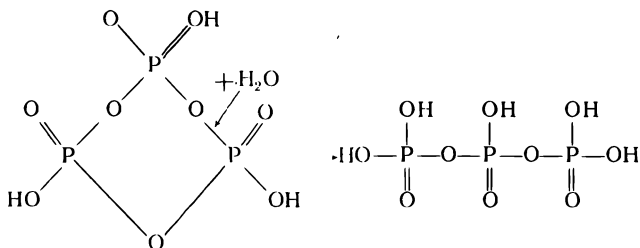


Триметафосфорная $(\text{HPO}_3)_3$ и тетраметафосфорная $(\text{HPO}_3)_4$ кислоты образуются также при взаимодействии P_4O_{10} с водой:

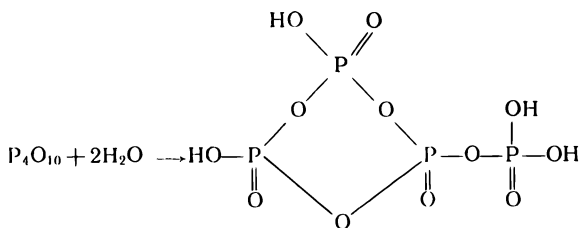


Натриевые, калиевые и аммониевые соли метафосфорных кислот хорошо растворимы в воде, как и сами кислоты. Водные растворы солей натрия и калия имеют рН, близкие к нейтральным, а растворы солей аммония — кислую реакцию. Метафосфаты магния и кальция образуют в воде комплексные соединения умеренной прочности и обладают поэтому заметной растворимостью.

Гидролиз метафосфорных кислот и метафосфатов, как и их полифосфатных аналогов, является самопроизвольным, но очень медленным процессом. Он приводит к размыканию метафосфатных циклов и образованию щепочечных полифосфорных кислот и полифосфатов:



Ультрафосфорные кислоты. Эти вещества образуются при взаимодействии P_4O_{10} с парами воды. Например, простейшая ультрафосфорная кислота $H_4P_4O_{12}$ получается аналогично тетраметафосфорной, но имеет не четырехзвенный, а трехзвенный цикл и боковую группу:



Хорошо растворимы только ультрафосфаты щелочных металлов. Растворимость ультрафосфатов щелочно-земельных и других металлов ниже, чем аналогичных полифосфатов и метафосфатов.

19.5. Значение фосфора в природе и сельском хозяйстве

19.5.1. Свойства и роль химических связей фосфора в биомолекулах

Фосфор для биохимической активности клетки важен так же, как и основные биогенные элементы: Н, С, N, О. Однако фосфор не включен в их число, потому что его содержание в сухой биомассе втрое меньше, чем азота.

Тетраэдрическая ортофосфатная группа — PO_4 является единственным фосфорсодержащим фрагментом биомолекул. При pH, характерных для внутриклеточной среды, ортофосфорная кислота существует в виде H_2PO_4^- - и HPO_4^{2-} -ионов, концентрации которых различаются, как правило, не более чем на порядок. Именно из этих неорганических анионов заимствуется фосфор, входящий в биомолекулы. Гидроортофосфат-ион HPO_4^{2-} и дигидроортофосфат-ион H_2PO_4^- образуют достаточно устойчивые и одновременно химически реакционноспособные формы фосфора. При вхождении в структуру биомолекул фрагменты ортофосфорной кислоты играют и структурообразующую роль и обеспечивают высокую реакционную способность фосфорсодержащих биоактивных соединений.

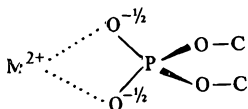
Биохимически важные свойства ортофосфатного тетраэдра, проявляемые им в биомолекулах, таковы:

1) подобно катионам аммония, образующим положительный полюс биомолекул, ортофосфат-ион образует в них отрицательный полюс (см. рис. 19.6), который обладает гидрофильностью и придает несущим его биомолекулам растворимость в воде;

2) ортофосфат образует сложноэфирные связи $\text{C}-\text{O}=\text{PO}_3$ и $\text{C}-\text{O}-\text{PO}_2-\text{OC}$, в которых играет роли концевой или соединяющей структурных групп. Поскольку связи $\text{P}-\text{O}$ в этих группах не являются одинарными, осевое вращение вокруг них затруднено. Это делает ортофосфатную группу довольно жестким структурным фрагментом биомолекул;

3) сложноэфирные связи ортофосфорной кислоты являются высокоэнергетическими, макроэргичными. Реакции, в которых такие связи образуются, являются способом запасаения энергии в клетке. Эта энергия может быть освобождена в реакциях гидролиза, которые и используются в биохимических процессах для проведения стадий, характеризующихся $\Delta G > 0$. Энергия, запасенная в макроэргичных сложноэфирных связях $\text{P}-\text{O}$, используется в клетке направленно, без рассеивания, что обусловлено способностью ортофосфатного тетраэдра к образованию координационных связей;

4) неорганические гидроортофосфат- и пиррофосфат-ионы, а также ортофосфатные группы, входящие в состав практически любых биомолекул, могут координироваться двухзарядными катионами M^{2+} . Ортофосфатная группа может координировать катионы двумя своими кислородными атомами с образованием хелатного цикла из четырех звеньев-связей:



5) при координации катионов происходит смещение электронной плотности донорных атомов ортофосфатной группы. Это уменьшает отталкивание между отрицательно заряженной орто-

фосфатной группой и несущим эффективный отрицательный заряд атомом кислорода или азота каких-либо лигандов. В результате с атомом фосфора может образоваться пятая связь $P=O$ или $P=N$ и вместе с ней неустойчивый переходный комплекс с пятью связями атома фосфора, с sp^3d -гибридизацией орбиталей атома фосфора, как у PF_5 . Подобные переходные комплексы играют очень большую роль в направленном использовании энергии сложноэфирных связей;

6) общий источник энергии, приводящий в движение все молекулярные механизмы клетки, — это клеточное дыхание, сводящееся к окислению липидов (жиров) и сахаров кислородом. Окисление этих веществ до CO_2 и H_2O расчленено на огромное число стадий, что предотвращает потери энергии и исключает непродуктивную передачу энергии водной среде клетки. Процессы окисления представляют собой окислительное дробление липидов, полисахаридов и, что еще важнее, дробление небольших молекул типа глюкозы. В длинных последовательностях элементарных стадий дробления огромную роль играют стадии **фосфорилирования**, т. е. присоединения фосфатного тетраэдра. Реакции фосфорилирования осуществляются в клетке специальными ферментами — киназами и фосфорилазами. Эти ферменты переносят и присоединяют ортофосфорную группу в точке дробления молекулы. Их активные центры действуют по принципу образования неустойчивого переходного комплекса с пятью связями $P=O$. Образование этих комплексов стимулируется предварительно протекающим возникновением донорно-акцепторных связей между кислородными атомами ортофосфатной группы и двухзарядными катионами.

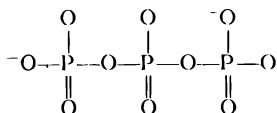
Фосфорсодержащие биомолекулы. Ортофосфатные группы в качестве структурообразующих фрагментов входят в состав двух важнейших классов биологически активных соединений. Это классы фосфолипидов и нуклеиновых кислот. Фосфолипиды были достаточно подробно рассмотрены ранее (см. рис. 19.6), а структурообразующая роль ортофосфатных групп в нуклеиновых кислотах еще не затрагивалась.

Нуклеиновые кислоты. Нить дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) состоит из соединенных в цепочку сложноэфирными связями ортофосфатных групп и молекул дезоксирибозы (см. рис. 18.5). Каждая из ортофосфатных групп несет отрицательный заряд, благодаря чему нуклеиновые кислоты являются полиэлектролитами. Отрицательно заряженные ортофосфатные группы, отталкиваясь друг от друга, растягивают, выпрямляют нить нуклеиновых кислот, но катионы H^+ или другие, находящиеся в клеточном растворе и обеспечивающие электронейтральность нуклеиновых кислот, создают вокруг их молекул ионную атмосферу из катионов. В результате отрицательный заряд нитей нуклеиновых кислот компенсируется и они приобретают гибкость.

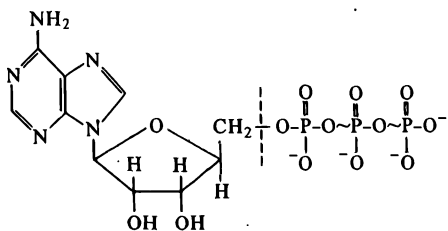
Аденозинтрифосфат. Для энергетики клетки очень важны так называемые сопряженные реакции, каждая из которых со-

стоит из двух стадий: первая протекает самопроизвольно с выделением свободной энергии, расходуемой для проведения второй стадии, которая не может идти самопроизвольно.

Биосинтез белков, нуклеиновых кислот, сахаров и эфиров, т. е. всех сложных биомолекул клетки, не может происходить без затрат химической энергии, самопроизвольно. Для синтеза любого из этих веществ необходим молекулярный источник энергии, который с помощью соответствующей сопряженной реакции передает энергию вновь образуемому термодинамически неустойчивому веществу. Таким универсальным поставщиком химической энергии для синтеза биомолекул, а также других процессов, требующих затрат энергии, является молекула аденозинтрифосфата, сокращено АТФ. В молекуле АТФ аккумуляция энергии происходит в фрагменте триполифосфата. Запасенная в триполифосфат-ионе энергия лишь ненамного меньше энергии АТФ. Основной причиной возникновения энергетического запаса на связях триполифосфат-иона и АТФ являются отрицательные заряды, возникающие при отщеплении протонов от триполифосфорной кислоты:

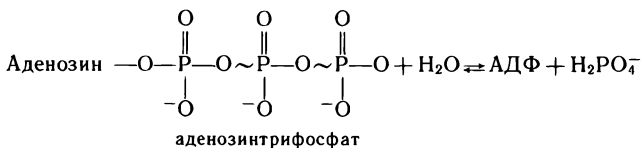


Эти заряды, отталкиваясь друг от друга, растягивают триполифосфат-ион, что и означает возникновение запаса потенциальной энергии его связей. Молекулы АТФ служат одновременно накопителями, переносчиками и источниками энергии для тех реакций клетки, которые не могут протекать самопроизвольно. В этой молекуле три ортофосфатные группы соединены между собой высокоэнергетическими связями, обозначаемыми знаком ~

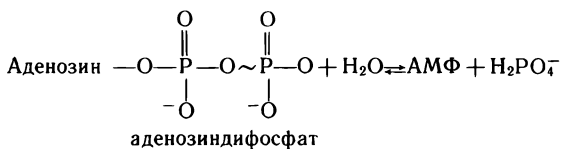


При гидролизе происходит последовательное отщепление двух дигидрофосфат-ионов и образование аденозиндифосфата (АДФ) и аденозинмонофосфата (АМФ).

Первая стадия гидролиза



Вторая стадия гидролиза



Каждая из двух стадий гидролиза сопровождается освобождением 30 кДж/моль энергии. Однако в клетке используется обычно только первая стадия. После ее прохождения АДФ и H_2PO_4^- вновь образуют АТФ. Для обратной реакции тоже требуется расход химической энергии. Она осуществляется за счет окислительного расщепления глюкозы до CO_2 и H_2O .

19.5.2. Роль фосфора в сельском хозяйстве

Фосфор в питании человека. В организме человека в среднем содержится около 1,5 кг фосфора. Из этой массы около 1,4 кг приходится на кости, состоящие из гидроксоапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Зубная эмаль состоит из фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Суточная потребность взрослого человека в фосфоре составляет 0,8...1,0 г. Обычно она полностью удовлетворяется в основном за счет фосфолипидов и фитина — очень богатого фосфором сложного эфира зерновых. Низкая скорость обновления фосфора в организме не свидетельствует о кинетической инертности биосоединений фосфора. Соединения фосфора часто очень лабильны. Так, АТФ имеет среднее время жизни от 1 с до 1...2 мин в различных тканях. Поскольку АТФ — главный молекулярный энергоноситель, скорость обновления фосфора многих небольших биомолекул является сопоставимой со временем жизни АТФ.

Ресурсы и круговорот фосфора в природе. Уже разведанные на суше доступные для разработок мировые запасы P_4O_{10} составляют 60 млрд. т. Но богатые фосфатами месторождения немногочисленны. Их интенсивная разработка и постепенное истощение ставят вопрос о поиске новых источников фосфора, в частности морских месторождений, и создании дешевых способов переработки бедных фосфорных руд в удобрения.

Круговорот фосфора в природе существенно отличается от круговорота азота: из-за нелетучести природных соединений фосфора в нем не участвует атмосфера.

Основным естественным источником поступления фосфатов в почвы является медленная эрозия, химическое разложение минеральных фосфатов под действием воды, углекислого газа, кислот и микроорганизмов почвы. Растворенные фосфаты становятся доступными для усвоения.

Наиболее важный цикл круговорота включает растения и животных суши, которые возвращают фосфор почве после своей смерти, а также с продуктами жизнедеятельности. Отмершие

организмы или их сезонно отмирающие части, например, листья, минерализуются микроорганизмами и возвращаются в почву. Минеральные фосфаты почвы подвержены процессу ретроградации — превращению в практически нерастворимые фосфаты и гидроксофосфаты. Из этих соединений фосфор способны усваивать лишь очень немногие растения. Процесс ретроградации таким образом омертвляет фосфор почв, является тупиковым каналом его круговорота. Потребность животных в фосфоре выше, чем у растений, так как фосфаты входят в состав вещества костей скелета, мозга и клеток нервной системы.

Годовой сток фосфатов в океаны оценивается в $3...4 \cdot 10^6$ т P_4O_{10} . В водоемах фосфор усваивается фитопланктоном и по пищевой цепи, включающей рыб и птиц, в малой своей части возвращается в круговорот в виде гуано птиц. Другая, большая часть фосфатов осаждается в морских водоемах в виде конкреций — шаровидных минеральных образований, по составу близких к апатитам. Этот поток лишь на 7...10 % меньше стока фосфатов в океаны.

В 1985 г. мировая добыча фосфатов составляла около 35 млн. т P_4O_{10} . Это на порядок больше, чем годовой сток в океаны и лишь в несколько раз меньше годового усвоения фосфора биомассой. Таким образом, человек очень сильно деформировал природный круговорот фосфора. В настоящее время этот круговорот оказался незамкнутым.

Минеральные удобрения и кормовые фосфаты. Фосфор усваивается растениями только в виде растворимых в воде $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} -ионов, и поэтому их концентрация в почвенных водах в вегетационный период должна быть достаточно высокой. Однако избыточная растворимость фосфатов способствует их потерям: фосфорные удобрения теряются в виде взвесей из-за их выноса почвенными водами в водоемы и процессов ретроградации, т. е. образования нерастворимых фосфатов алюминия и железа (III): $AlPO_4$, $Al_2(OH)_3PO_4$, $FePO_4$, $Fe_2(OH)_3PO_4$.

Основная масса вносимых фосфорных удобрений обратимо связывается катионами кальция, которые всегда присутствуют в почвах. Эти катионы образуют с фосфатами хорошо доступную для усвоения соль $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, которая через продолжительное время превращается в аморфный, а затем в кристаллический фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Значительные количества $H_2PO_4^-$ -ионов обратимо поглощаются глинистыми минералами по механизму ионного обмена, вытесняя OH^- -ионы. Общая способность почв к поглощению фосфатов очень велика. Она в 1,5...3 раза превышает среднее содержание фосфора в почвах. Коэффициенты усвоения фосфорных удобрений растениями невелики. В первый год после внесения усваивается только 25...30 % фосфорных удобрений. Для полной реализации фосфорных удобрений требуется много лет. Поэтому очень важной проблемой является управление содержанием фосфора в почвах, в частности, — знание его содержания в почве.

Таблица 19.8. Некоторые свойства фосфорных удобрений

Удобрение	Источники и реакции промышленного получения	Содержание P_2O_5 , %	Растворимость, примеси
Фосфоритная и апатитная мука $Ca_3(PO_4)_2$	Измельчение фосфоритов и апатитов	16...35	Плохо растворим, фтор
Простой суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	14...20	Растворим, фтор, гипс
Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$	До 35	Растворим
Обесфторенный фосфат, термофосфат $Ca_3(PO_4)_2$	Удаление HF из апатита, фосфорита паром $CaF_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2HF$	20...32	Плохо растворим, $Ca(OH)_2$
Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$		Растворим
Аммофос $NH_4H_2PO_4$	$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4$	35...50 % P_2O_5	Растворим
Нитрофосфат $CaHPO_4 \cdot Ca(NO_3)_2$	Разложение HNO_3 фосфатного сырья	9...12 % N_2 14...27 % P_2O_5	Растворим, $CaSO_4$
Нитрофоска $(NH_4)_2HPO_4 \cdot KNO_3$	Смешение HNO_3 , KCl, фосфатного сырья	21...24 % N_2 10 % P_2O_5 11 % K_2O 11 % N_2	Растворим, $CaSO_4$

Основные применяемые в настоящее время фосфорные удобрения, а также их некоторые характеристики приведены в табл. 19.8.

Большой интерес представляют также новые сложные удобрения на основе поли- и метафосфатов аммония и калия. Эти удобрения обладают регулируемыми свойствами. В частности, можно так подбирать их состав, чтобы оптимизировать скорость их гидролитического расщепления и отщепления ортофосфат-ионов, а следовательно, и увеличивать коэффициент усвоения фосфора.

Фосфаты находят широкое применение в качестве эффективных кормовых добавок жвачным животным. Эти добавки увеличивают продуктивность скота по мясу и молоку, повышают качество молока. В этих целях применяют обесфторенный $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, полифосфат мочевины.

19.5.3. Экологические аспекты химии фосфора

Фосфор циркулирует в экосистемах по существу в единственной химической форме — в виде ортофосфат-иона PO_4^{3-} . Превращения фосфора не затрагивают атмосферу и, главное, химические превращения природных фосфатов и удобрений не порождают ядовитых фосфорсодержащих соединений. Опасность для

экосистем и человека представляют только фосфорсодержащие пестициды, но их сложное поведение не является предметом неорганической химии.

Урожайность почв обычно лимитируется содержанием в них усвояемых фосфатов, получающихся в естественном процессе выветривания почв. Внесение фосфорных удобрений вместе с азотными, калийными увеличивает урожай и выносы фосфатов вместе с урожаями. Поток фосфора с урожаем является главным исходящим из агросистем потоком этого элемента. Потоки фосфора из эродирующих почв лесных массивов и промышленных зон меньше.

Вторым по экологическому значению потоком фосфора, исходящим из почв сельскохозяйственных угодий, являются смывы этого элемента с дождем и снегом, в которых присутствуют как растворенные соли, так и суспензии. Этим путем теряется до 70 % фосфора, вносимого с фосфорными удобрениями. Столь большие потери со смывами характерны для агросистем, в которые вносят высокие дозы азотных и других удобрений. Высокие дозы удобрения приводят к разрушению структуры почвы и истощению гумуса. Важным экологическим аспектом применения фосфорных удобрений является внесение вместе с ними в почву следов токсичных металлов — кадмия, свинца, цинка, мышьяка. Фосфаты, вымытые из почвы, собираются в водоемах и оседают, увлекая вместе с собой тяжелые металлы и фторид-ион, что создает дополнительную опасность в водоемах. Но главный вред от концентрирования фосфора в реках и водоемах суши состоит в эвтрофикации, приводящей к невозможности использовать их как питьевые источники.

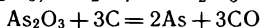
Локальный характер имеют сильные загрязнения отдельных водоемов и рек детергентами — моющими средствами, содержащими полифосфаты.

19.6. Мышьяк, сурьма, висмут

Устойчивыми аллотропными формами мышьяка, сурьмы и висмута являются их металлические модификации. Это серый мышьяк и серебристо-белые сурьма и висмут, имеющие слоистую структуру (рис. 19.18) и сочетающие электрическую проводимость и хрупкость.

Получение этих элементов осуществляют карботермически из

As_2O_3 , Sb_2O_4 и Bi_2O_3 :

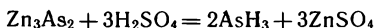


Среди бинарных соединений подгруппы мышьяка известны арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды, образуемые элементами IA—IIIA-подгрупп, оксиды, галогениды и гидриды.

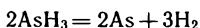
Арсениды, стибиды и висмутиды получают прямыми синтезами. Они представляют собой соединения с металлической связью (K_3As , Ca_3Sb_2 , Mg_3Bi_2) или алмазоподобные

по строению полупроводники (AlAs, GaAs и др.). Арсенид галлия GaAs по своим полупроводниковым свойствам превосходит германий.

При взаимодействии арсенидов, стибидов и висмутидов с кислотами выделяются газообразные арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 , которые по строению и свойствам аналогичны фосфину PH_3 . Например:

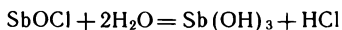
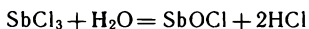
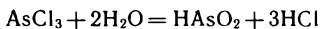


Арсин и стибин — очень токсичные горючие газы с резкими неприятными запахами. Висмутин неустойчив при обычных температурах, арсин и стибин разлагаются при нагревании. Реакция термического разложения AsH_3 используется в криминалистике для обнаружения очень малых содержаний мышьяка по характерному зеркальному налету этого элемента на стекле:



Арсин AsH_3 , как и PH_3 является родоначальником многих боевых отравляющих веществ. Его органические и галогенозамещенные производные образуют большое семейство газов, обладающих общим поражающим действием.

Ковалентные по характеру связей галогениды мышьяка и сурьмы по структуре и свойствам в целом подобны галогенидам фосфора, но проявляют меньшую склонность к гидролизу. Тригалогениды мышьяка и сурьмы подвергаются обратимому гидролизу с образованием амфотерных производных — метамышьяковистой кислоты HAsO_2 , нерастворимых солей катиона антимонила SbO^+ и в небольшой степени — гидроксида сурьмы (III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$:



Обладающие большей ионностью связей солеобразные тригалогениды висмута гидролизуются еще слабее и в их растворах существуют вместе с катионами Bi^{3+} катионы висмутила BiO^+ . Точно так же ведут себя соли висмута (III) с кислородными кислотами:



Некоторые тригалогениды мышьяка и сурьмы могут быть окислены галогенами до пентагалогенидов, например:



Устойчивы только газообразный AsF_5 и жидкие SbF_5 и SbCl_5 .

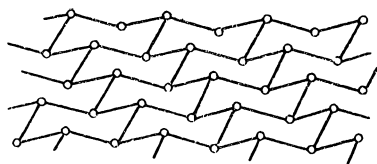
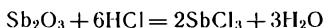


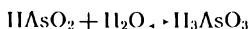
Рис. 19.18. Структура мышьяка, сурьмы и висмута: показан фрагмент одного из расположенных друг над другом бесконечных слоев

Твердый пентафторид висмута BiF_5 неустойчив и является очень сильным окислителем. Пентагалогениды легко гидролизуются и образуют комплексные анионы типа $[\text{AsF}_6]^-$.

В соединениях с кислородом мышьяк, сурьма и висмут имеют степени окисления +3 или +5. Кристаллические бесцветные оксиды As_2O_3 , Sb_2O_3 и Bi_2O_3 можно получить синтезом из простых веществ. Структура As_2O_3 и Sb_2O_3 в парах соответствует молекулам As_4O_6 и Sb_4O_6 . В воде As_2O_3 растворим с образованием метамышьяковистой кислоты HAsO_2 . Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде нерастворимы, но растворяются в соляной кислоте:



Оксиду мышьяка (III) As_2O_3 отвечают слабые ортомышьяковистая H_3AsO_3 и метамышьяковистая HAsO_2 кислоты. В водных растворах существует равновесие:



Известны твердые кристаллические соли обеих мышьяковистых кислот: ортоарсениты и метаарсениты.

Гидроксиды сурьмы (III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и висмуты (III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — слабые основания.

Высший оксид мышьяка As_2O_5 — бесцветное, стеклообразное, гигроскопичное вещество, которое можно получить обезвоживанием при нагревании ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4 :

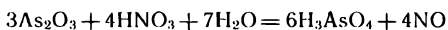


Нагревание до 500°C приводит к термическому разложению As_2O_5 :



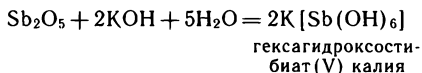
Оксиды сурьмы (V) Sb_2O_5 и особенно висмута (V) Bi_2O_5 — термически еще менее устойчивы.

Ортомышьяковую кислоту H_3AsO_4 получают окислением As_2O_3 азотной кислотой:



H_3AsO_4 является очень хорошо растворимой трехосновной кислотой средней силы. Она лишь немного слабее ортофосфорной кислоты — своего аналога. Соли ортомышьяковой кислоты — ортоарсенаты — подобны ортофосфатам. Ортоарсенаты Na_2HAsO_4 , CaHAsO_4 , Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ часто используют в сельском хозяйстве как инсектициды. Известны также пироарсенаты и метаарсенаты, аналогичные пирфосфатам и метафосфатам. В отличие от ортофосфорной кислоты ортомышьяковая кислота проявляет окислительные свойства.

Оксид сурьмы (V) Sb_2O_5 плохо растворим в воде. В растворах щелочей образуются гексагидроксостибиаты:



Мышьяк, сурьма и висмут — токсичные элементы. Особенно токсичен мышьяк. Эти элементы загрязняют окружающую среду, так как предприятия цветной металлургии неполностью улавливают пыль, возникающую на стадии обжига сульфидных руд. В составе аэрозолей As, Sb и Bi разносятся атмосферными ветрами на значительные расстояния. Другим источником загрязнения мышьяком являются примеси этого элемента в фосфорных удобрениях. Попадая в почвы с аэрозолями и удобрениями, As, Sb и Bi усваиваются растениями в количествах, превышающих их очень малые естественные содержания.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Атом азота отличается от атома углерода лишь большим на единицу зарядом ядра и соответственно большим на единицу числом валентных электронов. Объясните, в чем причина различия химических свойств углерода и азота и как оно проявляется в тех ролях, которые они играют в биомолекулах? Почему в живом веществе углерода больше, чем азота?

2. Растения усваивают азот почвы или в виде NO_3^- , или в виде NH_4^+ и NH_3 . Объясните предположение, что нитратные удобрения для растений менее выгодны энергетически. Можно ли подтвердить это предположение количественным расчетом?

3. Какие требования, по вашему мнению, следует предъявлять к удобрениям? Красный фосфор является самым концентрированным из возможных фосфорных удобрений, он хорошо усваивается растениями по мере его медленного превращения в H_2PO_4^- . медленность его превращения уменьшает nepроизводительные потери фосфора. Однако красный фосфор не используют как удобрение. Почему?

4. Если исходить из требования, что удобрение должно быть предельно концентрированным по элементам питания, то следует рассмотреть возможность применения нитрида калия K_3N , фосфида калия K_3P , а также нитрида фосфора NP . Рассмотрите причины, мешающие применять эти вещества.

5. Как отмечалось, реакции фосфорилирования, т. е. присоединения фосфатной группы, являются чрезвычайно важными для всей биохимии клеток. Можете ли вы указать общие причины этого?

6. Почему именно аденозинтрифосфат избран живой клеткой в качестве универсального накопителя и переносчика энергии для проведения биосинтезов с $\Delta G > 0$?

Глава 20

Элементы VIA-подгруппы: Кислород, сера, селен, теллур, полоний

Химия литосферы, гидросферы, атмосферы, биосферы — это химия соединений кислорода. Почти все биомолекулы включают этот элемент как необходимый. Он играет исключительную роль в биоэнергетике и метаболизме живой клетки в целом. Большинство практически применяемых в сельском хозяйстве химических веществ — соединения кислорода. Химия серы существенна для работы ряда биомолекулярных механизмов. Ее соединения широко применяют в сельском хозяйстве.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Способность кислорода образовывать прочные связи с углеродом, кремнием, фосфором, серой. Многообразие и изменчивость свойств связей кислорода с углеродом и водородом.

Молекулярный кислород как окислитель. Термодинамическая устойчивость и распространенность кислородных соединений. Оксиды, кислородные кислоты, амфотерные соединения, основания, соли кислородных кислот как важнейшие классы соединений. Разнообразие их строения. Пероксид водорода и другие пероксиды.

Молекулярный кислород в биоэнергетике. Роль функциональных кислородсодержащих групп в биомолекулах. Экологическая роль кислорода и озона атмосферы.

Особенности химических связей серы. Прочность связей серы с кислородом и водородом.

Термодинамическая устойчивость бинарных соединений серы, их реакции гидролиза. Соединения серы с водородом и кислородом. Серная кислота, сульфаты. Сернистый газ, сернистая кислота, сульфиты. Сероводород и полисульфаны.

Сера как биогенный элемент. Применение сульфатов и других соединений серы в сельском хозяйстве. Экологическая опасность сернистого газа.

20.1. Общие свойства кислорода, серы и других элементов VIA-подгруппы

Кислород является самым распространенным элементом литосферы (табл. 20.1). В гидросфере кислород составляет около 89 % ее массы, в атмосфере — 23 % массы или 21 % объема. Жизнь на Земле невозможна без соединений кислорода и свободного кислорода. В главных минералах земной коры — силикатах и алюмосиликатах — кислород представлен преимущественно тетраэдрическими SiO_4^{4-} - и AlO_4^{5-} -ионами, поэтому свыше 75 % объема земной коры принадлежит кислороду. Сера — распространенный элемент. Она образует многочисленные минералы — сульфиды металлов и встречается в самородном

Т а б л и ц а 20.1. Распространенность и типы природных соединений элементов подгруппы кислорода

	O	S	Se	Te	Po
Кларк	47	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Основные соединения земной оболочки	Силикаты, алюмосиликаты, воды океанов, кислород атмосферы	Сульфаты, сульфиды, самородная сера	Примеси в сульфидах и самородной сере		Микропримесь в урановых рудах
Основные типы биоактивных соединений	Белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды	Белки, некоторые аминокислоты	Se и Te — токсичны. Селен — микроэлемент, входящий в состав некоторых ферментов		

Т а б л и ц а 20.2. Характеристики свойств элементов VIA-подгруппы

Свойства	O	S	Se	Te	Po
Внутренние электронные осто́вы	[He]	[Ne]	[Ar]3d ¹⁰	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Валентные подуровни	2s ² 2p ⁴	3s ² 3p ⁴	4s ² 4p ⁴	5s ² 5p ⁴	6s ² 6p ⁴
Вакантные подуровни	—	3d	4d, 5s	6s, 4f	7s, 5f
Электроотрицательность	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Степени окисления	$\begin{smallmatrix} -2, +1, \\ +2, +4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -2, +4, \\ +6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -2, +4, \\ +6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -2, +4, \\ +6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -2, +4 \\ \end{smallmatrix}$
Основные типы гибридизации	sp, sp ² , sp ³	sp ³ , sp ³ d, sp ³ d ²			
Основные геометрические формы соединений	Линейная, нелинейная, тетраэдр	Нелинейная, тетраэдр, октаэдр			
Ковалентный радиус, пм	74	103	116	143	167
Ионный радиус аниона Э ²⁻ , пм	126	170	184	207	—
Плотность, г/см ³	1,13 (жидкий О ₂)	2,07 (ромбич.)	4,79	6,25	9,32
Температура плавления, °С	—219	115	217	450	282
Температура кипения, °С	—183	445	685	990	962

виде. Но главные природные ресурсы серы — сульфаты — гипс CaSO₄·2H₂O и мирабилит Na₂SO₄·10H₂O. Селен и теллур — рассеянные элементы, присутствующие в сульфидах в качестве примесей. Полоний присутствует в урановых рудах в следовых количествах и является продуктом радиоактивного распада урана.

Различия общих свойств элементов подгруппы показаны в табл. 20.2.

Как и у азота, у кислорода нет близко расположенного валентного подуровня. Это отличает его от остальных элементов подгруппы. В целом у элементов подгруппы кислорода подобие валентных уровней преобладает над различиями атомных остовов и их свойства плавно изменяются.

Закономерности изменения прочности связей кислорода с другими элементами довольно сложны. Одинарные σ-связи O—N,

O—O и O—F слабы, а одинарные σ -связи O—Si и O—H заметно прочнее:

Связь	O—H	O—C	O—N	O—O	O—F	O—Si
Энергия, кДж/моль	463	352	201	139	192	368

Двойные σ , π -связи кислорода обладают гораздо большей прочностью. При этом прочности двойных связей с элементами второго и третьего периодов почти одинаковы:

Связь	O=C	O=N	O=O	O=P	O=S
Энергия, кДж/моль	724	607	494	584	502

Поэтому в неорганической природе большее распространение имеют соединения, в которых кислород связан с p -элементами кратными связями (CO_2 , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) или прочными одинарными связями (SiO_2 , SiO_3^{2-}), а в живой природе распространены соединения, имеющие следующие группы: гидроксильная R—OH , альдегидная $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—H}$, кетонная $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—R}$, кар-

боксильная $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—OH}$, эфирная R—O—R .

Наиболее прочные связи серы — это связи S—O , S=O , S—F , S—H , менее прочны связи S—C и S—S :

Связь	S—H	S—F	S—O	S=O	S—C	S—S
Энергия, кДж/моль	339	327	387	502	259	213

Наибольшей устойчивостью обладают неорганические соединения серы с возможно большим числом прочных связей: SO_3 , SO_4^{2-} , SF_6 . В живой природе достаточно часто встречаются соединения со связями C—S , S—S , S—H . Связями S—S обусловлены биохимически целесообразные пространственные структуры белковых цепей.

Прочность связей селена и теллура меньше, чем соответствующих связей серы, но между связями серы и этих элементов сохраняется аналогия, и поэтому химия селена и теллура в целом подобна химии серы.

20.2. Кислород

20.2.1. Молекулярный кислород и озон

Кислород известен в двух аллотропных модификациях, причем обе при обычных условиях газообразны. Это двухатомная молекула O_2 , называемая обычно молекулярным кислородом, и озон O_3 . Молекула O_2 имеет более сложное электронное строение, чем молекула N_2 (рис. 20.1). По два спаренных электрона внутренних $1s$ - или K -оболочек не участвуют в образо-

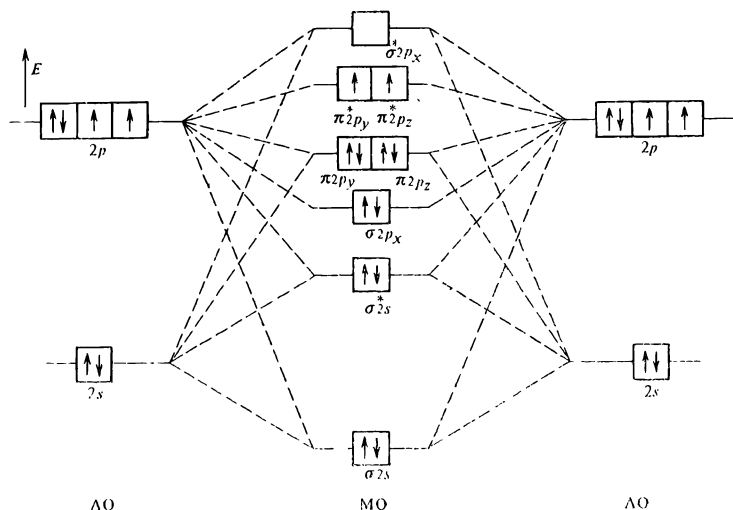


Рис. 20.1. Заполнение молекулярных орбиталей молекулы O_2

вании молекулярных орбиталей. Двенадцать электронов валентных $2s$ и $2p$ -подуровней двух атомов кислорода образуют конфигурацию $KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)(\pi^* 2p_z)$. Таким образом, молекула O_2 имеет одну σ связь, две π -связи, два неспаренных электрона на двух разрыхляющих $\pi^* 2p$ -орбиталях и вакантную разрыхляющую $\sigma^* 2p$ -орбиталь. Каждый из атомов кислорода, кроме того, имеет по одной несвязывающей электронной паре. В целом это симметричная молекула с энергией связи 494 кДж/моль . Ее строение передается формулой, где σ -связь изображена сплошной чертой, а две π -связи в сочетании с двумя электронами на разрыхляющих орбиталях — тремя короткими черточками:

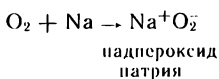
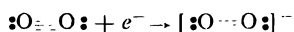


Так как молекула O_2 симметрична, у нее отсутствует электрический дипольный момент. Поэтому силы взаимодействия между молекулами O_2 — это только слабые дисперсионные ван-дерваальсовы силы. Следствием этого являются низкие температуры кипения (-183°C) и плавления (-219°C). В обычном газообразном состоянии кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, в сжиженном — бледно-голубая жидкость. Из-за слабости сил межмолекулярного взаимодействия растворимость O_2 в воде — низкая, но достаточная для обеспечения дыхания водных организмов. В 100 объемах жидкой воды при 20°C растворяется 3,1 объема газообразного O_2 . Специфическая особенность молекулы O_2 — парамагнетизм, обусловленный двумя неспаренными электронами на $\pi^* 2p_y$ - и $\pi^* 2p_z$ -орбиталях. Газообразный, жидкий и твердый O_2 втягивается поэтому в магнитное поле.

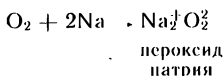
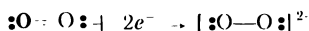
Химические свойства молекулярного кислорода являются следствиями электронного строения его молекулы. Электронная структура молекулы O_2 позволяет ей принимать один или два электрона на π^*2p -разрыхляющие орбитали и, кроме того, еще два электрона на σ^*2p -разрыхляющую орбиталь. Возможность ступенчатого присоединения электронов резко снижает энергии активации процессов окисления и делает кислород сильнейшим окислителем. Молекулярный кислород непосредственно окисляет все элементы, кроме азота, галогенов, золота, платины и благородных газов.

Вследствие ступенчатого заполнения разрыхляющих орбиталей молекулы O_2 существует три класса оксидов.

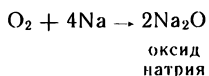
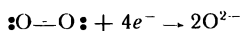
При заполнении одной π^*2p -орбитали образуются надпероксиды со связью $O \equiv O$, имеющей кратность 1,5:



При заполнении обеих π^*2p -орбиталей происходит образование пероксидов с одинарной слабой связью $:O-O:$:

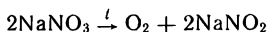


Наконец, после заполнения двух π^*2p - и σ^*2p -орбиталей последовательно четырьмя электронами связи молекулы O_2 разрываются и образуются оксиды с отрицательными степенями окисления (-2) атомов O:

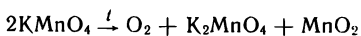


Легкость, с которой протекают реакции окисления молекулярным кислородом, имеет огромное практическое значение. С одной стороны, свободный кислород атмосферы обеспечивает энергетические потребности земной биосферы и человеческой цивилизации. С другой стороны, кислородное окисление приводит к химической деструкции отмерших организмов и коррозии таких металлических конструкционных материалов, как железо, алюминий и т. п.

В лабораторных условиях получение кислорода осуществляют электролизом раствора гидроксида калия, термическим разложением нитратов и перманганата калия:



нитрат
натрия



перман-
ганат
калия

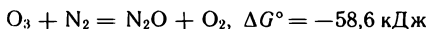
В промышленности кислород получают низкотемпературной ректификацией жидкого воздуха.

Озон имеет нелинейную молекулу O_3 с sp^2 -гибридизацией орбиталей центрального атома О. Электрический дипольный момент этой молекулы приблизительно втрое меньше, чем у H_2O , центральный атом О несет положительный заряд. Угол между связями составляет 117° , т. е. близок к 120° (рис. 20.2).

Озон — голубой газ с характерным резким запахом, очень токсичен. Температуры его кипения (-112°C) и плавления (-193°C) несколько выше, чем у кислорода, так как между его молекулами есть диполь-дипольное взаимодействие. В жидком состоянии это темно-синяя жидкость, твердый озон — темно-фиолетовые кристаллы. Озон растворяется в воде значительно лучше, чем O_2 .

Получают озон в плазме электрического разряда. В атмосфере озон образуется в результате фотодиссоциации двухатомных молекул O_2 , последующего фотовозбуждения атомов О и взаимодействия возбужденных атомов O^* с молекулой O_2 . Основная масса озона, сосредоточенная в нижней части стратосферы на высоте между 18 и 35 км, защищает биосферу от губительного для нее ультрафиолетового излучения Солнца.

Озон термодинамически неустойчив, взрывчат, проявляет свойства еще более сильного окислителя, чем двухатомный кислород. Как и O_2 , он окисляет все элементы, кроме фтора, золота, платины и благородных газов. При низких температурах озон взаимодействует с молекулярным азотом:



но выход этой реакции очень мал из-за каталитического разложения O_3 .

20.2.2. Оксиды s- и p-элементов и их производные

Оксиды и их производные — основания, амфолиты, кислоты и соли кислородных кислот относятся к наиболее важным соединениям. Исключительное разнообразие оксидов и их производных — следствие того, что связи кислорода различаются степенью ионности, типом гибридизации атома кислорода, кратностью, прочностью. Эти свойства кислородных связей проявляются в структурных характеристиках соединений, их физических и химических свойствах.

Способность атома О присоединять два электрона приводит к существованию солеобразных оксидов электроположительных

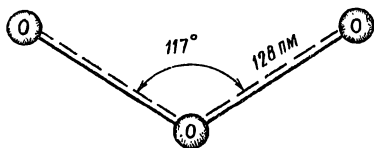


Рис. 20.2. Структура озона

металлов типа Na_2O и CaO , связи в которых характеризуются высокой степенью ионности, хотя эффективный заряд оксид-иона гораздо меньше приписываемого ему значения — 2.

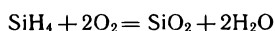
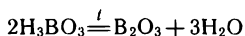
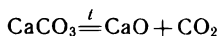
В полимерных оксидах кислород образует ковалентные мостиковые одинарные связи Э—O—Э и проявляет несколько типов гибридизации. Так, sp^3 -гибридизация проявляется в оксиде BeO , где каждый атом Be окружен четырьмя атомами бериллия. Этот же тип гибридизации кислорода проявляется и в H_2O , в ее кристаллической алмазоподобной структуре, во многих других оксидах, во всех кислотах, амфолитах и основаниях с мостиковыми связями Э—O—Н . Часто проявляется кислородом sp -гибридизация и соответствующая ей линейная структура с мостиковым кислородом Э—O—Э . Это тип гибридизации существует в кварце, где угол $\text{Si} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} \text{—Si}$ равен 180° , в силикатах, Ge_2O и т. п. В состоянии sp^2 -гибридизации орбитали мостикового кислорода находятся реже (озон).

В оксидах электроотрицательных элементов, начиная с углерода (CO_2 , N_2O_5 , P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7), образуются двойные σ , π -связи.

Во многих оксидах и их производных существуют связи с кратностью, промежуточной между одинарной и двойной. Таковы, например, оксоанионы CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и многие другие, у которых π -связи делокализованы и «разделены» между равноценными σ -связями. Разнообразие таких нецелочисленно-кратных связей у производных оксидов очень велико. Особенно часто такие связи реализуются в оксоанионах и во многих кислородных кислотах.

Высшие оксиды s - и p -элементов и их производные. Наиболее обширным является класс высших оксидов, в которых максимальная степень окисления проявляется и стабилизируется благодаря высокой электроотрицательности кислорода (табл. 20.3). В высших оксидах s - и p -элементов степень окисления равна числу имеющихся у элементов валентных электронов, т. е. она является максимально возможной. Исключение составляют фтор и, по-видимому, бром и иод, не имеющие соединений, аналогичных Cl_2O_7 .

От термодинамической устойчивости оксидов зависят способы их получения. Все устойчивые оксиды можно получать синтезом из простых веществ, а многие из них — термическим разложением соединений или в ходе окислительно-восстановительных реакций. Например:

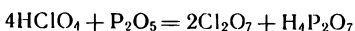
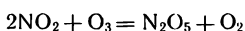


Невозможны прямые синтезы немногих термодинамически неустойчивых высших оксидов. Их чаще всего получают окисле-

Таблица 20.3. Высшие оксиды s- и p-элементов и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$

Устойчивые оксиды				Оксиды-окислители		
Li ₂ O —595,8	BeO —582	B ₂ O ₃ —1193	CO ₂ —398,4	N ₂ O ₅ +114,1	—	OF ₂ —5
Na ₂ O —377,1	MgO —569,6	Al ₂ O ₃ —158,2	SiO ₂ —856,7	P ₄ O ₁₀ —2697	SO ₃ —368,4	Cl ₂ O ₇ +399
K ₂ O —322,1	CaO —604,2	Ga ₂ O ₃ —998,2	GeO ₂ —521,6	As ₂ O ₅ —782,4	SeO ₃ —94,1	—
Rb ₂ O —288,0	SrO —559,8	In ₂ O ₃ —831,9	SnO ₂ —519,9	Sb ₂ O ₃ —864,7	TeO ₃ >0	—
Cs ₂ O —274,5	BaO —528,4	Tl ₂ O ₃ —321,4	PbO ₂ —606,2	Bi ₂ O ₅ ≈ 0		
Солеобразные сильно- и слабоосновные оксиды		Ковалентные амфотерные	Ковалентные слабо-кислотные оксиды		Ковалентные сильнокислотные оксиды	

нием низших оксидов тех же элементов более сильными окислителями, чем O₂, или с помощью реакций обмена:



Физические свойства высших оксидов очень разнообразны и чрезвычайно быстро, но закономерно изменяются в пределах периода. Так, оксид лития Li₂O — солеобразное соединение, в котором ковалентность связей выражена слабо. Следующий оксид второго периода BeO является уже очень твердым неорганическим трехмерным полимером, построенным из тетраэдров BeO₄, с ковалентными связями между кислородом и бериллием. Температура плавления BeO чрезвычайно высока: 2570 °С. Она гораздо выше температуры плавления Li₂O (1700 °С) и тем более B₂O₃ (450 °С): B₂O₃ хрупок и легкоплавок, так как его кристаллы построены из слабо связанных спиральных цепей с ковалентными связями В—О, а следующий оксид периода СО₂ — представляет собой газ с чисто ковалентными двойными связями. Наконец, оксид азота (V) N₂O₅, построенный из катионов NO₂⁺ и NO₃[−]-ионов, образует кристаллы с очень низкой температурой плавления (30 °С), что свидетельствует о легкости превращения в ковалентную молекулярную форму N₂O₅.

По химическим свойствам оксиды чрезвычайно разнообразны. Большая часть высших оксидов не проявляет свойств окислителей и термодинамически устойчива. Вместе с тем многие высшие оксиды электроотрицательных элементов и элементов старших периодов неустойчивы и при нагревании разлагаются с выделением кислорода. Именно эти оксиды являются сильными окислителями, а их синтез из простых веществ затруднен или

Т а б л и ц а 20.4. Основания, амфолиты и кислоты, соответствующие высшим оксидам *s*- и *p*-элементов

LiOH	Be(OH) ₂	B(OH) ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃		
NaOH	Mg(OH) ₂	AlO·OH Al(OH) ₃ GaO·OH Ga(OH) ₃	SiO ₂ · <i>x</i> H ₂ O H ₄ SiO ₄ GeO ₂ · <i>x</i> H ₂ O H ₂ GeO ₃	P ₂ O ₅ · <i>x</i> H ₂ O H ₃ PO ₄ As ₂ O ₅ · <i>x</i> H ₂ O H ₃ AsO ₄	SO ₃ · <i>x</i> H ₂ O H ₂ SO ₄	HClO ₄
KOH	Ca(OH) ₂				H ₂ SeO ₄	HBrO ₄
RbOH	Sr(OH) ₂	In(OH) ₃	SnO ₂ · <i>x</i> H ₂ O H ₂ Sn(OH) ₆	Sb ₂ O ₅ · <i>x</i> H ₂ O HSb(OH) ₆	H ₂ TeO ₄ H ₆ TeO ₆	HIO ₄ H ₅ IO ₆
Сильные и слабые основания	Амфолиты			Слабые и средние кислоты	Сильные кислоты	

невозможен. В табл. 20.3 группы устойчивых оксидов и оксидов-окислителей разделены сплошной линией, охватывающей Tl_2O_3 , N_2O_5 и оксиды VIA- и VIIA-подгрупп.

При взаимодействии с водой высшие оксиды *s*- и *p*-элементов превращаются в основания, амфотерные соединения и кислородные кислоты, формулы которых приведены в табл. 20.4.

Из табл. 20.4 видно, что многие амфолиты и кислоты могут иметь несколько полимерных форм, которые обозначены формулами типа $P_2O_5 \cdot xH_2O$, где *x* — переменная величина, меньшая, чем у мономерной формы, существующей в водном растворе. Так, всем метафосфорным кислотам отвечает $x=0,5$, а различным полифосфорным кислотам соответствуют величины *x*, лежащие в интервале $0,5 < x < 1$. С ростом номера периода происходит относительно медленное ослабление кислотных и нарастание основных свойств. С увеличением номера подгруппы происходит очень быстрое нарастание кислотных и ослабление основных свойств соединений. Окислительные свойства кислот очень близки к свойствам соответствующих им оксидов.

Т а б л и ц а 20.5. Оксиды *p*-элементов со степенью окисления $CO_{max}-2$ и образуемые ими кислоты и амфолиты

Оксиды и амфолиты	Оксиды и слабые кислоты		
	P ₄ O ₆ H ₂ [HPO ₃]	SO ₂ H ₂ SO ₃	— HClO ₃
GeO Ge(OH) ₂	As ₂ O ₃ H ₃ AsO ₃	SeO ₂ H ₂ SeO ₃	— HBrO ₃
SnO. Sn(OH) ₂	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ · <i>x</i> H ₂ O	TeO ₂ H ₂ TeO ₃	I ₂ O ₅ HIO ₃
PbO Pb(OH) ₂	Bi ₂ O ₃ Bi(OH) ₃	PoO ₂ H ₂ PoO ₃	

Низшие оксиды *p*-элементов и их соединения. Низшие оксиды существуют почти у всех *p*-, *d*- и *f*-элементов. В табл. 20.5 приведены только те устойчивые и существующие при обычных условиях оксиды *p*-элементов, у которых степень окисления элементов на две единицы меньше, чем в высших оксидах: $\text{C.O.} = \text{C.O.}_{\text{max}} - 2$ а также амфолиты и кислоты, образующиеся при взаимодействии данных оксидов с водой.

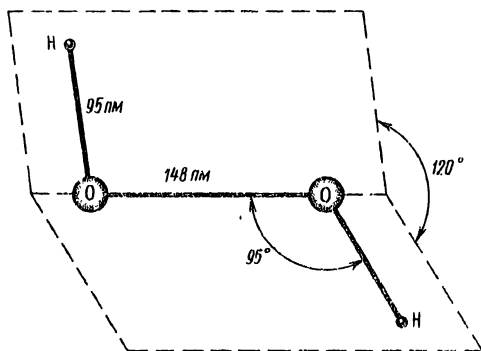


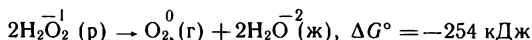
Рис. 20.3. Структура пероксида водорода

Закономерности изменения свойств низших оксидов и соответствующих амфолитов и кислот аналогичны закономерностям, свойственным высшим оксидам и их производным. Основной характер амфолитов в подгруппах возрастает с номером периода, сила кислот уменьшается в том же порядке.

Низшие оксиды чаще всего проявляют свойства восстановителей. Их сила как восстановителей уменьшается по периодам и группам.

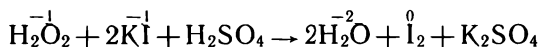
Пероксиды и надпероксиды. Самый известный из пероксидов — пероксид водорода H_2O_2 . Молекула H_2O_2 имеет строение, показанное на рис. 20.3. Энергия связи $\text{O}-\text{O}$ в ней невелика: 214 кДж/моль. Каждый из атомов кислорода имеет две несвязывающие электронные пары.

В чистом виде пероксид водорода — бледно-голубая вязкая жидкость с $t_{\text{кип}} = +152^\circ\text{C}$ и $t_{\text{пл}} = +1^\circ\text{C}$. Близость значений $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{пл}}$ пероксида водорода и воды объясняется тем, что оба эти соединения в жидком состоянии образуют приблизительно одинаковое число водородных связей. Пероксид водорода нестойк. Он разлагается (диспропорционирует) с выделением кислорода:



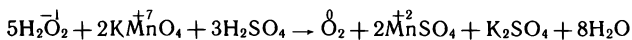
Степень окисления кислорода в H_2O_2 равна -1 . Поэтому пероксид водорода может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства.

Как окислитель, он выступает по отношению к умеренным по силе восстановителям, восстанавливаясь до H_2O или OH^- :



Окислительные свойства H_2O_2 используют широко. Пероксид водорода в виде разбавленных водных растворов применяют как дезинфицирующее средство, для отбеливания тканей и бумаги.

Восстановительные свойства проявляются им в реакциях с сильными окислителями. В таких реакциях H_2O_2 окисляется до O_2 :

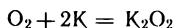


В водных растворах H_2O_2 ведет себя как очень слабая кислота:

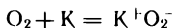


Соли H_2O_2 — пероксиды — бесцветные или окрашенные в желтые и оранжевые тона кристаллические вещества с ионной решеткой, содержащей $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}]^{2-}$ -ионы.

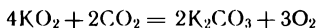
Пероксиды щелочных металлов получают при сжигании этих металлов:



При горении калия одновременно с пероксидом получают и надпероксид, содержащий $[\text{O}=\text{O}]^-$ -ион:



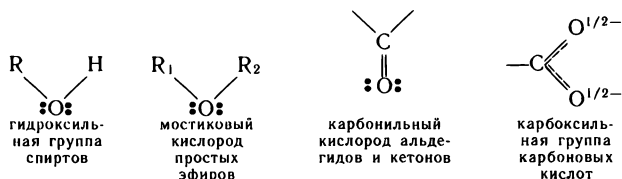
Это соединение, окрашенное в бурые и коричневые тона, используют для регенации воздуха на подводных лодках:



20.2.3. Кислород как донорный атом лигандов

Атом кислорода О-донорных лигандов имеет меньший отрицательный эффективный заряд, чем фторид-ион F^- и, как правило, две неподеленные электронные пары. Известно большое число неорганических О-донорных лигандов. Примерами могут служить H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Лиганды-оксоанионы CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} могут координироваться катионами и как монодентатные, т. е. одним атомом О, и как бидентатные, т. е. двумя атомами О.

Особое место среди О-донорных лигандов занимает вода. Образуемые ею аквакомплексы являются тем «стандартом», с которым сравнивается прочность всех комплексных соединений в водных растворах. Свойства донорного атома присущи также кислороду некоторых групп органических соединений, например:



Число полидентатных органических О-донорных лигандов чрезвычайно велико. К О-донорным лигандам относятся анионы

многих карбоновых кислот (оксалат-, тартрат-, цитрат-ионы), аминокислоты, макроциклические эфиры, углеводы (сахара), имеющие большое число гидроксогрупп, белки, нуклеиновые кислоты. Многие из таких длинных цепочечных лигандов, как белки и нуклеиновые кислоты, могут взаимодействовать с несколькими катионами одновременно, образуя многоядерные комплексы. Образование хелатных циклов придает комплексам с полидентатными О-донорными лигандами большую прочность (см. табл. 16.7).

20.3. Значение кислорода в природе и сельском хозяйстве

20.3.1. Свойства и роль химических связей кислорода в биомолекулах

Кислород входит в число четырех важнейших биогенных элементов (С, Н, N, О). В сухой биомассе растений содержится в среднем 45% кислорода против 1,5% азота. Это различие свидетельствует о том, что роль кислорода в биохимии растений отличается от роли азота. Помимо функциональной активности и структурообразующей способности, кислород окисляет углеводы и липиды и обеспечивает растворимость биомолекул в воде.

Отличия ролей кислорода и азота в клетке в конечном счете определяются тем, что атом О имеет на своей валентной *p*-оболочке на один электрон больше, чем атом N. Поэтому кислород образует чаще всего две одинарные, одну двойную, реже — полуторные связи. Ниже приведены средние энергии связей биогенных элементов в характерных для биомолекул функциональных группах:

Связь	O—H	O—C	O=C	O=C
<i>E</i> , кДж/моль	463	352	535	724
Связь	N—H	N—C	N=C	N=C
<i>E</i> , кДж/моль	391	292	470	615
Связь	C—H	C—C	C=C	C=C
<i>E</i> , кДж/моль	413	348	487	607

Наибольшей прочностью отличаются связи кислорода с водородом и углеродом. Энергии этих связей кислорода равны или превышают энергии аналогичных связей азота и углерода.

В биомолекулах кислород образует функциональные группы, в которых он проявляет sp^3 - или sp^2 -гибридизацию (табл. 20.6). В этих группах кислород всегда имеет значительные отрицательные эффективные заряды и две неподеленные электронные пары. Большая электроотрицательность и неподеленные пары придают атомам кислорода способность образовывать водородную связь и связь со свободным протоном, аналогичную третьей связи атома кислорода в катионе оксония H_3O^+ .

Кислороду биомолекул присущи следующие свойства:

1) водород связи O—H легко замещается с образованием связей O—C, O=C, O=C, что приводит к синтезу многих биомолекул. Например, в качестве звена или мостика, связывающего

Т а б л и ц а 20.6. Функциональные кислородсодержащие группы биомолекул

sp^3	sp^3 sp^2	sp^2	sp^3	sp^3 sp^2
гидроксильная группа спиртов и углеводов	карбоксильная группа кислот с атомом Н и без него	карбонильная группа альдегидов, кетонов, углеводов	мостиковые атомы кислорода простых эфиров, углеводов, сложных эфиров, липидов	

части молекулярных цепей, кислород присутствует в углеводах и липидах, которые имеют или структурообразующие, или энергозапасующие функции;

2) карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{COO}^-$ легко отщепляются с образованием молекулы CO_2 , в которой связи $\text{C}=\text{O}$ еще прочнее, чем в карбонильной группе, их энергии составляют 803 кДж/моль. Это отщепление есть та конечная реакция декарбоксилирования, которой заканчивается многоступенчатый процесс окисления углеводов и липидов;

3) наличие у кислорода двух неподеленных электронных пар придает ему способность к образованию водородных связей с молекулами воды, создает значительные электрические дипольные моменты функциональных групп. Другими словами, кислородсодержащие функциональные группы сильно гидратируются. Энергия гидратации этих функциональных групп превышает энергию их водородных связей с водой на 10...15 кДж/моль. Это придает биомолекулам хорошую растворимость в воде, т. е. свойство, обеспечивающее способность биомолекул вступать в биохимические реакции в растворах;

4) так же, как группы $-\text{NH}_2$ и $=\text{NH}$, все кислородсодержащие группы способны присоединять протон с образованием короткоживущих $-\text{OH}_2^+$ и $=\text{OH}^+$ -групп, аналогичных оксониям H_3O^+ . Эти короткоживущие катионы, как и водородные связи с водой, играют важные роли в механизмах биохимических реакций;

5) полидентатные лиганды, содержащие группы $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}^-$ и $-\text{C}(\text{O})_2\text{O}-$, являются активными

О-донорными лигандами, способными вступать в реакции координации с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} и многими двухзарядными катионами переходных металлов.

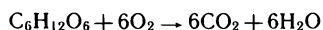
20.3.2. Ресурсы и круговорот кислорода в природе

Содержание кислорода в литосфере, гидросфере и атмосфере чрезвычайно велико (табл. 20.7). Основная масса кислорода сосредоточена в литосфере в виде силикатов, алюмосиликатов и оксидов, но литосфера практически не участвует в быстром круговороте кислорода, который захватывает биосферу, атмосферу и гидросферу.

Основные химические реакции обмена кислорода — это реакции фотосинтеза и дыхания. В реакции фотосинтеза



половина кислорода из атмосферного углекислого газа переходит в биомассу, а половина — во вновь образующуюся воду. Кислород же воды, помеченной звездочкой и взаимодействующей с CO_2 , полностью переходит в O_2 атмосферы. Таким образом, реакция фотосинтеза обеспечивает интенсивный перенос кислорода из гидросферы в атмосферу и из атмосферы в биосферу. Обратные фотосинтезу реакции дыхания, окислительной деструкции отмерших организмов и горения перемешивают кислород биосферы и атмосферы и переносят этот перемешанный кислород в атмосферу и гидросферу:



Интенсивность круговорота кислорода велика по отношению к его содержанию в биосфере. Полный обмен кислорода биомассы Земли происходит ориентировочно за 20...30 лет. Но по отношению к атмосфере интенсивность этого обмена невелика, так как содержание кислорода в ней на три порядка выше, чем в биосфере.

Часть кислорода, связанного сначала в CO_2 , а затем в CaCO_3 раковин моллюсков, захоранивается во вновь образующихся карбонатах литосферы. Этот кислород возвращается в атмосферу также в виде CO_2 в результате термического разложения карбонатов:



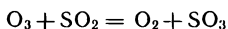
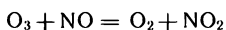
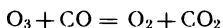
Эта реакция происходит в зонах вулканической деятельности и очень медленно обновляет углекислый газ атмосферы.

Т а б л и ц а 20.7. Земные ресурсы кислорода

Среда	Основные химические формы	Масса, т
Литосфера	Силикаты, алюмосиликаты, оксиды	10^{19}
Гидросфера	Вода H_2O	$1,5 \cdot 10^{18}$
Атмосфера	Молекулярный кислород O_2	$1,2 \cdot 10^{15}$
Биосфера	Вода, белки, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды	10^{12}

Эти аспекты присущи в первую очередь атмосфере как глобальному резервуару, из которого черпают кислород для дыхания почти все живые организмы. Главный аспект — загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности. Второй аспект — угроза нормальному содержанию озона на границе тропосферы и стратосферы.

Электро-и тепловая энергетика в значительной степени основана на сжигании каменного угля, нефти и т. п. в атмосферном кислороде. Это до настоящего времени не уменьшало содержания кислорода в воздухе, так как масштаб круговорота кислорода и его атмосферные ресурсы слишком велики. Действительно, даже полное сжигание каменного угля и всех других каустобиолитов может изменить содержание кислорода в атмосфере не более чем на сотые доли процента. Однако есть опасности другого рода. Массовое уничтожение лесов и опустынивание уменьшают поступление кислорода в атмосферу из-за гибели наземной биомассы. Одновременно сильно возрастает техногенная загрязненность атмосферы. Выбросы углеводородов, CO, SO₂, NO и аэрозолей вовлекают атмосферный кислород в реакции и вызывают образование устойчивых смогов вблизи промышленных и городских центров. Атмосфера становится средой, переносящей загрязнение, а уменьшение наземной растительности замедляет естественные процессы очищения воздуха. Кроме того, озоновый слой, играющий роль атмосферного щита, спасающего земную поверхность от губительного ультрафиолетового излучения, подвергается химическим антропогенным воздействиям, причем в несравнимо большей степени, чем молекулярный кислород. Тонкому озоновому слою, лежащему на высоте 18...35 км, угрожают многие химические вещества, попадающие в атмосферу в результате промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека. Атмосферный озон взаимодействует с основными газообразными загрязнителями, попадающими с вертикальными потоками тропосферы к нижней границе озонового слоя:



Кроме того, озон реагирует с разнообразными продуктами фотолиза хлор- и фторсодержащих углеводородов (фреонов) и самими углеводородами. Результатом этих процессов являются заметные колебания концентраций O₃ с тенденцией к опасному снижению.

20.4. Сера

Элементное состояние. Сера образует молекулы с четным числом атомов: S₂, S₄, S₆, S₈. При обычных условиях устойчива молекула S₈, имеющая структуру короны (рис. 20.4). Из таких

молекул, связанных силами Ван-дер-Ваальса, построены две аллотропные кристаллические модификации серы: ромбическая лимонно-желтая α -форма и моноклинная медово-желтая β -форма. В обычных условиях устойчива ромбическая модификация. При 95°C ромбическая сера переходит в моноклинную, а эта форма при 119°C плавится. Около 160°C кольца молекул S_8 разрываются, образуя бесконечные спирали S_∞ ,

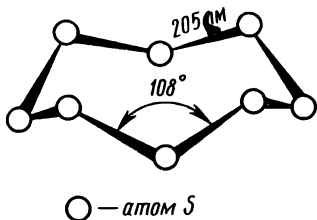


Рис. 20.4. Структура молекулы S_8

и подвижная желтая жидкость превращается в темно-коричневую смолообразную массу. Это так называемая пластическая сера. Дальнейшее нагревание приводит к разрыву и укорачиванию спиральных молекул серы и вязкость жидкой серы уменьшается. При 445°C сера кипит, и ее пары содержат около 60% молекул S_8 , 35% — молекул S_6 , 4% — S_4 и 2% — S_2 . Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду более крупных молекул и при 900°C остаются только молекулы S_2 , аналогичные молекулам O_2 . Энергия двойной связи в молекуле S_2 составляет 426 кДж/моль. Энергия одинарной σ -связи в молекулах S_8 , S_6 и S_4 равна ~ 213 кДж/моль. Энергии же связей серы с электроотрицательными элементами и водородом, а также многими металлами заметно выше. Это, а также способность серы довольно легко изменять степень окисления и состав своих молекул делает серу химически очень активным элементом. При обычных температурах сера быстро реагирует с фтором и медленно со многими металлами. В кислороде она горит ярким голубым пламенем. Взаимодействие серы с хлором, бромом, большинством металлов происходит при нагревании. Сера не реагирует только с азотом, иодом и благородными металлами.

Бинарные соединения. Наиболее устойчивы бинарные соединения серы с элементами второго и третьего периодов (табл. 20.8).

Все они, кроме нитрида серы, могут быть получены путем синтеза из простых веществ. Нитрид серы N_4S_4 взрывоопасен,

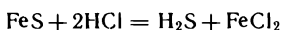
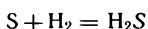
Таблица 20.8. Бинарные соединения серы и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

Li_2S (к)	BeS (к)	B_2S_3 (к)	CS_2 (ж)	N_4S_4 (к)	SO_3 (к)	H_2S (г) —33,8
—439,1	—232,9	—238	+64,4	$> +400$	—368,4	SF_6 (г) —1117
Na_2S (к)	MgS (к)	Al_2S_3 (к)	SiS_2 (к)	P_4S_{10} (к)	S_8 (г)	SCl_4 (ж) > 0
—354,8	—340,6	—492,6	—309,9	—334	—49,7	
Солеобразные сульфиды			Ковалентные, преимущественно молекулярные, соединения серы			

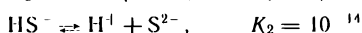
SCl_4 существует только при $t < 0^\circ\text{C}$. Соединения серы с электроположительными металлами солеобразны, соединения с большинством p -элементов — ковалентные молекулы; только сульфид кремния полимерен.

Сульфиды водорода. Молекула сероводорода H_2S является лишь дальним аналогом молекулы H_2O . В отличие от H_2O , где орбитали атома кислорода имеют sp^3 -гибридизацию и валентный угол HON близок к тетраэдрическому, в молекуле сероводорода валентный угол HSH близок к прямому (92°) (см. рис. 11.7). Валентные электроны атома серы гибридизации практически не подвергаются. H_2S — бесцветное газообразное вещество с характерным запахом. В жидком и твердом состояниях оно, в отличие от воды, не образует межмолекулярных водородных связей и потому его температуры кипения (-60°C) и плавления (-86°C) довольно низки.

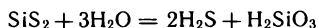
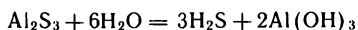
Сероводород получают синтезом из простых веществ и вытеснением сероводорода кислотами из сульфидов:



Сероводород хорошо растворим в воде (2,4 л газообразного H_2S в 1 л H_2O). В водных растворах H_2S является слабой двухосновной кислотой:



Соли сероводородной кислоты, сульфиды, разнообразны по свойствам и образуют несколько групп соединений. Солеобразные, бесцветные, растворимые в воде сульфиды (M_2S , MS) и гидросульфиды (MHS , $\text{M}(\text{HS})_2$) образуют щелочные и щелочно-земельные металлы. Двухзамещенные сульфиды этих металлов в водных растворах подвергаются сильному гидролизу, причем степень гидролиза по первой ступени обычно превышает 50%. Реакции гидролиза сульфидов аммония, бериллия, а также бора, алюминия и некоторых других p -элементов протекают практически до конца:



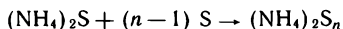
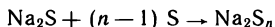
Сероводород — сильный восстановитель. В водных растворах он и его соли медленно окисляются кислородом воздуха до элементной серы, в воздухе он горит с образованием SO_2 .

Прочностью связей S—S объясняется существование полисульфидов водорода — сульфанов H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 и т. п., а также их солей — полисульфидов. Структурной особенностью этих соединений являются зигзагообразные цепи. Степень окисления серы в полисульфанах и полисульфидах тем ближе к нулю, чем больше число атомов серы в цепи.

Сульфаны — желтые, вязкие, маслообразные жидкости с рез-

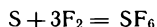
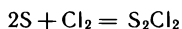
ким запахом, растворимые в водных растворах щелочей с образованием полисульфидов щелочных металлов. В воде они проявляют свойства более сильных кислот, чем H_2S ($K_1 \approx 10^{-4}$). Полисульфиды поэтому гидролизуются в меньшей мере, чем сульфиды.

Полисульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов синтезируют сплавлением их сульфидов с серой, полисульфиды аммония — растворением серы в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, насыщенном NH_3 :



Полисульфиды щелочных металлов, аммония, кальция и бария используются как пестициды с широким диапазоном действия.

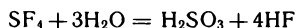
Галогениды серы. Галогениды серы, в которых сера проявляет степень окисления +1, +2, +4, +6, разнообразны по строению, физическим и химическим свойствам. Многие галогениды серы получают синтезом из простых веществ, например:



Дитиодигалогениды S_2F_2 и тиодигалогениды SF_2 — газообразные (S_2F_2 , SF_2) или жидкие химически активные вещества. Дитиодигалогениды по структуре аналогичны H_2S_2 , тиодигалогениды — H_2S . Наибольшей устойчивостью обладают фториды, наименьшей — иодиды. SCl_2 , S_2Br_2 , S_2I_2 с повышением температуры легко разлагаются. S_2Cl_2 и SCl_2 используются при получении серосодержащих инсектицидов.

Молекулы тетрагалогенидов серы SF_4 и SCl_4 по геометрическому строению представляют собой тригональные бипирамиды, у которых в экваториальной плоскости есть одна несвязывающая электронная пара. SF_4 — активный фторирующий агент.

Все галогениды серы со степенями окисления +1, +2 и +4 легко гидролизуются:



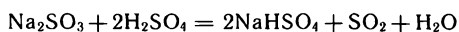
Газообразный гексафторид серы SF_6 , имеющий строение правильного октаэдра, напротив, является чрезвычайно инертным химическим веществом.

Оксиды и кислородные кислоты серы. Большое практическое значение имеют оксиды SO_2 и SO_3 .

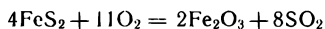
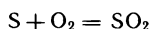
Оксид серы (IV) SO_2 (диоксид серы, сернистый газ) имеет озоноподобную структуру с sp^2 -гибридизацией орбиталей атома серы.

Сернистый газ обладает характерным острым и удушливым запахом жженой серы, бесцветен, $t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$.

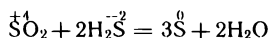
В лабораторных условиях SO_2 получают действием кислот на сульфиты:



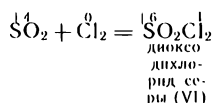
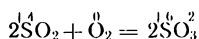
В промышленности SO_2 является полупродуктом при получении серной кислоты. Его получают сжиганием серы или обжигом пирита FeS_2 :



Диоксид серы SO_2 — химически очень активное вещество, что связано с промежуточной для серы степенью окисления $+4$ и наличием в молекуле несвязывающей донорно-активной электронной пары. SO_2 проявляет свойства и окислителя, и восстановителя. В качестве окислителя он, например, окисляет сероводород:



При окислении SO_2 степень окисления серы увеличивается до $+6$:



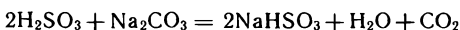
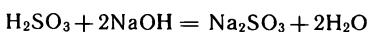
Диоксид серы SO_2 хорошо растворим в воде: 36 объемов газообразного SO_2 в одном объеме воды при 20°C . С водой SO_2 образует, подобно CO_2 , два соединения — сернистую кислоту H_2SO_3 и гидрат $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не являющийся кислотой. Первая константа диссоциации сернистой кислоты является кажущейся:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

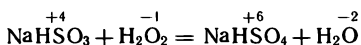
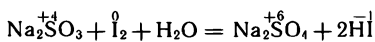
Вторая ступень диссоциации имеет малую константу: $K_2 = 10^{-7}$.

Сернистый газ используют в качестве пестицида широкого диапазона, дезинфицирующего средства, консерванта, антиоксиданта и отбеливающего реактива.

Сернистая кислота H_2SO_3 образует два ряда солей: средние двухзамещенные сульфиты и однозамещенные гидросульфиты. Их получают нейтрализацией водных растворов SO_2 щелочами или карбонатами:



Хорошо растворимые в воде сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов и аммония — сильные восстановители:

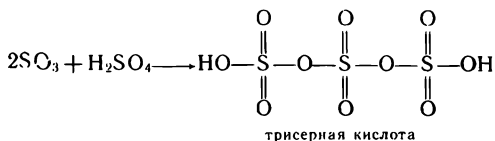
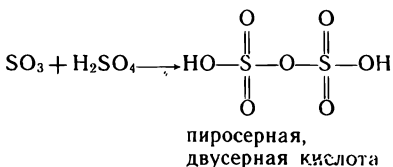


Гидросульфит натрия NaHSO_3 используется как консервант кормов, ягод, овощей.

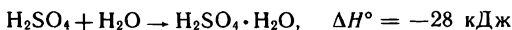
Оксид серы (VI) SO_3 (триоксид серы) — жидкость с $t_{\text{кип}} = +45^\circ\text{C}$. Молекулы SO_3 существуют только в парах этого вещества. Жидкий SO_3 представляет собой тример S_3O_9 , склонный к полимеризации. При $+17^\circ\text{C}$ образуется стеклообразная форма. Кроме нее существуют три кристаллические модификации, образуемые зигзагообразными цепями $(\text{SO}_3)_n$.

Мономерная молекула SO_3 имеет форму трехлучевой звезды. Орбитали атома серы в ней находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Тримерная и полимерная формы содержат в качестве структурной единицы тетраэдрическую группу SO_4 , в которой атом серы имеет sp^3 -гибридизацию. Эта структурная единица аналогична кремнекислородной и фосфатной тетраэдрическим группам.

SO_3 — сильный окислитель. При нагревании он окисляет фосфор, углерод, органические вещества. Обычно употребляемая форма SO_3 — это раствор SO_3 в чистой серной кислоте H_2SO_4 , так называемый о л е у м, представляющий собой жидкую, маслообразную, бесцветную смесь полисерных кислот, которые аналогичны полифосфорным кислотам:

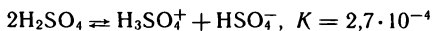


Триоксид SO_3 и полисерные кислоты энергично взаимодействуют с водой с образованием серной кислоты и ее гидратов:



Эти реакции сопровождаются большими тепловыми эффектами и потому работа с SO_3 , олеумом и концентрированной серной кислотой требует большой осторожности.

Серная кислота H_2SO_4 . Безводная серная кислота представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость с высокой плотностью ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления $+16^\circ\text{C}$. Она подвергается автоионизации:

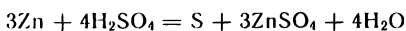
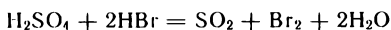
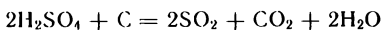


Обычно используют не безводную, а концентрированную серную кислоту и олеум. Концентрированная H_2SO_4 , применяемая в промышленности и лабораторной практике, содержит 5...7,5% H_2O . Реактивная серная кислота содержит $\sim 95\%$ H_2SO_4 , выпускаемая для технических нужд — 92,5%. Безводная H_2SO_4 имеет название «моногидрит» и отвечает составу $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В водных растворах серной кислоты первый катион водорода отщепляется по механизму сильных электролитов, второй — по механизму слабых электролитов, но и вторая ступень диссоциации серной кислоты имеет довольно большую константу диссоциации:

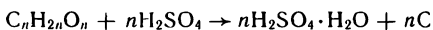
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем и водоотнимающим агентом. Действуя как окислитель, H_2SO_4 чаще всего восстанавливается до SO_2 , и только сильными восстановителями — до элементарной серы:



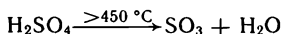
Окисляющая способность H_2SO_4 широко используется для окисления органических веществ.

Водоотнимающая способность H_2SO_4 обусловлена образованием ряда прочных гидратов серной кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Из них особенно прочным является $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Способность серной кислоты отнимать воду настолько сильна, что ею вода извлекается из аквакомплексов многих катионов а также из кислот, спиртов, углеводов и других соединений, не содержащих воду, но способных превращаться с выделением воды. Например, при взаимодействии с концентрированной серной кислотой обугливаются сахар, целлюлоза, крахмал:



Способность серной кислоты к дегидратации проявляется и по отношению ко всем тканям животных и растительных организмов. Ожоги, причиненные серной кислотой, вызываются прежде всего ее дегидратирующим действием.

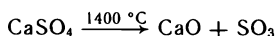
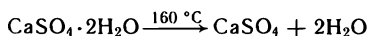
Гидраты серной кислоты отдают воду с большим трудом. Сама серная кислота диссоциирует с отщеплением воды только при температуре выше 45°C :



Средние соли серной кислоты — сульфаты образуются всеми металлами. Большинство сульфатов хорошо растворимо в воде. Многие из них образуют кристаллогидраты и являются наиболее распространенными и употребляемыми соединениями этих металлов. Таковы сульфаты Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} — так называемые купоросы: медный $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, железный $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, цинковый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, никелевый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Большое значение имеют также хорошо растворимые в воде сульфаты щелочных металлов, прежде всего Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Плохо растворимы лишь сульфаты кальция, стронция, бария, свинца и серебра.

Помимо простых, известны двойные сульфаты, например находящие широкое и разнообразное применение квасцы $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M^+ — Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; M^{3+} — Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}).

Сильное нагревание и прокаливание сульфатов приводит сначала к потере ими кристаллизационной воды, а затем к их разложению с выделением SO_3 :



Гидросульфатов известно только два. Это NaHSO_4 и KHSO_4 , которые так же, как и соответствующие им средние сульфаты, хорошо растворимы в воде.

20.5. Значение серы в природе и сельском хозяйстве

20.5.1. Роль серы в биомолекулах

Среднее содержание серы в сухой массе растений (0,05 %) немногим меньше содержания фосфора (0,07 %). Таким образом, сера — один из важных биогенных элементов. Однако биохимическое значение серы изучено меньше, чем фосфора.

Дисульфидные мостиковые связи —S—S— создают третичную структуру белков. Третичная структура — это функционально необходимое взаимное расположение в пространстве элементов вторичной структуры белков — спиралей и слоев, образованных полипептидными цепями. Дисульфидные мостики образуются из сульфгидрильных групп —S—H серосодержащей аминокислоты — цистеина.

Очень важной является группа серосодержащих белков, которые называют ферредоксинами или железосеропroteинами. Эти белки участвуют в широком круге биохимических процессов, включая перенос электронов при фотосинтезе, а также фиксацию азота при участии важнейшего фермента этого процесса — нитрогеназы. Атом серы проявляет донорные свойства и образует прочные связи с атомами d -металлов. В ферредоксинах и нитрогеназе важнейшая роль переносчи-

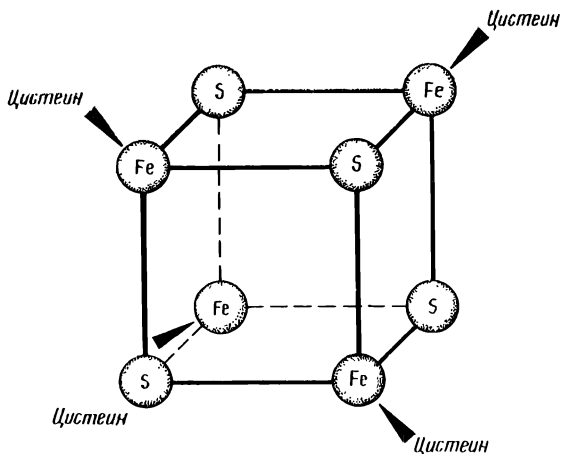


Рис. 20.5. Схема кластера Fe_4S_4 ферредоксина

ков электронов принадлежит сульфидам железа и молибдена. Эти сложные сульфиды имеют в качестве структурной единицы тетраэдрические кластеры, изображенные на рис. 20.5. Каждый атом железа связан с тремя атомами серы и одной молекулой аминокислоты цистеина. Четыре молекулы цистеина вместе с кластером Fe_4S_4 входят в белок ферредоксин.

Способность железа легко переходить из степени окисления $+3$ в степень $+2$, а серы менять свою степень окисления от -2 до -1 и создает свойство подобных комплексов участвовать в переносе электронов.

20.5.2. Применение соединений серы в сельском хозяйстве

Для устранения избыточной щелочности солонцовых и солонцеватых почв проводят гипсование — внесение гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. гл. 16).

Катионы предпочтительно вносить в почву в виде сульфатов, потому что сера — биогенный элемент, который может быть использован растением. Так, в мировом производстве азотных удобрений сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ составляет около 25 %. Меньше производят сульфата калия K_2SO_4 . Многие микроудобрения, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, вносят в почву в виде сульфатных добавок к фосфорным или азотным макроудобрениям.

Сульфаты меди и железа, медный и железный купоросы — ценные неорганические ядохимикаты, являющиеся средствами борьбы с насекомыми и возбудителями грибковых заболеваний. Бордоская жидкость и парижская зелень — производные CuSO_4 . Так называемый серный цвет — коллоиднодисперсную серу — также часто используют как инсектицид и фунгицид. В тех же

целях осуществляют окуривание складов SO_2 , убивающим болезнетворные микроорганизмы и насекомых.

Однако важнейшим для сельского хозяйства серосодержащим соединением является все же серная кислота, которая в огромных количествах расходуется для производства фосфорных удобрений.

20.5.3. Круговорот и экологические аспекты химии серы

Сера относится к числу элементов с довольно интенсивным естественным круговоротом. Это объясняется значительной растворимостью сульфатов, их способностью уходить с атмосферными осадками и грунтовыми водами в океан и возвращаться на сушу в виде аэрозолей. Аэрозоли образуются во время штормов из морской пены и переносятся на расстояния в тысячи километров ветрами. Заметный вклад в круговорот серы вносят вулканы, выделяющие SO_2 . Очень значительно поступление сероводорода, выделяемого серовосстанавливающими бактериями суши и морей. Эти бактерии восстанавливают сульфаты и выбрасывают в атмосферу $\sim 10^8$ т серы в год.

Естественный круговорот серы сильно деформирован промышленной деятельностью человека. Антропогенные выборосы оксидов серы в атмосферу превышают 200 млн. т в год, что превосходит мировое производство H_2SO_4 . Главным загрязнителем атмосферы являются тепловые электростанции, сжигающие топливо со значительными примесями серы, а не сернокислотные заводы.

Атмосферные потоки переносят диоксид серы на расстояния в тысячи километров, SO_2 окисляется кислородом воздуха до SO_3 и образует с водой серную кислоту. В результате вдали от зон промышленного развития могут выпадать кислотные дожди с $\text{pH} \approx 3,5 \dots 4,5$, приводящие к сильному закислению почв.

Но сернистый газ опасен не только закислением почв. Он сам является чрезвычайно токсичным агентом, так как в световую фазу фотосинтеза конкурирует с CO_2 . Предельно допустимое содержание SO_2 в воздухе составляет $10^{-5} \%$ (по объему). Растения гибнут, если содержание этого газа составляет в воздухе $10^{-4} \%$ (по объему).

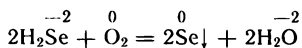
20.6. Селен и теллур

Селен образует три аллотропных модификации. Серый и черный селен состоят из спиральных цепей Se_∞ и обладают полупроводниковыми свойствами. Красный селен, структура которого, как и у серы, построена из колец Se_8 , — диэлектрик. Теллур известен в темно-коричневой аморфной и в полупроводниковой форме, имеющей серебристо-белый блеск.

Подобно сере, селен и теллур взаимодействуют с галогенами,

кислородом, большинством металлов. Некоторые из этих реакций происходят при нагревании. Продукты этих реакций — галогениды, оксиды, селениды и теллуриды — во многом аналогичны соответствующим соединениям серы.

Селен взаимодействует с H_2 с образованием селеноводорода H_2Se . Синтез H_2Te из простых веществ невозможен, так как теллуrowодород термодинамически неустойчив. В водных растворах H_2Se и H_2Te являются двухосновными кислотами, превосходящими по силе H_2S . В водных растворах H_2Se и H_2Te быстро окисляются кислородом воздуха:

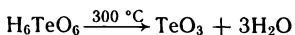
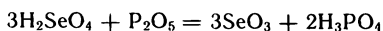


Соли H_2Se — средние селениды и кислые гидроселениды, соли H_2Te — средние теллуриды. Средние селениды и теллуриды многих металлов легко получают синтезом из простых веществ.

Галогениды селена и теллура (SeF_6 , SeF_4 , $SeCl_2$, $SeBr_2$, TeF_6 , TeF_4 , $TeCl_2$, $TeBr_2$) могут быть получены прямыми синтезами. Их структуры аналогичны структурам соответствующих соединений серы, химические свойства заметно отличаются, но в целом подобны свойствам соединений серы.

При нагревании селен и теллур образуют с кислородом кристаллические диоксиды SeO_2 и TeO_2 . При растворении в воде диоксидов селена и теллура образуются селенистая H_2SeO_3 и теллуристая H_2TeO_3 кислоты, которые являются более слабыми, чем сернистая. Их соли — селениты и теллуриты — получают растворением SeO_2 и TeO_2 в растворах щелочей. H_2SeO_3 и H_2TeO_3 — довольно сильные окислители.

Бесцветные кристаллические триоксиды SeO_3 и TeO_3 получают не окислением SeO_2 и TeO_2 , а обезвоживанием селеновой кислоты H_2SeO_4 и нагреванием теллуrowой кислоты H_6TeO_6 соответственно:



SeO_3 энергично поглощает воду, превращаясь в H_2SeO_4 , TeO_3 взаимодействует с водой слабо. H_2SeO_4 и H_6TeO_6 — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Селеновая кислота является сильной, теллуrowая — слабой. Обе кислоты — сильные окислители. Соли селеновой кислоты — селенаты — подобны сульфатам.

Все соединения селена и теллура сильно ядовиты. Ничтожное содержание селена ($10^{-7} \%$) необходимо для нормального метаболизма клеток. Конкретные функции селена в клетке еще не выявлены, хотя уже известно, что он входит в ряд ферментов. О биологической активности теллура сведений нет.

1. Что делает возможным существование жизни в такой химически агрессивной среде, как кислородсодержащая атмосфера?

2. В чем состоит опасность выделения тепловыми электростанциями и промышленными предприятиями оксида серы (IV)? Ограничивается ли эта опасность кислотностью атмосферных осадков? Чем опасна эта кислотность? На каких почвах эта опасность больше?

3. В некоторых странах серную кислоту используют в качестве десиканта ботвы при механизированной уборке картофеля. Какие свойства серной кислоты при этом используют? Почему масштабы применения серной кислоты как десиканта уменьшаются?

4. Для консервирования кормов используют гидросульфит натрия, который получают насыщением раствора гидроксида натрия или карбоната натрия оксидом серы (IV). Напишите уравнения соответствующих реакций. Вычислите pH раствора гидросульфита натрия, содержащего 0,01 моль/л соли.

5. Для борьбы с растительными клещами применяют полисульфид кальция. Составьте уравнение реакции разложения CaS_n под действием влаги и углекислого газа.

Глава 21

Элементы VIIA-подгруппы: фтор, хлор, бром, иод, астат

Фтор, хлор и иод относятся к жизненно важным элементам. Однако использование галогенов и их соединений в сельскохозяйственном производстве невелико по сравнению с промышленностью.

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Электронное строение атомов галогенов и закономерности изменения свойств галогенов в подгруппе.

Природа образуемых галогенами химических связей. Степени окисления галогенов в соединениях. Причины отсутствия в природе ковалентных соединений галогенов.

Особенности связей, термодинамики и строения ковалентных соединений фтора. Систематика ковалентных соединений фтора. Фтороводород, фтороводородная (плавиковая) кислота.

Особенности связей, термодинамики и строения ковалентных соединений хлора в сравнении с соединениями фтора. Хлороводород, хлороводородная (соляная) кислота. Соединения с положительными степенями окисления хлора, их химические свойства.

Особенности хлора как биогенного элемента. Роль хлора в клетке, его круговорот в природе, применение его соединений в сельском хозяйстве. Фтор как биологически необходимый элемент и как элемент-загрязнитель окружающей среды.

21.1. Общие свойства элементов VIIA-подгруппы

В подгруппу галогенов входят фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и аstat At. Фтор и хлор — распространенные элементы земной коры, бром и иод — редкие элементы (табл. 21.1). Астат — радиоактивный элемент, практически полностью отсутствующий в природе.

Фтор — рассеянный элемент. Месторождения его минералов

Таблица 21.1. Распространенность и типы природных соединений галогенов

	F	Cl	Br	I
Кларк	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Основные соединения земной коры и гидросферы	Флюорит CaF_2 , фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	NaCl морской воды, галит NaCl , сильвин KCl , сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaBr , NaI — бромиды и иодиды морской воды, буровых вод, соляных озер, подземных рассолов	
Основные типы биологически важных соединений	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$ — основа эмали зубов	Хлорид-ион — компонент внутри- и межклеточных растворов	Биологическая функция неизвестна	Иод — компонент некоторых гормонов

флюорита CaF_2 и криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ редки. Основная же масса находится в фосфоритах, где он в виде фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ сопровождает фосфор, который также является рассеянным элементом. Хлор, напротив, образует многочисленные месторождения галита (каменной соли) NaCl , сильвина KCl , сильвинита $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и других минералов — хлоридов. Огромные массы хлоридов и сопутствующих им бромидов и иодидов сосредоточены в морской воде, соляных озерах, буровых водах и подземных рассолах. Бром и иод добывают в основном из буровых вод. Масса астатата, содержащаяся в земной коре, исчисляется десятками миллиграммов.

Свойства галогенов при увеличении порядкового номера элемента в группе изменяются очень плавно и монотонно (табл. 21.2).

С уменьшением электроотрицательности и увеличением радиуса атомов нарастание металличности элементов происходит в незаметной степени. Все галогены — типичные неметаллы.

В соединениях галогены проявляют большое разнообразие свойств связей. Являясь самыми электроотрицательными элементами периодов, галогены имеют наибольшее родство к электрону. Присоединяя электрон, они приобретают устойчивую электронную конфигурацию благородных газов. Поэтому в соединениях с электроположительными металлами они существуют в форме однозарядных анионов Γ^- (Γ — галоген), образующих с катионами ионные решетки солей. С электроотрицательными элементами галогены образуют одинарные ковалентные σ -связи, прочность которых зависит от природы элемента-партнера.

Окислительная способность галогенов плавно уменьшается от фтора к иоду, у которого она уже довольно слаба. Степень окисления —1 является самой устойчивой у всех галогенов.

Т а б л и ц а 21.2. Характеристики свойств галогенов

Свойства	F	Cl	Br	I
Внутренние электронные осто- вы	[He]	[Ne]	[Ar] 3d ¹⁰	[Kr] 4d ¹⁰
Валентные подуровни	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ⁵	4s ² 4p ⁵	5s ² 5p ⁵
Вакантные подуровни	—	3d, 4s	4d, 5s	4f, 6s
Сродства к электрону, кДж/моль	—327,9	—348,8	—324,6	—295,3
Электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5
Степени окисления	<u>—1</u>	<u>—1</u> , +1, +3, +4, +5, +6, +7	<u>—1</u> , +1, +3, +5, +7	<u>—1</u> , +1, +3, +5, +7
Основные типы гибридизации	—	sp ³ , sp ³ d, sp ³ d ²		
Положение в молекулярных структурах	Одноатом- ный или мостиковый лиганд	Одноатомный или мостиковый лиганд. Центральный атом в соединениях с фтором и кислородом		
Ковалентный радиус, пм	71	99	114	133
Ионный радиус аниона Г [—] , пм	119	167	182	206
ΔG гидратации анионов Г [—] , кДж/моль	—448	—331	—301	—268
Плотность, г/см ³	1,51 для F ₂ (ж)	1,57 для Cl ₂ (ж)	3,1 для Br ₂ (ж)	4,93 для I ₂ (к)
Температура плавления, °С	—220	—101	—7	+114
Температура кипения, °С	—188	—34	+60	+184

Хлор, бром и йод могут образовывать малоустойчивые геометрически разнообразные ковалентные соединения с фтором и кислородом, в которых они проявляют степени окисления +1, +3, +4, +5, +6 и +7 и играют роли центральных атомов. Устойчивость соединений с высшими степенями окисления больше всего у иода и меньше у брома.

Фторид-, хлорид-, бромид- и иодид-ионы могут входить в состав комплексных соединений в качестве одноатомных монодентатных лигандов.

Природные неорганические соединения галогенов очень немногочисленны. Это следствие конкуренции галогенов с кислородом, распространенность которого в земной коре в 600 раз превышает суммарную распространенность галогенов.

Ниже приведены средние энергии одинарных σ-связей фтора, хлора и кислорода:

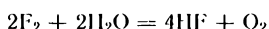
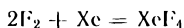
Элемент	H	C	N	O	Al	Si	P	S
E _{э—F} , кДж/моль	563	441	272	192	599	541	490	327
E _{э—Cl} , кДж/моль	432	328	200	205	426	360	320	276
E _{э—O} , кДж/моль	463	352	201	139	511	368	415	387

Самыми прочными у фтора являются σ -связи Al—F , H—F , Si—F , P—F , но в природных условиях HF поглощается карбонатами, а SiF_4 — гидролизуется. Поэтому фтор встречается лишь в составе $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторапатит), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криолит) и CaF_2 (флюорит). Хлор же, бром и иод из-за малых энергий своих связей в природе существуют лишь в виде солей и гидратированных ионов.

21.2. Фтор

Молекулярный фтор. При обычных условиях F_2 — бледно-желтый, очень ядовитый газ с резким запахом. Температура кипения жидкого фтора равна -188°C . Твердый фтор существует в виде двух модификаций: $\alpha\text{-F}_2$ ($t_{\text{пл}} = -228^\circ\text{C}$) и $\beta\text{-F}_2$ ($t_{\text{пл}} = -220^\circ\text{C}$). Обе модификации являются молекулярными кристаллами, различающимися упаковкой молекул F_2 .

Фтор — сильнейший из простых веществ-окислителей. Это объясняется тем, что вследствие сильного взаимного отталкивания семи электронных пар, заполняющих молекулярные орбитали молекулы F_2 , энергия σ -связи F—F (155 кДж/моль) мала по сравнению с энергиями связей Э—F , приведенными в предыдущем разделе. Фтор непосредственно окисляет все элементы, кроме кислорода, азота и трех благородных газов — гелия, неона и аргона. В газообразном фторе горят ксенон и вода:



Промышленное получение фтора основано на электролизе раствора HF в расплаве $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ при $80\ldots 120^\circ\text{C}$.

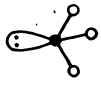
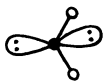
Бинарные фториды. Большинство бинарных фторидов уже рассмотрено в предыдущих главах. Фториды хлора будут рассмотрены в следующем разделе. Здесь целесообразно отметить несколько общих свойств, характерных для фторидов s - и p -элементов.

Подавляющее большинство фторидов вследствие образования прочных связей Э—F можно получить синтезом из простых

Т а б л и ц а 21.3. Бинарные фториды второго и третьего периодов и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

$\text{LiF}(\kappa)$ —584,1	$\text{BeF}_2(\kappa)$ —941	$\text{BF}_3(\text{r})$ —1119	$\text{CF}_4(\text{r})$ —635,1	$\text{NF}_3(\text{r})$ —91	$\text{OF}_2(\text{r})$ —5	$\text{F}_2(\text{r})$ 0
$\text{NaF}(\kappa)$ —543,3	$\text{MgF}_2(\kappa)$ —1071	$\text{AlF}_3(\kappa)$ —1431	$\text{SiF}_4(\text{r})$ —1572,5	$\text{PF}_3(\text{r})$ —935,7 $\text{PF}_5(\text{r})$ —1517	$\text{SF}_2(\text{r})$ —303 $\text{SF}_4(\text{r})$ —725,9 $\text{SF}_6(\text{r})$ —1103	$\text{ClF}(\text{r})$ —51,4 $\text{ClF}_3(\text{ж})$ —117,8 $\text{ClF}_5(\text{ж})$ —146,8
Ионные кристаллы			Ковалентные молекулярные соединения			

Таблица 21.4. Строение фторидов второго периода

Характеристика	LiF	BeF ₂	BF ₃	CF ₄	NF ₃	OF ₂	F ₂
Тип гибридизации орбиталей центрального атома	—	sp^3	sp^2	sp^3	sp^3	sp^3	—
Структура соединения	Ионный кристалл	Полимер					
				Молекулярные газы			

веществ (табл. 21.3). Лишь фториды, содержащие наиболее электроотрицательные элементы в высших степенях окисления, нельзя получить прямым синтезом: некоторые из них термически неустойчивы (ClF₅ и др.) или вообще неизвестны (ClF₇, BrF₇).

Очень высокая электроотрицательность фтора и его способность образовывать прочные одинарные и мостиковые связи являются причинами исключительного разнообразия геометрических структур фторидов (табл. 21.4).

Фториды второго периода — соединения, в которых преобладает ковалентный характер связей, только фторид лития — ионный кристалл. Элементы второго периода не образуют фторидов, в которых их степени окисления равны номеру группы, так как у них нет близко расположенных *d*-орбиталей и невозможны sp^3d - и sp^3d^2 -гибридизации атомных орбиталей.

Фториды третьего периода структурно разнообразней и многочисленней (табл. 21.5).

Среди представленных 15 фторидов есть ионные кристаллы, молекулярные газы и комплексные анионы с различными степенями окисления центральных атомов, тремя типами гибридизации их электронных орбиталей и разнообразным геометрическим строением.

Среди фторидов старших периодов значительно больше ионных кристаллов. *p*-Элементы старших периодов также образуют фториды во многих различных положительных степенях окисления, а их высшие фториды также очень склонны к присоединению фторид-ионов F⁻ и образованию комплексов

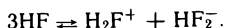
Таблица 21.5. Строение фторидов третьего периода и их комплексов

Соединение	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Структура	Соединение	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Структура
NaF	—	Ионный кристалл	SF ₂	sp^3	
MgF ₂	—	» о	SF ₄	sp^3d	
AlF ₃	—	»	SF ₆	sp^3d^2	
[AlF ₆] ³⁻	sp^3d^2		ClF	—	
SiF ₄	sp^3		ClF ₃	sp^3d	
[SiF ₆] ²⁻	sp^3d^2		ClF ₅	sp^3d^2	
PF ₃	sp^3				
PF ₅	sp^3d				
PF ₆ ⁻	sp^3d^2				

Многие комплексные фториды устойчивы в водных растворах. Таковы, например, рассмотренные в предыдущих главах анионные комплексы [AlF₆]³⁻, [SiF₆]²⁻, [PF₆]⁻. Некоторые из них образуются в растворах при взаимодействии оксидов или фторидов с HF. При этом возникают сильные кислоты типа H₂[SiF₆] и H[PF₆], а также кислоты типа H[PO₂F₂] и H₂[PO₃F] (см. гл. 18 и 19).

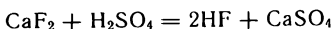
Фтороводород. В обычных условиях фтороводород HF представляет собой очень ядовитый бесцветный газ со сравнительно слабым запахом. Газообразный, жидкий и твердый фтороводород ассоциирован за счет образования водородных связей. Энергия

водородных связей в HF выше, чем в H_2O и NH_3 , и составляет около 40 кДж/моль. Из-за образования водородных связей HF имеет высокие температуры кипения ($+20^\circ\text{C}$) и плавления (-83°C). Кристаллический HF содержит длинные зигзагообразные цепи (см. рис. 14.2). Безводный жидкий фтороводород — сильноионизирующий растворитель, в котором растворимы многие электролиты. Так же, как в воде, они диссоциируют в жидком HF на ионы. Реакция автоионизации HF протекает с образованием катионов фторония H_2F^+ и гидродифторид-ионов HF_2^- :



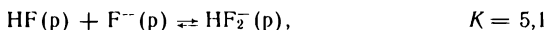
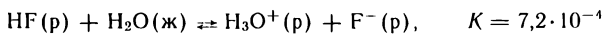
Катион H_2F^+ является аналогом NH_4^+ и H_3O^+ .

Получение HF осуществляют с помощью концентрированной серной кислоты:

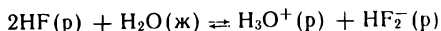


Синтез HF из простых веществ протекает с большим тепловыделением и начинается уже при очень низких температурах.

В воде фтороводород неограниченно растворим. Его разбавленные растворы, называемые фтороводородной или плавиковой кислотой, проявляют свойства слабой кислоты. Это очень отличается фтороводородную кислоту от сильных кислот, образующихся при растворении в воде других галогеноводородов: HCl , HBr , HI . В водных растворах HF существуют два равновесия:



Второе равновесие, приводящее к образованию гидродифторид-иона HF_2^- , существенно в концентрированных растворах HF. Оно частично компенсирует слабую диссоциацию HF по первой реакции и придает концентрированным водным растворам HF свойства более сильной кислоты:



Гидродифторид-ион HF_2^- имеет линейное строение F—H—F . В нем, как в B_2H_6 , образуется одна трехцентровая связь. Эта связь прочна и HF_2^- существует в таких солях, как, например, KHF_2 — гидродифторид калия.

Соли фтороводородной кислоты и щелочных металлов — фториды и гидродифториды — хорошо растворимы в воде, только фторид лития растворим ограниченно. Хорошо растворим также BeF_2 , а фториды щелочно-земельных металлов или нерастворимы, или очень мало растворимы в воде. Растворимые фториды подвергаются в воде гидролизу.

21.3. Хлор

Молекулярный хлор. В обычных условиях Cl_2 — желто-зеленый газ с резким раздражающим запахом, очень токсичный, разрушительно действующий на дыхательные пути. При обычных

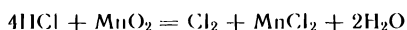
Таблица 21.6. Бинарные соединения хлора с элементами второго и третьего периодов и их значения $\Delta G_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)

LiCl(к) —384,3	BeCl ₂ (к) —468	BCl ₃ (г) —387,2	CCl ₄ (ж) —68,6	NCI ₃ (ж) +235	OCl ₂ (г) +93,4	FCI(г) —51,4
NaCl(к) —384,0	MgCl ₂ (к) —591,6	AlCl ₃ (к) —628,6	SiCl ₄ (ж) —616,7	PCl ₃ (ж) —260,5 PCl ₅ (к) —297,3	SCl ₂ (ж) —79 SCl ₄ (ж) —56,1	Cl ₂ (ж) 0,0
Ионные кристаллы			Ковалентные молекулярные соединения			

температурах газообразный хлор под действием небольшого давления легко превращается в желтую жидкость ($t_{пл} = -34^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -101^\circ\text{C}$).

Энергии связей в хлоридах ниже, чем энергии связей во фторидах (см. раздел 21.1), а энергия σ -связи в молекуле Cl₂ (243 кДж/моль) существенно больше, чем энергия σ -связи в молекуле F₂ (155 кДж/моль). Поэтому газообразный хлор как окислитель сильно уступает фтору, но одновременно превосходит молекулярный кислород. В хлоре окисляются все простые вещества, за исключением углерода, азота, кислорода и благородных газов. При этом хлор как окислитель часто действует уже при обычных температурах и быстрее, чем кислород.

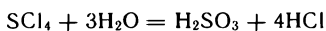
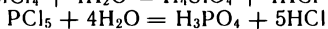
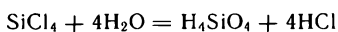
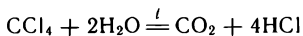
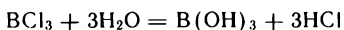
В лабораторных условиях хлор получают действием концентрированной хлороводородной кислоты на сильные окислители:



В промышленности хлор получают электролизом концентрированных водных растворах NaCl. Его хранение осуществляют в стальных баллонах, где он находится в жидком состоянии.

Бинарные соединения хлора. По строению они аналогичны бинарным фторидам, но менее разнообразны (табл. 21.6). Хлор не образует хлоридов с электроотрицательными элементами, в которых стабилизируются высшие степени окисления этих элементов. Среди соединений хлора второго и третьего периодов большинство относится к числу ковалентных.

Все молекулярные соединения хлора подвергаются гидролизу с образованием кислот и хлороводорода, например:



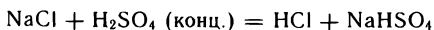
Ионные хлориды металлов можно рассматривать как соли — производные хлороводородной кислоты.

Хлороводород. Это бесцветный газ с резким запахом, очень

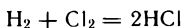
хорошо растворимый в воде. Молекула HCl слабополярна и имеет меньшую ионность связи (18 %), чем HF (42 %). Энергия σ -связи HCl равна 432 кДж/моль, что гораздо меньше, чем энергия σ -связи HF (563 кДж/моль), поэтому в водных растворах HCl проявляет свойства сильной кислоты и диссоциирует на ионы полностью.

Водный раствор хлороводорода, называемый соляной или хлороводородной кислотой, является одним из важнейших химических реагентов и продуктов химической промышленности. Концентрированная, так называемая дымящая соляная кислота представляет собой бесцветный или со слабым желтым оттенком водный раствор, содержащий 27...38 % HCl по массе. Эти концентрации достигаются растворением газообразного HCl в водном растворе HCl , имеющем 20,2 % HCl по массе.

В лабораторных условиях хлороводород получают по реакции



В промышленности соляную кислоту получают синтезом из простых веществ с последующим растворением HCl в воде:



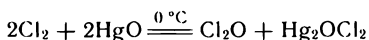
Водород и хлор образуются при электролизе концентрированных водных растворов NaCl .

Соли хлороводородной кислоты — хлориды — образуются всеми *s*-, *p*- и *d*-металлами в степенях окисления +1, +2, +3, +4. Свойства этих солей довольно разнообразны и зависят от природы металла и степени его окисления. Хлориды щелочных металлов — хорошо растворимые в воде вещества, кристаллизующиеся из насыщенных растворов в безводном состоянии (см. табл. 15.4). Только LiCl образует кристаллогидраты, которые теряют воду при температуре около 100 °С. Хлориды бериллия, магния и щелочно-земельных металлов образуют в воде растворы с очень высокими концентрациями насыщения (см. табл. 16.6). Эти соли известны в виде кристаллогидратов с большим числом молекул воды: $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В растворах BeCl_2 и MgCl_2 частично гидролизуются. При прокаливании кристаллогидраты $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидролизуются полностью и выделяют HCl . Термическому гидролизу практически не подвергается $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Безводный CaCl_2 используют как эффективное водоотнимающее средство. Соли типов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах и при прокаливании ведут себя аналогично $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

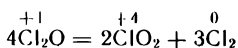
Оксиды хлора, кислородсодержащие кислоты хлора и их соли. Все кислородсодержащие соединения хлора — оксиды, кислородные кислоты и их соли термодинамически неустойчивы, а соединения, в которых степень окисления хлора +3 или выше, чаще всего взрывоопасны. Поэтому кислородсодержащие соединения хлора синтезируют косвенными путями, часто используя реакции диспропорционирования.

Из четырех существующих в обычных условиях оксидов хлора два — $\overset{+1}{\text{Cl}_2}\overset{+7}{\text{O}}$ и $\overset{+4}{\text{Cl}_2}\overset{+6}{\text{O}_7}$ — имеют характерные для галогенов нечетные степени окисления, а два других — $\overset{+4}{\text{ClO}_2}$ и $\overset{+6}{\text{Cl}_2\text{O}_6}$ — нехарактерные четные. В то же время в кислородсодержащих кислотах и их солях хлор проявляет только характерные нечетные положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7.

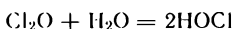
Низший из оксидов хлора — оксид хлора (I) Cl_2O — ядовитый желто-бурый газ с запахом хлора. Орбитали атома кислорода в молекуле Cl_2O находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, угол Cl—O—Cl очень близок к тетраэдрическому (111°). Получение Cl_2O осуществляют при пониженной температуре с помощью реакции



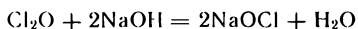
При комнатной температуре Cl_2O неустойчив и распадается:



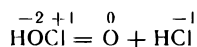
В воде Cl_2O довольно хорошо растворим и частично реагирует с ней, образуя хлорноватистую кислоту HOCl :



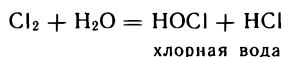
С водными растворами щелочей Cl_2O реагирует с образованием солей хлорноватистой кислоты — гипохлоритов:



Хлорноватистая кислота HOCl — сильный окислитель, но очень слабая кислота ($pK = 7,3$). Она относительно устойчива только в водных растворах. При хранении ее растворы разлагаются с выделением O_2 , который образуется из атомного кислорода:

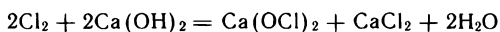


Образование атомного кислорода делает растворы HOCl , а также растворы ее солей, в которых вследствие гидролиза много HOCl , очень ценными, широко применяемыми дезинфицирующими и отбеливающими средствами. Растворы HOCl и ее солей известны как «хлорная вода», «жавелевая вода» и получают при растворении хлора в воде или в водном растворе KOH соответственно:

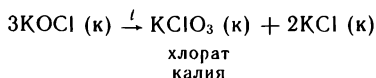
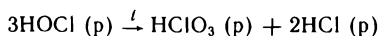


Более концентрированным и удобным реагентом той же при-

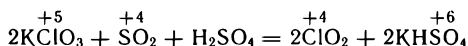
роды является хлорная или белильная известь — твердая смесь CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, получаемая по реакции



Хлорноватистая кислота и гипохлориты являются исходными веществами для получения других кислородных соединений хлора. При нагревании водных растворов HOCl или твердых гипохлоритов происходит их диспропорционирование и образуются хлорноватая кислота HClO_3 или ее соли — хлораты:

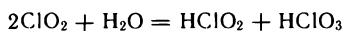


При действии на хлораты мягких восстановителей получают оксид хлора (IV) ClO_2 :



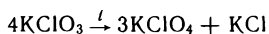
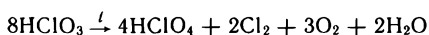
Оксид хлора (IV) ClO_2 — желто-зеленый газ, взрывоопасный, обладающий большой токсичностью и окислительной активностью. Он используется для отбеливания муки, тканей, бумаги.

Молекула ClO_2 — нелинейна, угол OClO равен $\sim 118^\circ$, атом хлора имеет один неспаренный электрон и несвязывающую электронную пару. При взаимодействии с водой или водными растворами щелочей ClO_2 образует хлористую HClO_2 и хлорноватую HClO_3 кислоты и их соли — хлориты и хлораты, в которых степени окисления хлора равны соответственно $+3$ и $+5$:



Хлористая кислота HClO_2 , как и хлорноватистая HOCl , существует только в водных растворах, но является более сильной кислотой, чем HOCl . HClO_2 — сильный окислитель, при хранении диспропорционирующий на HClO_3 и HCl .

Хлорноватая кислота HClO_3 , подобно HClO_2 и HClO , также устойчива только в водных растворах, но диссоциирует как сильная кислота. Ее соли — хлораты и сама она в водных растворах способны к термическому диспропорционированию с образованием хлорной кислоты и ее солей-перхлоратов, в которых хлор имеет высшую степень окисления $+7$:

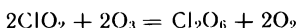


Хлораты NaClO_3 , $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ являются гербицидами сплошного действия, т. е. они уничтожают все растения. В меньших дозах действуют как дефолианты.

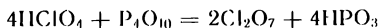
Многие из хлоратов взрывоопасны. KClO_3 — бертолетова соль используется в составе спичечных головок, зажигающихся от трения.

Хлорная кислота HClO_4 в водных растворах является одной из самых сильных кислот и превосходит по силе HNO_3 , HCl и другие сильные кислоты. Другое ее отличие от остальных кислородных кислот хлора состоит в том, что она устойчива при хранении в водных растворах и существует в виде индивидуального, хотя и очень взрывоопасного вещества. Ее соли перхлораты, как и сама HClO_4 , — сильные окислители. Перхлораты практически всех металлов, подобно нитратам, — хорошо растворимые в воде соли. Исключение составляет малорастворимый KClO_4 . В безводном состоянии даже перхлораты щелочных металлов с легкоокисляющимися веществами образуют взрывоопасные смеси. Перхлораты большинства переходных металлов в сухом состоянии взрываются уже при очень небольших механических воздействиях: при растирании, от случайного толчка. Перхлорат аммония — окислитель ракетных топлив.

Оксид хлора (VI) Cl_2O_6 — вязкая темно-красная жидкость, получаемая окислением ClO_2 озоном:

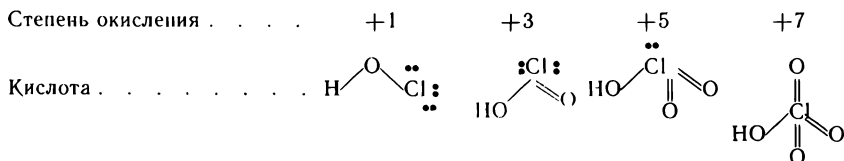


Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 — взрывоопасная бесцветная маслянистая жидкость, которую можно получить обезвоживанием чистой хлорной кислоты:



Оба высших оксида хлора легко взаимодействуют с водой и водными растворами щелочей, образуя хлорную и хлорноватую кислоты, перхлораты и хлораты.

Если сопоставить свойства кислородсодержащих кислот со структурой их молекул, то можно отметить следующее: с ростом степени окисления хлора уменьшается число несвязывающих электронных пар и происходит постепенное достраивание кислородного окружения хлора до тетраэдрического:



В этом же направлении повышается устойчивость (кинетическая, но не термодинамическая!), увеличивается сила кислот и уменьшается их окислительная активность.

21.4. Бром и иод

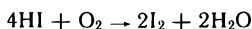
При обычных условиях бром — тяжелая черно-бурая жидкость, над которой всегда находятся темно-бурые пары. Темпера-

ратура кипения брома равна +60 °С, температура плавления —7 °С. Газообразный, жидкий и кристаллический бром состоит из двухатомных молекул Br₂ с энергией σ-связи 190 кДж/моль. Бром — окислитель, активность которого немногим меньше, чем активность хлора. Многие реакции окисления жидким бромом идут активнее, чем аналогичные реакции окисления газообразным хлором.

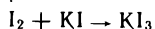
Иод — черное-серое кристаллическое вещество с фиолетовым металлическим блеском, построенное из молекул I₂ с энергией σ-связи 149 кДж/моль. При нагревании иод возгоняется без плавления с образованием фиолетовых паров. Иод — окислитель умеренной силы.

Энергии связей Э—Br и Э—I в бинарных соединениях заметно ниже, чем энергии связей Э—Cl. Бром и иод образуют только те бинарные соединения, в которых элемент-партнер проявляет степень окисления не выше +4. Бромиды и иодиды элементов IA-, IIA- и IIIA-подгрупп по строению, физическим и химическим свойствам аналогичны соответствующим солеобразным хлоридам. Многие из них хорошо растворимы в воде.

При обычных условиях с молекулярным водородом взаимодействует только бром. Газообразные бромоводород HBr и иодоводород HI подобно HCl очень хорошо растворимы в воде и являются в водных растворах сильными кислотами. HBr и HI — восстановители. Иодоводород в водных растворах окисляется кислородом воздуха и поэтому раствор HI в воде со временем буреет:

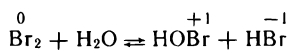


Высокая растворимость I₂ в растворах KI обусловлена образованием анионов I₃⁻ и I₅⁻

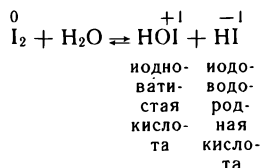


и растворимостью солей KI₃ и KI₅.

Растворенный в воде бром диспропорционирует с образованием бромноватистой HBrO и бромоводородной кислот:



В водном растворе иода происходит аналогичный процесс:



В водных растворах брома и иода равновесия сильно смещены влево.

HBrO и HOI — более слабые кислоты, чем HOCl, но, как и

HOCl , сильные окислители. Подобно HOCl они диспропорционируют с образованием бромноватой HBrO_3 и иодноватой HIO_3 кислот. Эти кислоты диссоциируют в водных растворах слабее, чем сильная хлорноватая кислота HClO_3 . Бромноватая и иодноватая кислоты, а также их соли броматы и иодаты — сильные окислители. Иодноватой кислоте соответствует устойчивый оксид I_2O_5 .

Иодаты диспропорционируют с образованием периодатов — солей пятиосновной иодной кислоты H_5IO_6 , имеющей в отличие от хлорной октаэдрическую структуру. H_5IO_6 — хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество, слабая кислота ($\text{p}K_1 = 3,7$).

21.5. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве

Галогены в живой клетке и организме человека. Химические свойства водорода и галогенов во многом сходны. Казалось бы, галогены, как и водород, могут входить в состав биомолекул и быть активными участниками клеточного метаболизма, но в действительности живая клетка за редчайшими исключениями не содержит галогенсодержащие биомолекулы. Напротив, галогенсодержащие органические вещества чаще всего очень токсичны и применяются в качестве пестицидов (гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и т. п.). Таким образом, химическое сходство галогенов и водорода не настолько велико, чтобы проявляться в химии клетки. Экспериментально показано, что искусственное введение в метаболические циклы живой клетки фтор- и хлорзамещенных аналогов естественных метаболитов блокирует работу этих циклов и приводит к смерти клеток в организме. И тем не менее хлор относится к числу важнейших биогенных элементов, а фтор и иод — к необходимым микроэлементам.

Содержание галогенов в минеральной части почв и сухой биомассе растений характеризуется такими средними цифрами:

Элемент	F	Cl	Br	I
Почва	0,02	0,01	10^{-10}	$5 \cdot 10^{-4}$
Сухая биомасса, % . . .	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01	10^{-7}	$1 \cdot 10^{-5}$

Растения усваивают хлор из почвенных растворов в виде гидратированного хлорид-иона. Физиологическая норма содержания Cl^- в клеточном растворе и межклеточных жидкостях зависит от природы растительных и животных организмов и особенностей их органов. В биомассе животных среднее содержание хлора выше, чем у растений, у человека оно составляет 0,15 %.

Хлор не входит в состав биологически активных веществ. Хлорид-ионы — главные отрицательно заряженные ионы внутриклеточного раствора и межклеточных жидкостей, они образуют тонкие ионные слои по обеим сторонам клеточных мембран и участвуют таким образом в создании электрического мембранного потенциала, который регулирует процессы переноса неорганических и органических веществ сквозь мембраны. Гидратиро-

ванные хлорид-ионы участвуют в поддержании физиологически требуемой наполненности клетки водой.

Хлороводородная кислота — составная часть желудочного сока животных, она необходима для нормального пищеварения.

Значение других галогенов не так велико. Фтор необходим для нормального развития человеческого организма, при его недостатке развивается анемия. Он содержится в эмали зубов и в костных тканях. При содержании фтора в питьевой воде менее 1 мг/л у большинства людей интенсивно развивается кариес зубов. При концентрациях больших, чем 8 мг/л нарушаются процессы обновления костных тканей и развивается опасное заболевание фтороз, сопряженное с поражением щитовидной железы, почек и других органов.

Соединения брома используют в качестве лекарств при расстройствах центральной нервной системы.

Иод участвует в гормональной активности щитовидной железы: входит в состав тирозина — главного гормона этой железы. Недостаток иода в питьевой воде и пище приводит к заболеванию эндемическим зобом. Водные (KI_3) и спиртовые растворы иода применяют как антисептические средства.

Галогены в природе и сельском хозяйстве. Природные круговороты галогенов изучены меньше, чем круговороты других биогенных элементов. Одна из причин этого в том, что хлор, фтор и иод обычно в почвах не дефицитны. Их содержание вполне достаточно для нормального развития культурных растений.

Круговороты галогенов охватывают литосферу, гидросферу, атмосферу и биосферу. Об их интенсивности можно судить по годовым речным стокам:

Элемент	F	Cl	Br	I
Годовой речной сток (грубая оценка), т/год	10^6	10^8	10^5	10^4

Из приведенных данных очевидно, что химическая природа элемента отчетливо проявляется в интенсивности кругооборотов. Подвижные, не образующие нерастворимых солей хлор, бром и иод быстро выносятся с атмосферными осадками, а прочно связанный фтор выносится в малой мере. Из этих же данных видно, что интенсивность круговорота хлора много больше, чем других галогенов.

Биомасса суши вносит в круговорот хлора довольно мало. Ежегодный прирост содержания хлора в биомассе составляет около 10 млн. т, что в 10 раз меньше речного выноса хлора. Атмосферные осадки в виде пыли и аэрозолей обеспечивают такое поступление хлора в почвы, что его содержание в них в большинстве случаев почти постоянно.

В засоленных почвах содержание хлорида натрия часто столь велико, что его угнетающее растительность действие делает невозможным эффективное земледелие.

Применение галогенсодержащих веществ в сельском хозяй-

стве — это в основном применение удобрений, хлор- и фторсодержащих пластмасс, консервантов древесины (NaF и $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$), хлорзамещенных пестицидов.

Применение хлорсодержащих удобрений — NH_4Cl , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и других не приводит к засолению почв вследствие высокой подвижности Cl^- .

Экологически вредной формой хлора является хлороводород HCl . Он выделяется многими производствами, использующими хлороводородную кислоту, а также при сжигании хлорсодержащих пластмасс. HCl является агентом, закисляющим почвы. Но при достаточном содержании в них карбонатов он не опасен.

Наибольшую экологическую опасность представляют разнообразные хлорсодержащие пестициды. Фтор- и хлорзамещенные вещества часто оказываются неспецифичными смертельными ядами, блокирующими метаболические клеточные процессы не только вредных, но и полезных обитателей экосистем. Некоторые пестициды, обладающие способностью накапливаться из-за медленного разложения в естественных условиях, запрещены. В применении любых, в том числе и хлорсодержащих пестицидов необходимы тщательное соблюдение норм и технологии их распределения по площадям, контроль содержания в почве.

Значительную экологическую опасность представляют фторид-ионы, содержащиеся в необесфторенных фосфорных удобрениях.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Среди неорганических анионов внутриклеточных растворов первое место по содержанию принадлежит Cl^- . Почему именно Cl^- представлен в клетке? Какие роли он играет?

2. Элементы третьего периода Al , Si , P и S существуют в природе в виде оксидов Al_2O_3 , SiO_2 или солей кислородных кислот H_2SiO_3 , H_3PO_4 и H_2SO_4 . Почему в природе не встречаются оксиды хлора и соли хлорной кислоты?

3. Хлораты калия и натрия используют для дефолиации хлопчатника и в качестве гербицида. Почему при хранении этих солей нужно соблюдать осторожность? С какими веществами их нельзя смешивать?

4. Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в желудочном соке, если его pH 0,9.

Глава 22

Элементы VIIIA-подгруппы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон

В сельском хозяйстве благородные газы используют только для анализа пестицидов, но знание особенностей их химии необходимо специалистам-аграрникам для понимания общих закономерностей химии.

22.1. Общие свойства элементов VIIIA-подгруппы

На Земле благородные газы — гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe — сосредоточены в основном в атмосфере, где они существуют в виде одноатомных газов. Наибольшим является содержание аргона, составляющее почти 1 % объема воздуха. Содержание остальных благородных газов позволяет отнести их к редким элементам. Радон Rn образуется в результате радиоактивного распада радия и в ничтожных концентрациях содержится в урановых рудах, а также в минеральных водах, так называемых радоновых источников. Гелий накапливается в природном горючем газе. Он получается в процессе радиоактивного распада урана и других радиоактивных элементов земной коры. По распространенности в звездах, в межзвездном веществе и метеоритах гелий является вторым после водорода элементом, так как он образуется из водорода в первичной реакции ядерного синтеза. На Земле гелий мало распространен потому, что земная сила тяготения недостаточна для удержания его в атмосфере.

Аргон и все другие благородные газы, кроме гелия, получают при ректификации жидкого воздуха. Гелий извлекают из горючих

Т а б л и ц а 22.1. Характеристики свойств элементов VIIIA-подгруппы

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Кларк	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,93	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	—
Электрон- ный остов	—	[He]	[Ne]	[Ar] $3d^{10}$	[Kr] $4d^{10}$	$\begin{matrix} [\text{Xe}] \\ 4f^{14}5d^{10} \end{matrix}$
Валентные подуровни	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Первый по- тенциал ионизации, кДж/моль	2372,3	2080,7	1520,5	1350,7	1170,4	1037,0
Известные степени окисления				+2, +4	+2, +4	—
Радиус Ван- дер-Вааль- са, пм	122	160	192	198	218	220
Плотность, г/см ³	0,178	0,900	1,784	3,745	5,851	9,73
Температура плавления, °С	—272	—249	—189	—157	—112	—71
Температура кипения, °С	—269	—246	—186	—153	—108	—62

природных газов путем их сжижения при охлаждении. Гелий при этом остается в газообразном состоянии.

Конфигурации внешних электронных оболочек элементов VIIIA-подгруппы отвечают полному заполнению валентных подуровней (табл. 22.1). Гелий имеет электронную конфигурацию $1s^2$, остальные благородные газы обладают валентными оболочками с завершенными и энергетически очень устойчивыми электронными октетами ns^2np^6 .

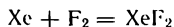
Электронные оболочки атомов элементов VIIIA-подгруппы имеют сферическую форму и единственными силами их взаимодействия являются слабые дисперсионные силы. Поэтому все благородные газы имеют низкие температуры кипения и плавления.

22.2. Соединения благородных газов

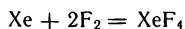
Устойчивость электронных оболочек атомов благородных газов проявляется в их очень высоких, больших, чем у галогенов, потенциалах ионизации I_1 и отрицательных значениях сродства к электрону. Такие перестройки электронных оболочек благородных газов, как их возбуждение и гибридизация орбиталей, требуют очень больших энергетических затрат. Эти затраты не могут быть компенсированы энергией образования обычных двухэлектронных двухцентровых связей. Теория объясняет образование многих соединений элементов VIIIA-подгруппы с привлечением представлений о трехцентровых четырехэлектронных связях. Малочисленность, термодинамическая неустойчивость, чрезвычайно высокая окислительная способность и взрывоопасность соединений благородных газов являются следствиями непрочности химических связей, образуемых ими.

Благородные газы образуют соединения только с самыми электроотрицательными элементами, прежде всего с фтором и кислородом. Наибольшее число соединений известно у ксенона, валентная электронная оболочка которого характеризуется наименьшими после радона энергиями возбуждения.

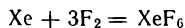
Ксенон экзотермически взаимодействует с газообразным фтором при обычных условиях с образованием трех фторидов:



дифторид
ксенона



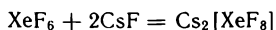
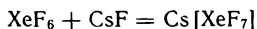
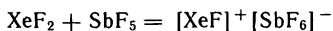
тетрафторид
ксенона



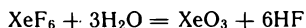
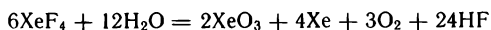
гекса-
фторид
ксенона

Молекулы XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 имеют соответственно линейную, плоскую квадратную и искаженно-октаэдрическую гео-

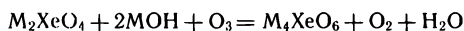
метрии. Фториды ксенона — бесцветные, кристаллические, легко возгоняющиеся вещества, являются фторирующими агентами, очень сильными окислителями, они взрывоопасны и токсичны. При взаимодействии с другими фторидами XeF_2 может превращаться в двухатомный катион XeF^+ , а XeF_6 — в комплексные анионы XeF_7^- и XeF_8^{2-} :



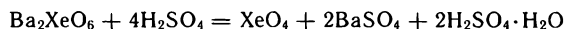
При взаимодействии с водой XeF_4 и XeF_6 образуют белый, легколетучий, кристаллический триоксид ксенона, молекула которого имеет структуру тригональной пирамиды:



Подобно фторидам XeO_3 — взрывоопасный окислитель. XeO_3 растворяется в водных растворах щелочей с образованием ксеноатов MNXeO_4 и M_2XeO_4 . При действии на эти растворы озона образуются перксенаты, в которых ксенон имеет степень окисления +8:



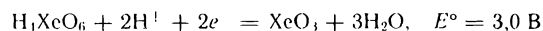
Перксенат-ион XeO_6^{4-} — самый сильный из известных окислителей. С безводной серной кислотой перксенат бария образует газообразный, взрывоопасный, тетраэдрический по структуре тетраоксид ксенона:



Контрольные вопросы и упражнения

1. Почему для создания химически инертной атмосферы в лабораторных условиях аргон используют чаще, чем другие благородные газы?

2. Сравните стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для полуреакций.



Какое вещество — F_2 или H_4XeO_6 — является более сильным окислителем?

Глава 23

Переходные металлы

Точное число биогенных *d*- и *f*-элементов еще не известно, так как их биохимические роли и соответствующие молекулярные механизмы изучены недостаточно. Но хорошо известно, что химия переходных металлов является ключом к пониманию ферментативной активности, многих процессов переноса химических частиц и регуляторной деятельности клетки и организмов

в целом. До изучения настоящей главы рекомендуется повторить гл. 13 «Комплексные соединения».

При изучении этой главы основное внимание рекомендуется обратить на следующие вопросы:

Зависимость свойств переходных металлов от электронных структур *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровней атомов. Особенности атомных характеристик *d*- и *f*-металлов, отличающие их от *s*-металлов.

Физические свойства переходных металлов и причины их разнообразия.

Общие химические особенности *d*-металлов. Разнообразие степеней окисления, устойчивых при обычных условиях. Соединения с высшими и низшими степенями окисления.

Высшие оксиды *3d*-металлов и их производные: кислоты, поликислоты, соли. Сходство с соединениями *p*-элементов.

Соединения, содержащие атомы *3d*-металлов в низших степенях окисления (+1, +2, +3): оксиды, гидроксиды, аквакомплексы. Их окислительно-восстановительная устойчивость, строение и кинетические характеристики в связи со строгим валентным *d*-подуровневым катионом.

Комплексные соединения двух- и трехзарядных катионов *3d*-металлов. Их устойчивость в водных растворах и различия в устойчивости, связанные с зарядом катиона и природой комплексобразующего лиганда. Комплексы с аминокислотами.

Особенности химии важнейших биогенных *d*-металлов: ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и молибдена. Свойства этих элементов в металлическом состоянии. Их важнейшие соединения: оксиды, кислоты, гидроксиды, соли, аквакомплексы и др. Строение и химические свойства важнейших биогенных соединений *d*-металлов.

Основные химические особенности лантаноидов и актиноидов

23.1. Общие свойства и особенности переходных металлов

23.1.1. Строение атомов, физические свойства металлов, их распространённость в природе

К переходным металлам относятся *d*- и *f*-элементы. Их общее название объясняется тем, что они занимают переходное положение между начинающими каждый период *s*-элементами и заканчивающими его *p*-элементами. Все переходные элементы — металлы. Как видно из длиннопериодного варианта периодической системы (см. второй форзац), в четвертом и пятом периодах располагаются соответственно первый и второй ряды переходных элементов (*3d*- и *4d*-металлы). Каждый из них состоит из десяти *d*-металлов. В шестом и седьмом периодах помимо десяти *d*-металлов располагается по 14 *f*-металлов. Между *s*- и *p*-элементами в шестом и седьмом периодах находится, таким образом, по 24 переходных металла. Это, соответственно, *5d*- и *4f*-металлы и *6d*- и *5f*-металлы.

Особенно большая близость физических и химических свойств объединяет *4f*- и *5f*-металлы в отдельные семейства, называемые лантаноидами и актиноидами. Лантаноиды по химическим свойствам подобны лантану La, а актиноиды — актинию Ac. Лантаноиды вместе с лантаном La и иттрием Y называют также редкоземельными элементами (РЗЭ). Лантан и актиний — *d*-элементы. В их атомах начинается заполнение соответственно *5d*- и *6d*-подуровней.

Лантаноиды и актиноиды, следуя за лантаном и актинием, вклиниваются в $5d$ - и $6d$ -металлы. При этом в четвертом переходном ряду пока известно только пять $6d$ -элементов. Это естественный радиоактивный актиний и искусственные и тоже радиоактивные курчатовий Ku , нильсборий Ns и элементы 106 и 107.

В короткопериодном варианте периодической системы (см. первый форзац) d -элементы входят в состав не десяти, а восьми подгрупп. Это искусственное членение, объясняющееся удобством, компактностью короткопериодного варианта периодической таблицы. В классификации элементов эти подгруппы имеют названия: IB (подгруппа меди Cu), IIB (подгруппа цинка Zn), IIIB (подгруппа скандия Sc), IVB (подгруппа титана Ti), VB (подгруппа ванадия V), VIB (подгруппа хрома Cr), VIIB (подгруппа марганца Mn) и VIIIB (подгруппа железа Fe , кобальта Co и никеля Ni , включающая девять элементов).

Всего известно 63 переходных элемента, в том числе $35d$ - и $28f$ -элементов (табл. 23.1). В земной коре в больших или меньших количествах содержится $30d$ - и $18f$ -элементов. Остальные 15 переходных элементов — искусственные и радиоактивные. Все их изотопы обладают малыми периодами жизни и в земной коре отсутствуют. Некоторые из естественных переходных элементов — уран U , торий Th , актиний Ac , протактиний Pa , плутоний Pu — тоже обладают радиоактивностью, но времена жизни их радиоактивных изотопов велики, и они сохранились в земной коре, не распавшись за 4,5 млрд. лет существования Солнечной системы.

Вследствие сходства в строении внешних электронных оболочек атомов переходные элементы близки по свойствам. Однако эта близость относительна, так как и физические, и химические свойства d - и f -металлов все же очень разнообразны. Степень сходства и мера разнообразия переходных металлов демонстрируется уже первым переходным рядом — $3d$ -металлами, обладающими наиболее своеобразными характеристиками.

Свойства d -металлов являются прежде всего следствием строения их валентных электронных оболочек. Их валентные $4s$ - и $3d$ -подуровни мало различаются энергетически, и это приводит к некоторым особенностям в порядке заполнения $4s$ - и $3d$ -подуровней. Конфигурации с заполненным наполовину и полностью заполненным $3d$ -подуровнем, т. е. конфигурации $3d^5$ и $3d^{10}$, обладают повышенной энергетической устойчивостью. В атоме хрома $3d$ -подуровень заполнен не четырьмя, а пятью электронами, причем один из $4s$ -электронов «проваливается» на $3d$ -подуровень. Точно так же свободный атом меди имеет конфигурацию валентных подуровней $3d^{10}4s^1$, а не $3d^93s^2$. Устойчивость этих конфигураций проявляется в свойствах свободных атомов, ионов и химических соединений.

Особенности валентных оболочек $3d$ -металлов сильно сказы-

Т а б л и ц а 23.1. Распространенность *d*- и *f*-элементов в земной коре (в % по массе)
 (Рамками отмечены элементы с распространенностью $\sim 10^{-3}$ % и выше.
 Прочерк означает полное отсутствие элемента в земной коре)

Sc $1 \cdot 10^{-3}$	Ti $4,5 \cdot 10^{-1}$	V $9 \cdot 10^{-3}$	Cr $8,3 \cdot 10^{-3}$	Mn $1 \cdot 10^{-1}$	Fe 4,65	Co $1,8 \cdot 10^{-3}$	Ni $5,8 \cdot 10^{-3}$	Cu $4,7 \cdot 10^{-3}$	Zn $8,3 \cdot 10^{-3}$
Y $2,9 \cdot 10^{-3}$	Zr $1,7 \cdot 10^{-2}$	Nb $2 \cdot 10^{-3}$	Mo $1,1 \cdot 10^{-4}$	Tc —	Ru $5 \cdot 10^{-7}$	Rh $1,3 \cdot 10^{-6}$	Pd $7 \cdot 10^{-6}$	Ag $1 \cdot 10^{-7}$	Cd $1,3 \cdot 10^{-5}$
La $2,9 \cdot 10^{-3}$	Hf $1 \cdot 10^{-4}$	Ta $2,5 \cdot 10^{-4}$	W $1,3 \cdot 10^{-4}$	Re $7 \cdot 10^{-8}$	Os $5 \cdot 10^{-6}$	Ir $1 \cdot 10^{-7}$	Pt $4,3 \cdot 10^{-7}$	Au $4,3 \cdot 10^{-7}$	Hg $8,3 \cdot 10^{-6}$
Ac $6 \cdot 10^{-10}$	Ku —	Ns —	(106) —	(107) —					

Ce $7 \cdot 10^{-3}$	Pr $9 \cdot 10^{-4}$	Nd $3,7 \cdot 10^{-3}$	Pm —	Sm $8,4 \cdot 10^{-4}$	Eu $8 \cdot 10^{-4}$	Gd $8 \cdot 10^{-4}$	Tb $4,3 \cdot 10^{-4}$	Dy $5 \cdot 10^{-4}$	Ho $1,7 \cdot 10^{-4}$	Er $3,3 \cdot 10^{-4}$	Tm $2,7 \cdot 10^{-5}$	Yb $3,3 \cdot 10^{-5}$	Lu $8 \cdot 10^{-5}$
Th $1,3 \cdot 10^{-3}$	Pa $1,1 \cdot 10^{-10}$	U $2,5 \cdot 10^{-4}$	Np —	Pu $1 \cdot 10^{-15}$	Am —	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	(No) —	(Lr) —

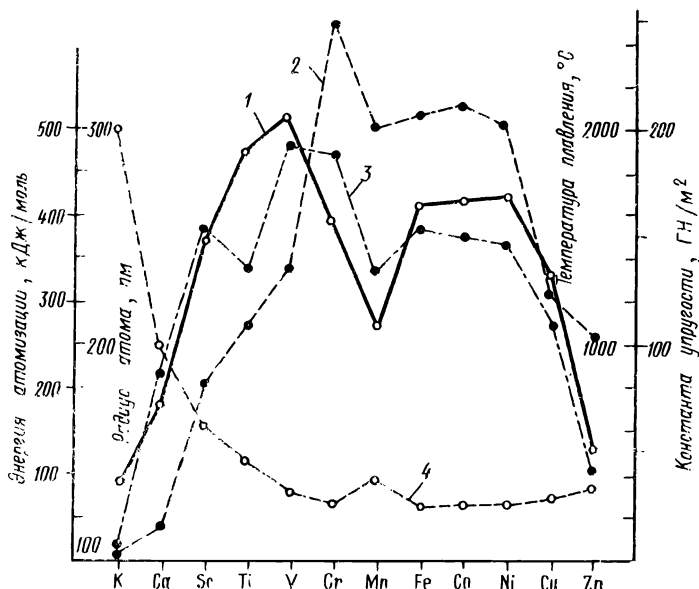


Рис. 23.1. Зависимости энергии атомизации (1), констант упругости (2), температур плавления (3) и радиусов атомов (4) от порядкового номера металла

ваются на структуре и физических свойствах их кристаллов, и, таким образом, на всех свойствах этих металлов. Участие *d*-подуровней в образовании металлических связей сильно увеличивает число возможных типов гибридизации атомов в кристалле металла. Это проявляется в существовании у каждого из атомов металла большого числа соседних атомов, с которыми он связан металлическими связями. Большинство переходных металлов поэтому имеет плотноупакованные структуры и притом часто не одну, а две структуры с очень близкими энергиями.

Различие энергий атомизации является причиной того, что механические, электрические, тепловые и другие свойства *3d*-металлов изменяются в первом переходном ряду очень характерным образом. Проиллюстрируем это на двух характеристиках металлов — их упругости и температурах плавления. Заполнение *3d*-подуровня электронами сначала сопровождается постепенным ростом энергии атомизации (рис. 23.1), которая значительно выше у калия и кальция, у которых нет *3d*-электронов, но есть *4s*-электроны. Как видно из рис. 23.1, в ряду K, Ca, Sc, Ti, V наблюдается постепенное нарастание констант упругости, которые характеризуют способность металла восстанавливать свою форму при сжатии и растяжении подобно пружине. Параллельно с изменением энергии атомизации в том же ряду увеличивается температура плавления металлов. В перекрывании двух орбиталей двух соседних атомов могут принимать участие не более

двух электронов. После хрома в первом переходном ряду число электронов на валентных оболочках становится слишком большим, и металлические связи и механическая упругость кристаллических металлов медленно ослабевают. У меди и цинка упругость и температуры плавления резко падают. В результате упругость и температуры плавления повторяют характерную кривую изменения энергии атомизации $3d$ -металлов. Такие свойства, как электрическая проводимость и теплопроводность, тесно связанные с энергией связи в металлах, образуют очень близкие кривые. Но еще примечательнее то, что графики, изображенные на рис. 23.1, почти точно воспроизводят аналогичные зависимости для $4d$ - и $5d$ -металлов.

Металлы, которые необходимы для всех живых организмов и содержание которых не превышает $10^{-5} \%$, называют микроэлементами. К микроэлементам относят Mn, Co, Ni, Zn, Mo и в меньшей мере V и Cr.

Металлы-микроэлементы должны обладать определенными свойствами:

- 1) они должны быть достаточно *распространенными* и достаточно *рассеянными*, т. е. быть доступными для усвоения из почв;
- 2) они должны обладать *изменчивостью химических свойств*: образовывать комплексы с различными координационными сферами и различными донорными атомами, иметь различные степени окисления сравнимой устойчивости и легко переходить из одной степени окисления в другую.

Эти качества, выраженные у микроэлементов в различной степени, позволяют им в целом выполнять в составе биологически активных соединений реакции и процессы следующих важнейших для клетки типов:

- 1) ферментативный катализ реакций синтеза;
- 2) ферментативный катализ реакций клеточной энергетики;
- 3) процессы переноса электронов, ионов, молекул и молекулярных фрагментов;
- 4) регулирование активности механизмов и систем клетки.

23.1.2. Обзор химических свойств d -металлов

Химические свойства d -металлов имеют несколько характерных черт. Важнейшими среди них являются следующие особенности, позволяющие рассматривать d -металлы как единую группу:

- 1) все d -элементы — металлы, отличающиеся от s -металлов меньшей восстановительной способностью и иногда химической инертностью;
- 2) для большинства d -элементов характерно проявление двух или нескольких степеней окисления, сравнимых по термодинамической устойчивости в обычных условиях. Это значит, что для них характерно большое число окислительно-восстановительных реакций;
- 3) многие d -элементы в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, а в низших — слабо основные;

Т а б л и ц а 23.2. Характеристики свойств 3d-металлов, кальция и галлия

Свойства	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Потенциал ионизации I_1 , кДж/моль	590	631	658	650	652	716	759	758	736	745	906	579
Электроотрицательность	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6
Металлический радиус, пм	197	161	145	131	125	137	124	125	125	128	133	122
Ионный радиус катиона M^{2+} , пм	114	—	—	79	82	83	78	74,5	69	73	75	—
Ионный радиус катиона M^{3+} , пм	—	74,5	67	64	61,5	64,5	64,5	61	—	—	—	76
E° полуреакции $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$, В	-2,79	—	1,63	-1,18	-0,92	1,17	-0,44	-0,28	0,23	0,34	0,76	—
E° полуреакции $M^{3+} + 3e^- \rightarrow M$, В	—	-2,08	—	-0,87	-0,74	—	-0,037	+0,33	—	—	—	-0,53

4) самой характерной особенностью *d*-металлов является способность образовывать очень разнообразные комплексные соединения, многие из которых устойчивы в водных растворах;

5) в отличие от соединений *s*-металлов большинство соединений *d*-элементов обладает характерными окрасками.

Большая часть этих особенностей будет рассмотрена в разделах 23.1.3 и 23.1.4, здесь же изложены общие причины, вызывающие эти особенности.

Первые потенциалы ионизации, электроотрицательности, металлические и ионные радиусы 3*d*-металлов изменяются в узких пределах (табл. 23.2). Хотя табл. 23.2 демонстрирует близость свойств лишь для 3*d*-металлов, характеристики 4*d*- и 5*d*-металлов почти полностью умещаются в интервалы числовых значений, приведенных в табл. 23.2. При этом свойства элементов, расположенных в каждой из В-подгрупп, особенно близки.

Сравнение характеристик 3*d*-металлов с одноименными характеристиками кальция показывает, что у 3*d*-металлов меньше металлические и ионные радиусы и заметно выше потенциалы ионизации и электроотрицательности. Поэтому естественна гораздо меньшая восстановительная способность 3*d*-металлов, которая выражается более положительными значениями стандартных электродных потенциалов.

У большинства *d*-металлов известны многие степени окисления. В табл. 23.3 приведены положительные степени окисле-

Т а б л и ц а 23.3. Известные и устойчивые степени окисления металлов первого переходного ряда

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5	+5			
			+6	+6	+6				
				+7					

П р и м е ч а н и е. В сплошную рамку взяты наиболее устойчивые степени окисления, а в пунктирную — устойчивые в отсутствие кислорода или воды.

ния $3d$ -металлов. Аналогичные таблицы могут быть построены и для $4d$ - и $5d$ -металлов, но они мало отличаются от приводимой.

Таблицы-диаграммы типа 23.3 обладают определенными, общими для всех d -металлов особенностями:

1) существуют не все возможные степени окисления. У марганца достигается наибольшая для $3d$ -элементов степень окисления $+7$. Аналогично у $4d$ - и $5d$ -элементов максимальную степень окисления $+8$ имеют рутений Ru и осмий Os. После марганца, рутения и осмия в каждом из переходных рядов максимальные степени окисления элементов характерным ступенчатым образом уменьшаются на единицу при увеличении на единицу порядкового номера элемента;

2) некоторые электронные конфигурации и соответствующие им степени окисления обладают повышенной устойчивостью. Так, устойчивы все высшие для каждого из $3d$ -металлов степени окисления от Sc(III) до Mn(VII). Кроме того, устойчивы степени окисления $+2$ всех $3d$ -металлов, начиная с Mn^{2+} и до Zn^{2+} включительно, а также степени окисления $+3$ для Sc, Cr, Fe и в меньшей мере — Co. Таблица 23.3 показывает, что устойчивые степени окисления $3d$ -металлов образуют две группы: высшие ($+4$, $+5$, $+6$, $+7$) и низшие ($+2$, $+3$) степени окисления.

23.1.3. Соединения, содержащие атомы переходных металлов в высших степенях окисления

Высшие степени окисления, начиная с VB-подгруппы [V(V), Cr(VI), Mn(VII), Fe(V) и т. п.], стабилизируются только в соединениях с кислородом и фтором. Кислород образует с переходными металлами не только одинарные σ -связи, как фтор, но и кратные связи с перекрыванием вакантных d -орбиталей металла. Эти связи прочнее, чем одинарные связи с фтором, и поэтому высшие оксиды устойчивее, чем высшие фториды.

В высших степенях окисления переходные металлы теряют все валентные s - и d -электроны. Вместе с ними в определенном смысле утрачиваются и специфические свойства d -металлов. Эти соединения по своим физическим и химическим свойствам оказываются очень схожими с аналогичными соединениями p -элементов тех же групп. Эта аналогия очень наглядно видна из сравнения физических и химических свойств высших оксидов p -элементов третьего периода и $3d$ -элементов:

Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Оксид $3p$ -элемента	Al_2O_3	SiO_2	γ - P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Характеристика структуры	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл с цепочечной структурой	Молекулярная жидкость	Молекулярная жидкость

Температура плавления, °C	2072	1710	580	17	4
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный
Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Оксид 3d-элемента	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	Mn ₂ O ₇
Характеристика структуры	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл	Ковалентный кристалл с цепочечной структурой	Легко сублимируемое кристаллическое вещество	Молекулярная жидкость
Температура плавления, °C	2300	1870	685	197	6
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Оранжевый	Красный	Зеленый

Высшие оксиды 3p- и 3d-элементов физически существенно различаются только цветом: оксиды 3p-элементов бесцветны, а оксиды 3d-элементов окрашены, начиная с V₂O₅. Структурные же их характеристики очень близки. Близкими оказываются их агрегатные состояния и способность переходить в парообразное состояние.

Сходство в химических свойствах оксидов 3p- и 3d-элементов еще больше. Действительно, аналогичны эмпирические формулы оксидов, соответствующих им гидроксидов, кислот и солей, наблюдается постепенное и одинаковое изменение кислотно-основных и окислительных свойств, а также склонности к образованию полимерных форм в водных растворах:

Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7
Оксид 3p-элемента	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Гидроксид или кислота	Al(OH) ₃	SiO ₂ ·xH ₂ O	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Кислотно-основные свойства	Амфотерный гидроксид	Очень слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота	Очень сильная кислота
Соль гидроксида или кислоты с NaOH	Na ₃ [Al(OH) ₆]	(Na ₂ SiO ₃) _n	Na ₃ PO ₄	Na ₂ SO ₄	NaClO ₄
Окислительно-восстановительные свойства	Не выражены	Не выражены	Очень слабый окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель
Полимерные формы	Полимер Al(OH) ₃ ·nH ₂ O	(H ₂ SiO ₃) _n Метакремниевые кислоты	Мета- и полифосфорные кислоты	Димер H ₂ S ₂ O ₇	Нет
Степень окисления	+3	+4	+5	+6	+7

Оксид $3d$ -элемента	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
Гидроксид или кислота	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	H_3VO_4 не выделяется	H_2CrO_4	HMnO_4
Кисотно-основные свойства	Слабое основание	Амфотерный кислотный	Слабая кислота	Умеренно-сильная кислота	Очень сильная кислота
Соль, образующая гидроксидом и кислотой с NaOH	$\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$	Na_2TiO_3	Na_3VO_4	Na_2CrO_4	NaMnO_4
Окислительно-восстановительные свойства в водном растворе	Не выражены	Не выражены	Слабый окислитель	Сильный окислитель	Очень сильный окислитель
Существующие полимерные формы	Полимер $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Полимер $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Мета- и поливанадиевые кислоты	Димер $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Нет

С ростом порядковых номеров элементов кислотные и окислительные свойства быстро нарастают, а склонность к образованию полимеров уменьшается. Эти изменения происходят так, что аналогичные пары соединений $3p$ и $3d$ -элементов имеют совпадающие или близкие качественные характеристики.

В подгруппах свойства соединений d -элементов с высшими степенями окисления изменяются слабее, чем в переходном ряде.

23.1.4. Соединения, содержащие атомы переходных металлов в низших степенях окисления

Соединения $3d$ -металлов в их низших степенях окисления с водородом, бором, углеродом, азотом, кремнием и фосфором, как правило, обладают необычными стехиометрией и кристаллической структурой. Их химия представляет интерес в специальных областях, таких, как новая керамика, и здесь рассматриваться не будет. Из бинарных соединений наибольшее общее значение имеют оксиды, сульфиды и галогениды, а также их производные.

Оксиды и галогениды $3d$ -металлов отвечают стехиометрическим формулам MO , M_2O_3 , $\text{M}\text{Г}_2$ и $\text{M}\text{Г}_3$ и изредка M_2O и $\text{M}\text{Г}$.

Оксиды с общей формулой MO представляют собой кристаллические тугоплавкие вещества. Их окраска чаще всего черная или темная с оттенками, ZnO — белый. Они нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. Их получают прокаливанием гидро-

кислов $M(OH)_2$ или солей летучих кислот, прежде всего карбонатов MCO_3 .

Гидроксиды $M(OH)_2$ в момент получения — рыхлые студенистые вещества, имеющие разнообразную окраску. Их получают из растворов солей при добавлении сильных оснований. При длительном выдерживании многие гидроксиды d -элементов приобретают кристаллическую структуру. Большинство из них — нерастворимые в воде слабые основания. $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$ амфотерны. $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$ хорошо растворяются в концентрированных растворах аммиака, образуя аммиакаты.

Оксиды состава M_2O_3 образуются не всеми $3d$ -металлами. Устойчивы Sc_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 . Их также получают осаждением гидроксидов $M(OH)_3$ и последующим прокаливанием. Они представляют собой темные с оттенками или черные кристаллические вещества, нерастворимые в воде и растворимые в кислотах. Амфотерные гидроксиды $M(OH)_3$ образуются из растворов солей V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} при добавлении щелочей.

Безводные галогениды MG , MG_2 и MG_3 $3d$ -металлов — соли, обладают разнообразными окрасками, которые в большинстве случаев резко изменяются при образовании кристаллогидратов и растворении в воде вследствие образования координационных сфер, включающих разное число молекул воды и анионов G^- .

Аквакомплексы катионов $3d$ -металлов. Устойчивость низших степеней окисления $3d$ -металлов показана на следующей схеме, в которой устойчивые состояния взяты в рамки, а устойчивые в отсутствие окислителей и воды — в пунктирные рамки. Если какая-либо из степеней окисления для элемента не проставлена, это значит, что она встречается крайне редко или вообще неизвестна:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
—	—	—	—	—	—	—	—	+1	—
—	[+2]	[+2]	[+2]	[+2]	[+2]	[+2]	[+2]	[+2]	[+2]
[+3]	+3	+3	[+3]	[+3]	[+3]	[+3]	+3	—	—

Причинами того, что не все катионы с зарядами +1, +2 и +3 могут рассматриваться как устойчивые, состоит прежде всего в том, что вода как O -донорный лиганд стабилизирует не все d -конфигурации катионов d -металлов. Многие соединения с низшими степенями окисления неустойчивы из-за окисления водой или растворенным в ней кислородом, а некоторые катионы M^{3+} сами способны окислять воду. Ниже приведены качественные характеристики окислительно-восстановительных свойств аквакомплексов катионов M^{2+} и M^{3+} , из которых видно, что устойчивыми в водно-кислородной среде являются 9 катионов $3d$ -металлов — это Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} :

Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
сильные восстановители			устойчивое состояние	слабый восстановитель		устойчивое состояние		
Sc^{3+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	
устойчивое состояние	слабые восстановители	окислители-восстановители	устойчивое состояние	сильный окислитель	слабый окислитель	сильные окислители		

За исключением Sc^{3+} , аквакомплексы этих катионов играют ключевую роль в неорганической и бионеорганической химии этих элементов. Их общие характеристики, а также характеристики малоустойчивого катиона Co^{3+} приведены в табл. 23.4.

Как видно из табл. 23.4, координационная сфера первичной гидратной оболочки почти у всех катионов имеет координационное число 6. У катионов $Cr^{3+}(d^3)$, $Mn^{2+}(d^5)$, $Fe^{3+}(d^5)$, $Ni^{2+}(d^8)$ и $Zn^{2+}(d^{10})$ координационные сферы являются строго октаэдрическими, неискаженными. У катионов $Fe^{2+}(d^6)$, $Co^{3+}(d^6)$ и $Co^{2+}(d^7)$ октаэдрические конфигурации слабо искажены. По одной из трех декартовых осей координат две молекулы удалены от катионов на несколько большее расстояние, чем по двум другим координатам остальные четыре молекулы H_2O . Наконец, у катиона Cu^{2+} с d^9 -конфигурацией электронов это удаление двух из шести молекул H_2O настолько велико, что аквакомплекс меди можно считать плоским квадратом (рис. 23.2).

Различие координационных сфер аквакомплексов определяет различную устойчивость комплексов, их энергию гидратации. Из табл. 23.4 видно, что ΔG гидратации имеет предсказываемый теорией кристаллического поля для двухзарядных катионов мак-

Таблица 23.4. Основные характеристики некоторых гидратированных катионов 3d-металлов

Характеристика	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
Электронная конфигурация	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	d^3	d^5	d^6
Ионный радиус, пм	83	78	74,5	69	73	75	61,5	64,5	61
ΔG гидратации, кДж/моль	-1901	-1974	-2043	-2115	-2134	-2083	-4610	-4460	—
Среднее время жизни координированных молекул воды, с	$8,7 \times 10^8$	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-5}$	2×10^{-9}	$1,5 \times 10^{-8}$	10^5	$1,2 \times 10^{-2}$	10^5
Координационное число первичной гидратной сферы	6	6	6	6	4	6	6	6	6
Цвет аквакомплекса	Слабо-розовый	Светло-зеленый	Розовый	Зеленый	Синий	Бесцветный	Синне-фиолетовый	Светло-фиолетовый	Синий

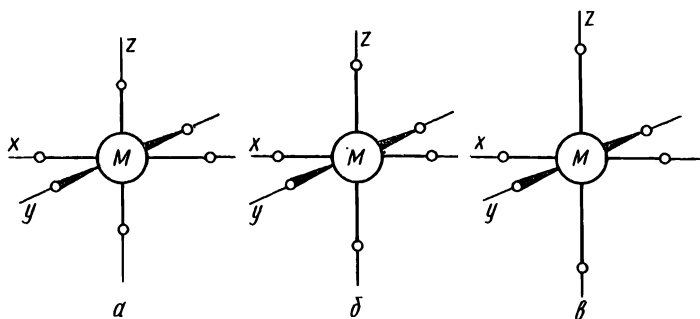


Рис. 23.2. Октаэдрические координационные сферы:

a — правильный октаэдр; *б* — слабо искаженный октаэдр; *в* — сильно искаженный октаэдр

симум, приходящийся на катион Cu^{2+} . Различия в строении координационных сфер сильно сказываются на среднем времени жизни молекул H_2O в этих сферах. При сравнимых энергиях гидратации все двухзарядные катионы имеют очень большие скорости обмена координированной воды, и эта скорость закономерно уменьшается в последовательности Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} ; Ni^{2+} , что соответствует усилению взаимодействия катиона с водой при уменьшающемся радиусе катиона. У катиона Cu^{2+} , однако, эта скорость резко возрастает, так как две удаленные молекулы H_2O связаны с катионом много слабее. У катиона Fe^{3+} с электронной конфигурацией d^5 , несмотря на заряд $+3$, небольшой радиус и очень большую энергию гидратации, скорость обмена воды сохраняется большой. У катионов же Cr^{3+} и Co^{3+} при небольших отличиях в радиусах и энергиях гидратации из-за конфигураций d^3 и d^6 скорости обмена падают так сильно, что эти два гидратированных катиона становятся кинетически инертными, т. е. они обменивают воду своих координационных сфер очень медленно (и другие лиганды тоже).

Способность быстро обменивать воду и лиганды — необходимое условие кинетической эффективности ферментов. Обмен лигандов чаще всего происходит путем отщепления одной молекулы воды, это дает возможность другому лиганду занять вакантное координационное место.

Аквакомплексы двух- и трехзарядных катионов $3d$ -металлов существуют в водных растворах и в кристаллогидратах многих солей. Это хлориды, бромиды, иодиды, нитраты и соли других однозарядных анионов, а также сульфаты.

Помимо растворимых существует большое число малорастворимых солей $3d$ -металлов с анионами двух- и многоосновных кислот, например карбонаты, очень разнообразные силикаты, сульфиды, фосфаты и т. п.

Комплексные соединения катионов $3d$ -металлов. Катионы $3d$ -металлов образуют очень многочисленные комплексные соединения. Кроме октаэдрической и плоской квадратной эти катионы

Таблица 23.5. Часто встречающиеся координационные сферы катионов M^{2+} и M^{3+} 3d-металлов

Заряды катионов	Координационные числа	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		—	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
2+	6	—	окт.	окт.	окт.	окт. т-п	окт.	окт. т-б	окт. т-б	окт. т-б	окт. т-п
	5										
	4					кв., тетр.		кв., тетр.	кв., тетр.	кв., тетр.	кв., тетр.
3+		d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
	6	окт.	окт.	окт. т-б	окт. тетр.	окт. т-п	окт. тетр.	окт. тетр.	т-п	окт. кв.	—
	5										
	4										

Примечание. окт. — октаэдрическая координационная сфера; т-п — тетрагонально-пирамидальная; т-б — тригонально-бипирамидальная; тетр. — тетраэдрическая; кв. — квадратная.

образуют координационные сферы с тетраэдрической, тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной конфигурациями. Типичные для различных катионов координационные сферы показаны в табл. 23.5. Из табл. 23.5 видно, что для многих катионов характерно существование геометрически различных координационных сфер. Этот факт очень важен, так как координационные сферы, имеющие разную форму, но примерно одинаковую устойчивость легко обмениваются лигандами. Это одна из причин активности координационных центров металлоферментов и других биосоединений d -элементов.

Геометрия координационной сферы комплексов d -элементов, энергия их связей и устойчивость в водных растворах, а также другие их характеристики определяются природой катионов и лигандов.

Роль природы катиона проявляется в трех факторах: величине положительного заряда катиона, его радиусе и его электронной конфигурации.

Увеличение заряда катиона приводит к резкому росту прочности комплексов в водных растворах, что проявляется, например, в увеличении значений $\lg K_{уст}$ комплексных соединений в водных растворах (табл. 23.6). Влияние электронной конфигурации, как и у аквакомплексов, наглядно проявляется в ряду Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , в котором наибольшей устойчивостью обладают комплексы Cu^{2+} (см. табл. 23.5 и 23.6).

Из табл. 23.6 видно также, что бидентатные и полидентатные О- и N-донорные лиганды, как обычно, придают комплексам повышенную устойчивость (комплексы с оксалатами, этилендиаминтетраацетатом и аминокислотами). Обладают устойчиво-

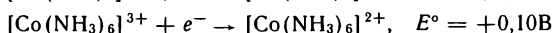
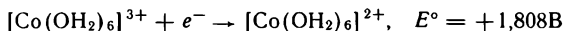
Т а б л и ц а 23.6. Устойчивость комплексов 3d-металлов

Характеристика	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺
Электронная конфигурация	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ⁹	<i>d</i> ¹⁰	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶
Ионный радиус, пм	83	78	74,5	69	73	75	61,5	64,5	61
lgK [M(OH)] ⁺	3,3	3,9	4,4	4,6	6,47	4,4	10,1	11,87	—
lgK [M(NH ₃) ²⁺	0,8	1,4	2,11	2,79	4,15	2,37	—	—	7,3
lgK [M(C ₂ O ₄)] ⁰ (один хелатный цикл)	3,82	3,05	4,7	5,3	6,7	4,85	5,34	9,4	—
lgK [M(ЭДТА)] ²⁻ (пять хелатных циклов)	13,5	14,4	16,1	18,4	18,9	16,6	23,4	24,23	40,6
lgK [M — глицин] (один хелатный цикл)	3,44	4,3	5,23	5,77	8,62	5,52	—	—	—
lgK [M — гистидин] (два хелатных цикла)	3,2	—	6,7	8,4	10,1	6,3	—	—	—
lgK [M — цистеин] (один хелатный цикл)	5,8	7,7	9,4	10,8	—	9,2	—	18	—

стью также и комплексы с аминокислотами. Примечательно, что прочность этих комплексов возрастает в ряду лигандов: глицин, гистидин, цистеин. Изучение с помощью физических методов показало, что глицин и цистеин образуют в своих комплексах по одному хелатному циклу, а гистидин — два.

Существенным свойством комплексов двухзарядных катионов 3d-металлов является кинетическая лабильность, т. е. большая скорость их образования и диссоциации. Комплексы двухзарядных катионов с монодентатными O- и N-донорными лигандами обычно обменивают лиганды на молекулы воды за доли секунды. Наличие у катиона электронных конфигураций *d*³ или *d*⁶ и специфика лиганда могут сильно снизить скорость диссоциации комплексов в воде. Например, многие цианокомплексы, в том числе широко применяемые гексацианоферраты (II) и (III): [Fe(CN)₆]⁴⁻ и [Fe(CN)₆]³⁻ — проявляют кинетическую инертность вследствие образования очень прочных связей катионов Fe²⁺ и Fe³⁺ с C-донорным лигандом CN⁻.

Образование донорно-акцепторных связей повышенной прочности характерно также для катионов Cr³⁺ и Co³⁺. Прочность этих связей стабилизирует неустойчивую степень окисления +3 катиона Co³⁺, который благодаря этому образует большое число устойчивых комплексных соединений. Это видно из резкого различия стандартных электродных потенциалов аква- и аминоккомплексов Co²⁺ и Co³⁺:

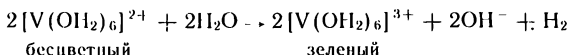


Многообразие координационных сфер, лабильность и способность изменять окислительно-восстановительные свойства придают образованию комплексов $3d$ -металлов в их низших степенях окисления биохимически особо ценные свойства. Именно они обеспечивают работоспособность биоактивных молекулярных и надмолекулярных комплексов, осуществляющих в клетке ферментативный катализ процессов биосинтеза и биоэнергетики, переноса электронов и ионов, активность регулирующих систем клетки.

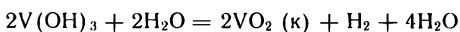
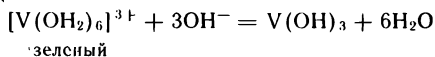
23.2. Ванадий

Ванадий V — серебристо-серый, пластичный и тугоплавкий металл.

Химически чистый ванадий умеренно активен и на воздухе теряет свой серебристо-серый блеск, приобретая темную окраску. При нагревании он взаимодействует с кислородом и галогенами, образуя в порядке уменьшения окисляющей способности галогенов соединения с уменьшающимися степенями окисления VF_5 , VCl_4 , VBr_3 , VI_3 . Известны все возможные бинарные галогениды ванадия в степенях окисления +2 и +3. Все соединения, содержащие V(II) , в водных растворах медленно окисляются водой. Так, октаэдрический аквакомплекс $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ медленно превращается в $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:

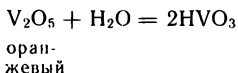


Кислород же окисляет соединения V(II) быстро. Катион $[V(OH_2)_6]^{3+}$ устойчив только в не содержащих кислорода кислых растворах. Он образует в этих условиях довольно большое число комплексных соединений, в том числе с Cl^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ и анионами аминокислот. При $pH > 3$ катион $[V(OH_2)_6]^{3+}$ подвергается ступенчатому гидролизу, а при $pH > 7$ окисляется водой:

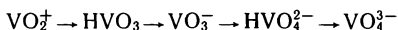


Катион $[\text{VO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, содержащий группу ванадила (IV) VO^{2+} , существует в водных растворах при $\text{pH} < 3$. При более высоких pH устойчивы гидроксид $\text{VO}(\text{OH})_2$ и оксид VO_2 . Эти соединения не окисляются кислородом воздуха. Подобно трехзарядному катиону, VO^{2+} образует многочисленные комплексы.

В кислых растворах существует катион ванадил (V) VO_2^+ . Он получается при растворении оксида V_2O_5 в сильных кислотах и является довольно сильным окислителем. При $pH \sim 4$ V_2O_5 образует с водой раствор метаванадиевой кислоты HVO_3 :

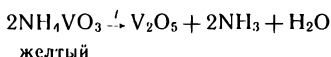


Повышение рН приводит к образованию метаванадат-иона VO_3^- , а затем образуются гидроортованадат-ион HVO_4^{2-} и ортованадат-ион VO_4^{3-} . Изменение рН от очень кислых до сильно щелочных значений в очень разбавленных растворах дает следующую последовательность переходов:



В растворах с концентрациями ванадия больше 10^{-4} моль/л наряду с этими превращениями происходят реакции образования полимерных соединений.

В химической и агрохимической практике наиболее употребительными соединениями являются применяемый в качестве микроудобрения метаванадат аммония NH_4VO_3 и оксид V_2O_5 . Метаванадат аммония служит сырьем для получения чистого оксида V_2O_5 путем прокаливания:



Значение ванадия как микроэлемента состоит в том, что он входит в состав тех металлоферментов растений, которые осуществляют окислительно-восстановительные реакции. В частности, ванадий входит в состав фермента ванадий-нитрогеназы — одного из важнейших азотфиксирующих микроорганизмов почвы — азотобактера, восстанавливающего молекулярный азот в аммиак. Внесение ванадия в соответствующих дозах в почву приводит к лучшему усвоению растениями азота, росту фотосинтеза и содержания хлорофилла в листьях, лучшему накоплению биомассы в целом.

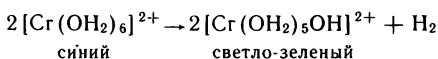
Обычно содержание ванадия в почвах составляет 50... 250 мг/кг. Высокие концентрации ванадия в почве токсичны для растений и животных. Основные химические формы ванадия в почвах — это ванадаты железа и алюминия.

23.3. Хром

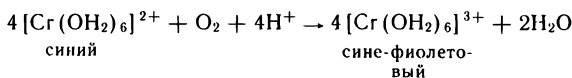
Х р о м Cr — серебристо-белый с легким голубоватым блеском металл, обладающий высокой твердостью и тугоплавкостью. При обычных температурах он покрывается оксидной пленкой, препятствующей его коррозии под действием воды и кислорода воздуха, и поэтому применяется для нанесения блестящих антикоррозионных покрытий. При высоких температурах реагирует с кислородом, галогенами, азотом и углеродом, образуя Cr_2O_3 , CrF_4 , CrCl_3 , CrBr_3 , CrN и карбиды разнообразного состава.

Как и у ванадия, все соединения Cr (II) неустойчивы в присутствии воды и кислорода. Они быстро окисляются кислородом и медленно водой до соединений Cr (III), например, октаэдри-

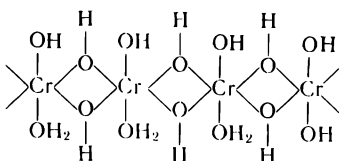
ческий катион $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (конфигурация d^6) в растворах неустойчив и очень медленно окисляется водой:



Это практически важное свойство. Оно позволяет использовать CrSO_4 в растворе H_2SO_4 для количественного и быстрого аналитического определения газообразного кислорода и других окислителей:

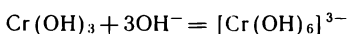


Октаэдрический аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ с конфигурацией d^5 устойчив только в кислых растворах. При $\text{pH} > 2,5$ образуется серо-синий гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это соединение представляет собой полимер с гидроксильными мостиками:



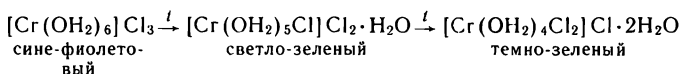
С течением времени или при повышении температуры мостиковые связи $\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}$ в нем заменяются на связи $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ превращается в $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При высушивании этого вещества получается оксид хрома (III) Cr_2O_3 темно-зеленого цвета.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ — амфотерный гидроксид. В щелочных растворах он образует ряд гидроксокомплексов вплоть до $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$



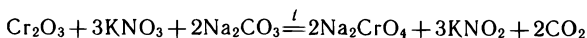
а в сильноокислых растворах — соли $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Катион Cr^{3+} образует многочисленные кинетически инертные комплексы. Эта инертность способствует длительному существованию в водных растворах изомеров, которые быстро превращаются друг в друга лишь при нагревании:

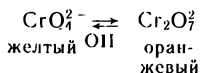


Известны прочные комплексы Cr^{3+} со многими лигандами, в том числе с SCN^- , F^- , NH_3 , а также разнообразными полидентатными лигандами. Все они медленно образуются и медленно диссоциируют.

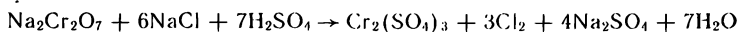
При сплавлении Cr_2O_3 с Na_2CO_3 и KNO_3 оксид хрома (III) окисляется в хромат натрия:



Тетраэдрический хромат-ион CrO_4^{2-} соответствует хромовой кислоте H_2CrO_4 и существует только в щелочных средах, так как при $\text{pH} > 7$ образуется дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Хромат-ион CrO_4^{2-} в щелочных средах является умеренно сильным окислителем, дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кислых средах — сильный окислитель:



Сильная окисляющая способность растворов дихроматов в концентрированной серной кислоте используется в химических лабораториях при мытье стеклянной посуды.

Как микроэлемент хром изучен еще недостаточно, но его существенная биогенная роль не вызывает сомнений. Он входит в состав некоторых ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные реакции в клетках. Хром входит также в состав пепсина, расщепляющего белки в пищеварительном тракте животных, участвует в регуляции усвоения глюкозы тканями животных.

23.4. Марганец

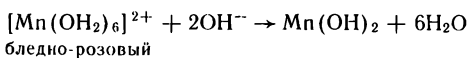
Марганец Mn — серебристо-белый, твердый, тугоплавкий металл. Он не окисляется на воздухе даже при нагревании, что объясняется образованием защитной пленки Mn_2O_3 . Не реагируя с газообразным водородом и кислородом, марганец при повышенных температурах взаимодействует с галогенами.

Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения Mn (II). Единственный устойчивый в водных растворах катион марганца $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ имеет, как и Cr (III), электронную конфигурацию d^5 и является неискаженным октаэдром. Аквакомплекс $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ входит во многие кристаллогидраты, выпадающие из растворов хорошо растворимых солей: $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Из растворов этих солей под действием соответствующих анионов выпадают малорастворимые соли, содержащие Mn^{2+} : белые карбонат MnCO_3 , ортофосфаты $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_3$ и NH_4MnPO_4 , телесного цвета сульфид MnS .

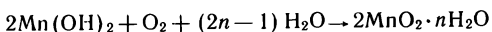
Одна или две молекулы воды аквакомплекса $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ могут замещаться в растворах многими монодентатными лигандами с образованием непрочных комплексов. Таковы растворимые $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4]^0$ и др. Умеренно прочные комплексы с Mn^{2+} образуют полидентатные лиганды: этилендиамин, оксалат-ион, этилендиаминтетраацетат-ион.

Из растворов солей, содержащих Mn^{2+} , под действием

NH_4OH и щелочей выпадает студенистый белый осадок гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

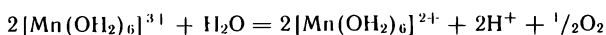


$\text{Mn}(\text{OH})_2$ в отличие от $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ легко окисляется кислородом:

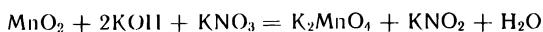


Продуктом этой реакции является гидроксид марганца (IV) переменного состава. Безводный MnO_2 — широко применяемый окислитель. Лишь $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и MnO_2 — устойчивые соединения со степенью окисления марганца +4.

Соединения Mn (III) и Mn (V) в водных растворах неустойчивы. Катион $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ окисляет воду, образуя $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ и кислород:



Сплавлением MnO_2 с гидроксидом калия в присутствии окислителей получают **манганаты** — соли кислоты H_2MnO_4 , в которой степень окисления марганца равна +6:



Сильные окислители превращают манганаты в соли марганцевой кислоты HMnO_4 — перманганаты, образующие темно-фиолетовые водные растворы. Перманганат калия широко применяют в медицине и ветеринарии как окислитель-антисептик.

Марганец входит в состав многих металлоферментов растений и животных. Например, дегидрогеназы изолимонной и яблочной кислот, а также декарбоксилаза пировиноградной кислоты являются ферментами, без которых не может работать цикл Кребса — один из важнейших биохимических циклов любой живой клетки, вырабатывающий энергию и запасующий ее в аденозинтрифосфате (АТФ).

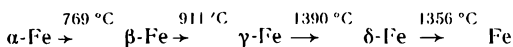
Марганец присутствует в большинстве почв. Обычно его содержание колеблется в пределах 20...200 мг/кг. В основном он присутствует в виде смешанных оксидов Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Чаше других соединений марганца в почвах находят пиролюзит MnO_2 . Недостаток марганца в почве проявляется в заболеваниях растений, связанных с замедлением работы цикла Кребса. В качестве марганцевого микроудобрения используют $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

23.5. Железо

По распространенности в земной коре (4,65 %) железо занимает четвертое место, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. Многочисленны минералы железа — их более 300. Некоторые из них образуют гигантские месторождения.

Химически чистое железо — блестящий серебристо-белый, мягкий и ковкий металл. Металлическое железо имеет четыре аллотропные модификации: α -, β -, γ - и δ -формы. α -Железо является ферромагнетиком. В α -форме существуют микроскопические области, домены, в которых магнитные моменты соседних электронов всех атомов ориентированы одинаково. В немагнитном α -железе суммарные магнитные моменты различных доменов расположены неупорядоченно, хаотично. Но оказавшись во внешнем магнитном поле, эти моменты стремятся принять направление поля, и железо намагничивается.

α -, β - и δ -Формы железа имеют кубические объемно-центрированные решетки, лишь немного различающиеся своими межатомными расстояниями, α -форма при 769 °С переходит в β -форму. При этом домены разрушаются и магнитные свойства железа почти исчезают. γ -Железо имеет гранецентрированную решетку. α -, β -, γ - и δ -Формы имеют свои интервалы термодинамической устойчивости:



Эти формы играют огромную роль в процессах получения сталей и чугунов и определяют механические и другие свойства сплавов на основе железа.

При обычных температурах железо является средним по химической активности металлом. Оно лишь медленно взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, образуя ржавчину $\text{FeO}(\text{OH})$. При нагревании до 200 °С оно покрывается защитной оксидной пленкой. При сильном же нагревании его реакционная способность резко возрастает, и оно энергично вступает в реакции окисления с галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием, образуя, в зависимости от условий, бинарные соединения различного состава.

Наибольшей устойчивостью в обычных условиях обладают соединения $\text{Fe}(\text{III})$, несколько меньшей — $\text{Fe}(\text{II})$. Устойчивость степеней окисления железа сильно зависит от природы координированных им лигандов. На этом основано действие многих железосодержащих ферментов и молекул — переносчиков кислорода.

В аквакомплексе $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ атом железа имеет электронную конфигурацию d^6 . Этот комплекс содержится в кристаллогидратах многих солей Fe^{2+} , имеющих светло-зеленую окраску различных оттенков: $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$. Устойчивый в водных растворах катион Fe^{2+} образует комплексы со многими моно-, би- и полидентатными лигандами (см. табл. 23.6). Он способен также координировать донорные группы многих аминокислот.

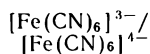
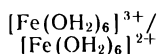
Замещение молекул H_2O на другие лиганды часто повышает окислительно-восстановительную устойчивость Fe^{2+} в воде. Так, сульфаты железа (II), железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

и соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах достаточно устойчивы к окислению кислородом воздуха, так как сульфат-ион SO_4^{2-} входит в координационную сферу Fe^{2+} . Большинство комплексов Fe^{2+} в водных растворах лабильно, но известны и инертные комплексы с π -донорными лигандами. Очень прочным и инертным комплексом Fe^{2+} является гексацианоферрат (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, широко применяемый в виде соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Некоторые соли Fe (II) с двух- и трехзарядными анионами не содержат кристаллогидратной воды и плохо растворимы. Таковы карбонат FeCO_3 , оксалат FeC_2O_4 , сульфид FeS , ортофосфат $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. К числу малорастворимых соединений Fe^{2+} относится и гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, выпадающий из растворов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, начиная с pH 10, в виде белого хлопьевидного осадка. Этот осадок быстро окисляется кислородом воздуха в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и вследствие этого меняет окраску сначала на грязно-зеленую, а затем на бурую.

Аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ и другие комплексы Fe^{2+} являются в водных растворах восстановителями. Так как октаэдрические координационные сферы одинаково характерны и для Fe (II) и для Fe (III), окисление не сопровождается перестройкой этих сфер. Но электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ существенно зависят от природы координированных лагандов. Соответственно для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} необходимы окислители разной силы:

Окислительно-
восстановитель-
ная пара . . .



Стандартный
потенциал E° , В

+0,771

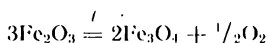
+0,364

—0,121

Аквакомплекс железа (III) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ содержит атом железа с электронной конфигурацией d^5 и имеет геометрию правильного октаэдра. Он входит в состав таких кристаллогидратов, как $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$, железные квасцы с общей формулой $\text{M}^+\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и ряд других. Комплексные соединения катиона Fe^{3+} из-за большего заряда этого катиона значительно устойчивее в водных растворах, чем комплексы Fe^{2+} . Как и Fe^{2+} , катион Fe^{3+} образует комплексные соединения со многими аминокислотами. Его координационная сфера чаще всего имеет октаэдрическую геометрию и высокую лабильность. Поскольку взаимодействие катиона Fe^{3+} с лигандами значительно сильнее, чем в случае Fe^{2+} , окраска комплексных соединений Fe^{3+} разнообразнее. Так, очень прочный гексацианоферрат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имеет ярко-оранжевый, а $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ — темно-красный цвет.

Катион $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ очень легко гидролизуются. Поэтому водные растворы солей Fe^{3+} подкисляют, чтобы подавить гид-

ролиз и избежать выпадения $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Бурый студенистый амфотерный гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, имеющий переменное содержание воды ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), представляет собой полимер, в котором октаэдрические координационные центры Fe^{3+} соединены —ОН-или —О-мостиками. Начальный этап его образования состоит в возникновении двухъядерного комплекса (см. гл. 13). Осажденный из щелочных растворов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах, а при сплавлении со щелочами образует ферриты MFeO_2 , которые разлагаются с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под действием воды. При нагревании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обезвоживается и превращается в красно-коричневый оксид Fe_2O_3 . Нагревание Fe_2O_3 до температуры более 1400°C приводит к его разложению и образованию черно-коричневого термодинамически самого устойчивого оксида Fe_3O_4 :



Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы, комплексы, служащие для переноса электронов, металлопротеины, являющиеся переносчиками кислорода. Так, важнейший фермент, с помощью которого азотфиксирующие организмы связывают молекулярный азот, содержит активный центр, в котором атомы железа и молибдена связаны с атомом серы. Координация молекулы N_2 и ее превращение в аммиак в этом ферменте осуществляются по схеме, приведенной в упрощенном виде на рис. 23.3.

Столь же велика роль железа в процессах фотосинтеза и дыхания растений. В ферредоксинах, белках хлоропластов, содержащих кубические кластеры типа Fe_4S_4 (см. рис. 20.5), железо, благодаря легкости превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} , служит электрическим мостом, по которому электрон переходит от возбужденного светом хлорофилла к окислителям.

Железо содержится также в цитохромах — белках, осуществляющих перенос электронов от окисляемых органических

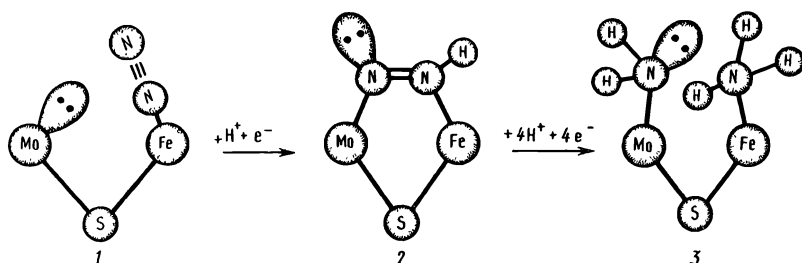


Рис. 23.3. Схема биологической фиксации азота:

1 — образование линейного комплекса $\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{N}$; 2 — образование двухъядерного комплекса $\text{Mo}-\text{N}=\text{NH}-\text{Fe}$; 3 — разрыв связи $\text{N}=\text{N}$ и образование аммиака

веществ к кислороду. Эти универсальные для любых живых клеток ферменты предназначены для синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) и содержат гем, т. е. комплекс, имеющийся и в гемоглобине (см. рис. 19.10). Железо в порфириновом кольце гема легко переходит из состояния окисления $+2$ в $+3$ и обратно, благодаря чему и происходит перенос электрона. Гемоглобин (см. гл. 13), как и ряд других железосодержащих белков, служит для переноса молекулярного кислорода.

Растения извлекают железо из почвы, где оно присутствует в достаточных количествах в степенях окисления $+3$ и $+2$. Минимальное содержание железа в почвах ~ 500 мг/кг, наибольшее — до 100 г/кг. Основные химические формы, в которых железо существует в почвах, — силикатные минералы, фосфаты, гидроксиды, сульфиды, комплексы с гуминовыми и фульвокислотами. Поскольку железа в почвах достаточно, его не вносят с удобрениями.

23.6. Кобальт

К о б а л ь т Co — серо-стальной металл, по физическим свойствам мало отличающийся от железа. Как и железо, он обладает ферромагнетизмом.

При умеренном нагреве он стоек на воздухе вследствие образования оксидной пленки. С повышением температуры химическая активность кобальта возрастает. Синтезом из простых веществ при различных температурах можно получать галогениды CoF_3 , CoF_2 , CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2 , оксиды CoO , Co_3O_4 и CoO_2 , сульфиды, нитриды, карбиды и другие бинарные соединения.

В устойчивых соединениях кобальт имеет степени окисления $+2$ и $+3$.

В водных растворах термодинамически устойчив катион $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, имеющий электронную конфигурацию d^7 и геометрию правильного октаэдра. Этот катион входит в состав ряда кристаллогидратов: $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$, которые благодаря ему имеют розовый или красный цвет. Эта окраска с различными оттенками свойственна также тем комплексным соединениям Co^{2+} , в которых он координирует донорные атомы O или N . Таковы умеренно прочные в водных растворах комплексы с NH_3 , с этилендиаминтетраацетатионом.

В кристаллических солях в координационную сферу Co (II) часто входят анионы. Координация хлора, брома и других крупных донорных атомов изменяет окраску кристаллов. Поэтому $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]$, например, имеет более глубокий, красный, цвет, чем розовый $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}\text{Cl}_2$, а $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]$ — розово-фиолетовую окраску.

При $\text{pH } 6$ из водных растворов солей Co (II) начинает выпа-

дать гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ розового цвета. Он растворяется с присутствием NH_3 , образуя комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{OH})_2$.

Аквакомплекс $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ является сильным окислителем и медленно окисляет воду. Но в многочисленных комплексных соединениях способность $\text{Co}(\text{III})$ окислять воду утрачивается, хотя одна или несколько молекул H_2O могут входить в координационную сферу этого катиона. Комплексы $\text{Co}(\text{III})$ обладают рядом особенностей. Они не только термодинамически прочны в водных растворах и имеют высокие константы устойчивости, но и очень инертны кинетически, их октаэдрические координационные сферы очень медленно обменивают лиганды.

Для живой клетки кобальт имеет большое значение, так как он образует каталитически активные центры многих ферментов, необходимых для синтеза ДНК и метаболизма аминокислот. Некоторые его комплексы с белками являются переносчиками молекулярного кислорода. Он содержится в витамине B_{12} , который участвует в синтезе гемоглобина и других метаболических процессах. Почвы часто бедны кобальтом. Азотфиксирующие микроорганизмы почвы нуждаются в нем. Внесение кобальта в почву осуществляют в виде $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (красный купорос) и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Часто эти соли применяют в качестве малых по содержанию добавок к макроудобрениям.

23.7. Никель

Н и к е л ь Ni — серебристо-белый с желтоватым оттенком, обладающий сильным блеском, ферромагнитный, пластичный металл. Очень устойчив к действию воздуха и влаги, так как покрывается защитной пленкой. При высоких температурах реагирует со многими окислителями.

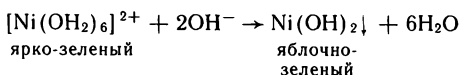
При обычных условиях устойчивыми являются соединения, в которых степень окисления никеля равна +2.

Среди двухзарядных катионов $3d$ -металлов Ni^{2+} обладает наименьшим радиусом (см. табл. 23.6) и наибольшей энергией стабилизации октаэдрических комплексов. Для него характерно образование термодинамически устойчивых и лабильных комплексов с разнообразными по геометрии координационными сферами. Наиболее многочисленными среди них являются октаэдрические.

Аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ содержит атом никеля с электронной конфигурацией d^8 и существует в водных растворах $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , а также в их кристаллогидратах $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}\text{SO}_4$. Прочные в водных растворах октаэдрические комплексы образуются катионом Ni^{2+} с N- и O-донорными би- или полидентатными лигандами. В водных растворах устойчивы $[\text{Ni}(\text{ЭДТА})]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и ряд других комплексов. Многочисленные комплексы образуются катионом Ni^{2+} с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими биологически активными соединениями, имеющими N- или O-донорные

группы. В водной среде эти комплексы часто обладают большой устойчивостью.

Из растворов, содержащих катион $[\text{Ni}(\text{OH})_2)_6]^{2+}$, при $\text{pH} \sim 6$ выпадает гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Он хорошо растворяется при добавлении в раствор аммиака и других комплексообразующих лигандов.

Мало растворимы следующие соли и солеобразные соединения никеля: NiS , NiCO_3 , $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NiC_2O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Никель стимулирует синтез аминокислот в клетке, ускоряет регенерацию белков плазмы крови, нормализует содержание гемоглобина у больных. В растениях в среднем содержится около $5 \cdot 10^{-5} \% \text{Ni}$, в тканях животных — вдвое больше. Содержание никеля в почвах обычно недостаточно, поэтому требуется применять никелевые микроудобрения.

23.8. Медь

Медь Cu — очень пластичный металл с характерным красноватым блеском, обладающий исключительно высокими электрической проводимостью и теплопроводностью и склонный к образованию сплавов.

Особенностью изолированного атома меди является электронная конфигурация с полностью заполненным $3d$ -подуровнем и одним электроном на $4s$ -орбитали: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Эта особенность объясняет специфику уже отмеченных физических, а также химических свойств этого металла. Так, у меди кроме основной и наиболее устойчивой степени окисления $+2$ в довольно многочисленных соединениях проявляется менее устойчивая степень окисления $+1$.

При обычных температурах медь не окисляется кислородом сухого воздуха, но в присутствии влаги взаимодействует с CO_2 атмосферы и покрывается зеленой пленкой патины, представляющей собой основной карбонат $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. При нагревании медь взаимодействует с галогенами, кислородом и серой, но не реагирует с азотом и водородом. Растворение меди в окисляющих кислотах или в неокисляющих кислотах в присутствии кислорода воздуха приводит к получению солей Cu (II). Их восстановление позволяет получать соли Cu (I). Соединения Cu (I) легко диспропорционируют на металлическую медь и соединения Cu (II).

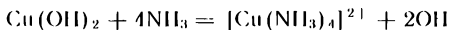
Для катиона Cu^{2+} характерно образование многочисленных и прочных в растворах комплексных соединений прежде всего с N - и O -донорными лигандами, в том числе с поликарбонатами и аминокислотами. Прочность комплекса Cu^{2+} соизмерима с прочностью комплексов Ni^{2+} или превышает ее. У катиона Cu^{2+} электронная конфигурация $3d^9$ является причиной сильных иска-

жений обычной для *d*-металлов октаэдрической конфигурации комплексов.

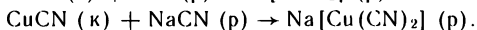
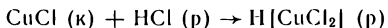
В водных растворах существует аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Геометрически он представляет собой искаженный октаэдр, у которого две молекулы H_2O , лежащие друг против друга на одной из осей октаэдра, больше удалены от катиона Cu^{2+} , чем остальные четыре, а их связи с катионом слабее. Этот аквакомплекс существует также в голубых кристаллогидратах некоторых хорошо растворимых солей.

Точно так же в устойчивых в воде комплексах с аммиаком $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, этилендиамином $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, оксалат-ионом $[\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ координационные сферы представляют собой искаженные октаэдры. В безводных же солях типа $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ Cu (II) имеет тетраэдрическую координацию.

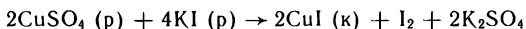
Некоторые соли Cu^{2+} плохо растворимы, например основной карбонат $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, средний карбонат CuCO_3 , нирофосфат $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, сульфид CuS . Также малорастворимый зеленовато-голубой студенистый гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ начинает выпадать из водных растворов солей Cu (II) при $\text{pH} \geq 5,5$. Это слабое основание обладает несильно выраженными амфотерными свойствами. В концентрированных растворах щелочей оно образует тетрагидросокупрат-ионы $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, выпадающие в виде солей $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется также в растворах NH_3 с образованием аммиачного комплекса, являющегося сильным основанием:



Соединения Cu (I) -- чаще всего солеобразные, плохо растворимые в воде вещества. Таковы бесцветные галогениды CuI , цианид CuCN , тиоцианат CuSCN . Их малая растворимость связана с малой прочностью аквакомплекса катиона Cu^+ . Катион Cu^+ во многих соединениях имеет редкое координационное число 2. Образуемые им координационные сферы часто линейны по геометрии. Некоторые комплексные соединения Cu (I) довольно устойчивы в водных растворах. Так, мало растворимые CuCl и CuCN растворяются соответственно в концентрированном растворе HCl и в растворе NaCN :



Соли Cu (I) легко окисляются в растворах кислородом воздуха, так как стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ очень мал и составляет $+0,153$ В. По этой же причине Cu (II) легко восстанавливается до Cu (I). Например:



Медь легко меняет степень окисления с $+2$ на $+1$, поэтому медьсодержащие белки проявляют несколько очень важных био-

химических свойств. Ферменты, содержащие медь, занимают второе после железосодержащих ферментов место по своему значению для окислительно-восстановительных процессов в любой клетке. Разнообразные медьсодержащие, так называемые голубые белки играют роль переносчиков электронов. Другие содержащие медь белки являются переносчиками и хранителями запасов молекулярного кислорода. Так, гемоцианин играет роль переносчика O_2 в крови многих беспозвоночных животных, а церebroкупреин хранит запасы кислорода в тканях мозга. В растительных организмах медь усиливает фотосинтез и углеводный обмен.

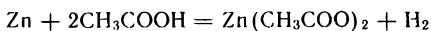
Недостаток меди в почвах вызывает разнообразные нарушения метаболизма растений. Самым распространенным медьсодержащим микроудобрением является медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, который используют также в качестве пестицида. Смешением медного купороса с KCl и мочевиной получают калийно-медные и азотно-калийно-медные удобрения.

23.9. Цинк

Цинк Zn — ломкий при обычных и пластичный при повышенных температурах серебристый металл с голубым оттенком. По некоторым физическим и химическим свойствам он существенно отличается от остальных $3d$ -металлов (см. табл. 23.2), выделяется своей высокой химической активностью и, являясь активным восстановителем, имеет единственную устойчивую степень окисления $+2$ в своих соединениях. При комплексообразовании наряду с координационным числом 6 катион Zn^{2+} часто проявляет тетраэдрическую координацию и склонность к образованию связей с лигандами, имеющими вакантные p -орбитали.

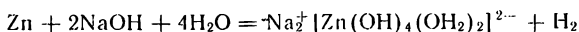
Металлический цинк устойчив на воздухе вследствие образования на его поверхности защитной пленки, состоящей из оксида ZnO с примесью гидрокарбоната $(ZnOH)_2CO_3$. При нагревании он легко взаимодействует с галогенами, кислородом и серой, образуя растворимые галогениды ZnX_2 и нерастворимые в воде оксид ZnO и сульфид ZnS .

Стандартный электродный потенциал цинка $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$ имеет значительное отрицательное значение ($-0,763$ В), благодаря чему цинк легко растворяется в кислотах, в том числе в слабых, выделяя водород:



Поэтому же металлический цинк часто используется как восстановитель.

Особенностью металлического цинка, связанной с амфотерностью его гидроксида, является его способность растворяться в растворах щелочей:



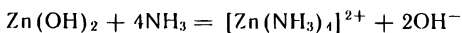
В водных растворах существует аквакомплекс $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, имеющий геометрию неискаженного октаэдра. Бесцветность растворов этого комплекса связана с тем, что $3d^{10}$ -конфигурация катиона Zn^{2+} исключает возможность $d-d$ -переходов электронов, а значит, и поглощение квантов света.

Заполненность $3d$ -подуровня означает, что комплексообразование у катиона Zn^{2+} не сопровождается эффектом стабилизации полем лигандов. Комплексные соединения цинка с N- и O-донорными лигандами поэтому менее устойчивы в водных растворах, чем комплексы Ni^{2+} и Cu^{2+} . Катион Zn^{2+} образует прочные комплексы только с полидентатными N- и O-донорными лигандами, например с этилендиамином и этилендиаминтетраацетатионом, где сказывается влияние хелатирования. В таких комплексах его координационное число часто равно 6. Эффект хелатирования сильно сказывается и на комплексообразовании с анионами карбоновых и аминокислот, со многими из которых цинк также образует устойчивые в воде комплексы. Из прочных комплексов с монодентатными N-донорными лигандами надо отметить комплексы с аммиаком. В водных растворах существует $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в кристаллическом виде известны соединения типа $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

С лигандами, имеющими вакантные орбитали, которые способны перекрываться с его заполненными $3d$ -орбиталями, катион Zn^{2+} образует преимущественно тетраэдрические координационные сферы. Например, в водном растворе устойчивы тетраэдрические комплексы $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Катион Zn^{2+} образует с некоторыми анионами малорастворимые соли: $\text{Zn}(\text{CN})_2$, ZnCO_3 , ZnS , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnC_2O_4 . Многие из этих солей растворяются в растворах, содержащих избыток лигандов. Например, $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и ZnC_2O_4 растворяются в растворах KCN и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Гидроксид цинка (II) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ является типичным амфотерным основанием. Он начинает выпадать из растворов солей цинка при $\text{pH} \geq 6,4$ в виде белого студенистого осадка. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко растворяется и в кислотах и в растворах сильных щелочей. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ хорошо растворяется также в растворах NH_3 .



Прокаливание $\text{Zn}(\text{OH})_2$, карбоната ZnCO_3 и других солей приводит к образованию белого тугоплавкого оксида цинка (II) ZnO , который легко растворяется в растворах кислот и щелочей аналогично $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Свойство катиона Zn^{2+} довольно легко изменять геометрию своей координационной сферы лежит в основе действия ферментов, осуществляющих многочисленные реакции гидролиза. Известно более ста цинксодержащих ферментов, без которых невозможен гидролиз белков, полисахаридов, липидов, эфиров фосфорной кислоты, АТФ и других биологически важных органических веществ любой клетки. Особое значение имеют необ-

ходимые для дыхания цинксодержащие карбоангидразы, ускоряющие обратимую реакцию превращения гидрокарбонат-иона HCO_3^- в CO_2 .

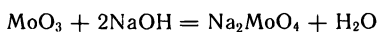
Недостаток цинка приводит к разнообразным нарушениям метаболизма растений, снижает скорость обменных процессов и роста. Подкормка цинковыми удобрениями благоприятствует фотосинтезу и быстрому накоплению биомассы растений. Основу цинковых удобрений составляет цинковый купорос $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, применяемый чаще в смеси с аммофосом $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

23.10. Молибден

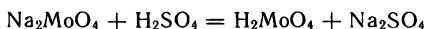
Молибден Мо — тугоплавкий светло-серый металл с тусклым металлическим блеском. При обычных температурах он устойчив на воздухе. При нагревании взаимодействует с галогенами и кислородом, образуя высшие галогениды MoF_6 , MoCl_6 , MoBr_6 и оксид молибдена (VI) MoO_3 . Галогениды, оксиды, сульфиды, нитриды и карбиды, отвечающие степеням окисления молибдена +2, +3, +4, +5, получаются более сложными путями.

Химия молибдена сильно отличается от химии хрома. В водных растворах устойчивы не аквакомплексы, а комплексные анионы, содержащие Мо (III) и Мо (IV) и имеющие октаэдрическое строение. К числу таких комплексов относятся $[\text{MoF}_6]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{MoCl}_6]^{3-}$, $[\text{MoF}_6]^{2-}$ и др. Соединения Мо (V) малочисленны.

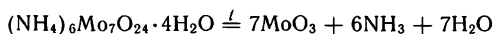
Наибольшей устойчивостью обладают соединения Мо (VI), проявляющие в отличие от соединений Cr (VI) очень слабо выраженные окислительные свойства. Наиболее важными среди соединений Мо (VI) являются оксид молибдена (VI) MoO_3 и его производные. Это светло-желтое кристаллическое вещество, которое легко растворяется в растворах сильных щелочей с образованием растворимых в воде молибдатов:



Молибденовая кислота H_2MoO_4 мало растворима в воде, образуется только при подкислении сильно разбавленных растворов молибдатов:



Молибденовая кислота H_2MoO_4 — более слабая кислота, чем H_2CrO_4 и гораздо больше склонна к образованию поликислот, еще хуже растворимых в воде, чем она сама. Соли молибденовых поликислот имеют различный состав и включают от двух до восьми тетраэдрических структурных единиц MoO_4 . Прокаливанием одного из полимолибдатов обычно получают MoO_3 :



Молибден — один из важнейших микроэлементов. Он входит во многие ферменты, осуществляющие окислительно-восстановительные превращения в клетке. Активные центры ферментов обычно содержат молибден, связанный с серой. Биологическая фиксация азота микроорганизмами осуществляется ферментом нитрогеназой, который содержит в своем активном центре одновременно молибден, железо и серу. Модель процесса фиксации азота этим активным центром была уже рассмотрена в разделе, посвященном железу. С помощью других содержащих молибден ферментов происходит восстановление аниона NO_3^- , превращения пуринов.

При недостатке молибдена в почве растения часто не плодоносят и погибают в результате разнообразных заболеваний. Молибден вносят в почву в виде раствора молибдата аммония в виде добавок $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ к другим удобрениям.

23.11. Особенности лантаноидов и актиноидов

Закономерное изменение и близость свойств элементов в подгруппах периодической системы есть следствие одинакового или близкого строения валентных электронных оболочек атомов. В основе близости свойств переходных f -металлов также лежит сходство их валентных оболочек. Но в отличие от элементов, образующих А- или В-подгруппы, лантаноиды и актиноиды составляют семейства, расположенные в периодической системе горизонтально. Они включены в шестой и седьмой периоды (см. второй форзац).

Причина сходства лантаноидов и актиноидов состоит в том, что при увеличении зарядов ядер у этих металлов застраиваются внутренние, невалентные $4f$ - и $5f$ -подуровни, а валентные s - и d -подуровни остаются одинаково или почти одинаково заселенными электронами (см. электронные формулы f -элементов в короткопериодном варианте периодической таблицы на первом форзаце.)

Л а н т а н о и д ы — это серебристо-белые, пластичные металлы, близкие по большинству физических свойств к щелочно-земельным металлам. С ростом атомного номера металлические и ионные радиусы лантаноидов в заметной мере уменьшаются. Это явление называется л а н т а н о и д н ы м с ж а т и е м. Оно является причиной значительного роста плотности лантаноидов: от 6,19 у лантана La до 9,87 у лютеция Lu.

Подобно щелочно-земельным металлам, лантан и лантаноиды — электроотрицательные металлы, сильные восстановители. На воздухе они покрываются оксидной пленкой, с водой и кислотами взаимодействуют с выделением водорода и образованием соединений с характерной для них устойчивой степенью окисления +3. Именно катионы M^{3+} образуют большинство их соединений, в которых лантаноиды проявляют значительную ионность связей. Их фториды MF_3 , оксиды M_2O_3 и сульфиды M_2S_3 —

солеподобные, нерастворимые в воде тугоплавкие вещества. Их гидроксиды $M(OH)_3$ являются довольно сильными основаниями. Катионы M^{3+} в водных растворах сильно гидратированы. С анионами одноосновных и серной кислот катионы M^{3+} образуют растворимые в воде соли типа $CeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Известны многочисленные комплексные соединения РЗЭ. Многие соли редкоземельных металлов имеют характерные окраски, обусловленные возможностью перехода их f -электронов на вакантные высележащие орбитали.

Ни один из редкоземельных металлов не может быть отнесен к числу незаменимых микроэлементов, хотя некоторые из них в незначительных количествах присутствуют в биомассе растений. Сведений об экологической опасности лантаноидов нет.

А к т и н о и д ы — серебристо-белые пластичные металлы, по химическим свойствам близкие к лантаноидам, но отличающиеся от них гораздо более широким разнообразием степеней окисления. По восстановительным свойствам они превосходят лантаноиды и щелочно-земельные металлы. На воздухе они покрываются оксидными пленками, легко реагируют с H_2 , O_2 , N_2 и галогенами. В водных растворах существуют гидратированные катионы актиноидов с зарядами $+2$, $+3$, $+4$. Те из актиноидов, у которых наиболее устойчивы степени окисления $+5$ и $+6$, в водных растворах существуют в виде гидратированных катионов MO_2^+ и MO_2^{2+} .

В химии урана, который является основным ядерным горючим, наибольшее значение имеют следующие его соединения: хорошо растворимые в воде сульфат уранила UO_2SO_4 и нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$, содержащие катион уранила UO_2^{2+} , оксид уранила (IV) UO_2 и газообразный фторид урана (VI) UF_6 , который используют для разделения изотопов урана U-235 и U-238.

Производство урана и плутония осуществляется в промышленных масштабах. Изотопы этих элементов U-235, U-238, Pu-239 расщепляются нейтронами в ядерных реакторах с огромными энергетическими эффектами. Изотопы U-235 и Pu-239 используются в ядерном оружии. Плутоний получают в ядерных реакторах-размножителях из U-238.

Все актиноиды токсичны и радиоактивны. Уран содержится в природных фосфатных рудах. Если при изготовлении фосфорных удобрений не осуществляют отделение урана, то он может рассеиваться вместе с удобрениями и загрязнять окружающую среду.

23.12. Экология и токсикология металлов

В настоящее время годовое производство многих переходных и непереходных металлов равно или превышает их естественное содержание в годовом приросте биомассы. Это нарушает

Т а б л и ц а 23.7. Оценки добычи и содержания в годовом приросте биомассы токсичных металлов, а также их предельно допустимые концентрации в воздухе и питьевой воде

	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	As
Годовая добыча, тыс. т	10 ³	10 ⁴	7·10 ²	1,5·10 ³	6·10 ³	2·10 ²	10	4·10 ³	40
Содержание в годовом приросте биомассы, тыс. т	10 ³	10 ⁴	10 ²	10 ³	10 ³	1	1	10	1
Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/м ³	0,2	0,01	0,5	1	6	0,1	0,01	0,01	0,2
Предельно допустимая концентрация в питьевой воде, мг/л	0,1	1	0,1	1,0	0,03	0,01	0,005	0,1	0,05

естественный круговорот металлов, вызывает загрязнение атмосферы, почвенных, грунтовых, континентальных вод в целом (рек, водоемов и т. п.), а также самих почв. В результате нарушения круговоротов токсичных металлов в больших регионах Северной Америки зафиксированы несоответствия между масштабами естественного поступления металлов в окружающую среду (вследствие выветривания и эрозии почв и горных пород) и их выносом с речными стоками. Так, в стоках рек оказалось свинца в 2 раза, ртути в 18 раз, никеля в 5 раз больше, чем в продуктах выветривания и эрозии.

В табл. 23.7 рассмотрены девять из числа токсичных металлов. Они отобраны по двум причинам: их производится или очень много, или они обладают высокой токсичностью и потому могут представлять опасность для человека, животных и экосистем в целом.

В табл. 23.8 показан характер токсичного действия этих металлов на человека.

Т а б л и ц а 23.8. Токсичное действие некоторых металлов на организм человека

Металл	Вид заболевания или поражаемая система организма
Cr	Рак легких, аллергия
Mn	Центральная нервная система
Ni	Нервная система, кишечник, почки
Cu	Печень, почки, центральная нервная система
Zn	Почки, оказывает канцерогенное действие
Cd	Рак, тяжелые поражения нервной системы
Hg	Почки, нервная система
Pb	Нервная система, почки, печень, кишечник
As	Вегетативная нервная система, паралич, рак

Токсичность переходных и тяжелых металлов обусловлена их способностью участвовать в комплексообразовании.

Полагают, что избыточное содержание катионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} приводит к замещению ими других катионов в активных центрах ферментов. Катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} образуют прочные связи с серосодержащими донорными группами ферментов, вытесняя менее прочно связанные катионы. В обоих случаях ферменты ингибируются. Помимо этого известно, что многие из перечисленных катионов способны связываться с азотистыми основаниями ДНК и фосфатными группами различных биоактивных молекул. Они изменяют проницаемость мембран, сильно затрудняют окислительное фосфорилирование и синтез белков. У растений эти воздействия приводят к резкому снижению фотосинтеза и накоплению биомассы.

Приведенные в табл. 23.7 и 23.8 характеристики дают лишь общую ориентацию в отношении экологической опасности и токсичности металлов. Их реальная опасность в конкретных условиях сельскохозяйственного производства зависит от большого числа факторов.

Среди этих факторов важнейшими являются следующие:

1. Способность растений к избирательному поглощению металлов из почвы и накоплению в тканях. Эта способность сильно различается для дикорастущих и культурных растений, она индивидуальна для видов и сортов. Но в целом содержание металлов в биомассе растений во много раз меньше их среднего содержания в почвах. Если сравнить среднее содержание металлов в биомассе растений и почв, то оно оказывается меньшим в следующее число раз:

Металл	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As
Среднее содержание, раз	40	80	40	80	10	17	50	20...50	17

Таким образом, растения обладают определенными средствами защиты от избытка токсичных металлов в почвах. На молекулярном уровне действует механизм связывания металлов в комплексы содержащими серу белками, которые выводят металлы из клеточной среды. На клеточном и физиологическом уровнях действует концентрирование катионов в вакуолях, стенках клетки и в отмирающих органах (листьях, корнях) и т. п.

2. Металлы в почвах находятся в основном в виде трудно усвояемых неорганических соединений. В почвенной влаге растворена очень малая часть их запаса в почве. Коллоидные, глинистые и гумусовые вещества являются резервом усваиваемых растениями ионов, которые попадают в почвенный раствор в результате ионного обмена. Кроме того, корневые волоски растений выделяют органические кислоты — хелатообразователи, которые сильно увеличивают растворимость многих минеральных

частиц и связывают содержащиеся в них катионы металлов в непосредственно усвояемые хелатные комплексы.

3. Усвояемость токсичных металлов определяется химической формой, в которой они попадают в почву. Наибольшую опасность представляют непосредственно усвояемые ионы и сильно диспергированные, легко растворимые соединения. К их числу, например, относится легко испаряющийся тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$, который гидролизуеться и восстанавливается в почве до Pb^{2+} . Важными внешними факторами, увеличивающими концентрации токсичных металлов в почвенных растворах, являются высокие дозы удобрений и кислотные дожди, вызывающие растворение почвенных и привнесенных частиц с высоким содержанием металлов.

4. Растениям присуща неспособность полностью исключать ненужные ионы. При высоких концентрациях ионы проходят через мембраны корневых волосков и аккумулируются растениями.

5. Важнейшим фактором является загрязнение почв токсичными металлами. Источники загрязнения могут быть различными по количественным и качественным показателям. Для некоторых рудодобывающих, перерабатывающих и производящих металлы производств характерно выделение больших количеств пыли, переносимой ветром на большие расстояния. Попадая в почву, частицы пыли растворяются и чрезвычайно медленно связываются в химически нетоксичные формы, надолго повышая содержание токсичных металлов в почвенных коллоидах и водах. Значительные количества Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, U рассеиваются в виде дыма тепловых электростанций, работающих на каменном угле. Некодиционные удобрения (суперфосфат, шлаки металлургических производств, содержащие фосфор, и т. п.) сами являются источником Cr, Co, Cu, Ni, Zn, As, Pb, U.

6. Очень важным фактором является аккумуляция токсичных металлов в почвах. Долговременное действие источников загрязнения является причиной их накопления в почвах. Естественный унос с грунтовыми и почвенными водами, с дождевыми и весенними паводками выводит токсичные металлы медленно, так как они сильно поглощаются почвенными коллоидами. Время удаления токсичных металлов из почв составляет десятки, а иногда и сотни лет.

7. Токсичное воздействие металлов не ограничивается вредным действием на растения. Под этим воздействием оказывается микрофлора и микрофауна почв, многочисленные насекомые, обитающие в почве и на ее поверхности. В результате изменяются сама экосистема, условия обитания в ней и ее пригодность для использования в сельскохозяйственных целях.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Назовите перечисленные ниже соединения ванадия: $[V(OH)_6]SO_4$, $(VO_2)_2SO_4$, NH_4VO_3 , V_2O_5 , Na_2HVO_4 , Na_3VO_4 . Определите в каждом из них сте-

пень окисления ванадия. Какие из этих соединений устойчивы в водных растворах? Что происходит с каждым из них: а) при увеличении pH, б) при уменьшении pH?

2. Назовите перечисленные ниже соединения хрома: Cr_2O_3 , CrCl_3 , CrN , $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какие степени окисления проявляет в них хром? Что произойдет, если на каждое из этих соединений подействовать раствором гидроксида натрия?

3. Назовите перечисленные ниже соединения марганца: $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]\text{SO}_4$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_5\text{NH}_3]\text{SO}_4$, $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4\text{SO}_4]$. Укажите в каждом из них внутреннюю и внешнюю координационную сферу, лиганды, определите координационное число комплексообразователя. Все ли лиганды монодентатные?

4. Почему в качестве микроудобрения, содержащего марганец, используют сульфат марганца?

5. Почему из щелочных растворов гексацианоферратов железа (II) и (III) не выпадают осадки гидроксидов? Используя константы устойчивости и произведения растворимости, дайте количественный ответ.

6. Назовите следующие комплексные ионы: $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{N}_6)]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{ЭДТА})]^{2-}$. Определите в каждом из них степень окисления катиона железа, его координационное число и дентатность лиганда. Какой из ионов устойчив в водном растворе, находящемся в контакте с кислородом воздуха? Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы см. в табл. 12.4.

7. Назовите следующие комплексные соединения никеля: $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{ЭДТА})]$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$. Определите в каждом из них координационное число катиона никеля. Какова дентатность каждого из лигандов?

8. Сделайте вывод о характере распределения токсичных элементов (табл. 23.7) по подгруппам и периодам периодической системы.

9. Почему нельзя готовить пиццу, квасить капусту, солить огурцы, консервировать томаты и грибы в оцинкованной, медной, латунной посуде? Почему в тех же целях используют эмалированную или стеклянную посуду, деревянные бочки?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахметов Н. С.** Общая и неорганическая химия. 2-е изд, перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1988.
- Браун Т., Лемей Г. Ю.** Химия — в центре наук. — М.: Мир, 1983.
- Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. — М.: Мир, 1982.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.** Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 1985.
- Кемпбелл Дж.** Современная общая химия. — М.: Мир, 1975.
- Ленинджер А.** Основы биохимии. — М.: Мир, 1985.
- Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.** Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987.
- Орлов Д. С.** Химия почв. — М.: Изд-во МГУ, 1985.
- Рябчиков А. М. и др.** Окружающая среда. — М.: Мысль, 1983.
- Угай Я. А.** Общая химия. — М.: Высшая школа, 1984.
- Хомченко Г. П., Цитович И. К.** Неорганическая химия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1987.
- Хьюи Дж.** Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
- Ягодин Б. А. и др.** Агрохимия. — М.: Колос, 1982.

- Авогадро постоянная 10
Азот 287, 290 сл.
Азотистая кислота 310
Азотная кислота 307 сл.
Азотноватистая кислота 305
Азотные удобрения 320
Активированный комплекс 18
Активность 60
— коэффициент 60 сл.
Актиноиды 386, 417
Акцептор 126
Алмаз 252
Альбит 214, 233
Алюминий 233, 239 сл.
Алюмосиликаты 203
Амины 298
Аммиак 292, 294
Аммоний 296
Аммофоска 216
Амфиболы 276
Анортит 233
Апатит 220
Аргон 383
Аррениуса уравнение 20
Арсенаты 340
Арсин 339
Астат 367
Ацелиды 206
- Барий 219, 232
Барит 220
Бемит 244
Бериллий 219, 221, сл
Бертоллиды 12
Бишофит 220
Больцмана—Планка уравнение 43
Бокситы 242
Бор 233, 236 сл
Борная кислота 197, 238
Бораны 236
- Бром 367, 378 сл
Бура 234
- Валентность 124
Ванадий 389 сл, 401
Ван-дер-Ваальса силы 52
Вант-Гоффа правило 19
Висмут 287
Витерит 220
Вода 198 сл
— жесткость 226 сл
Водород 190 сл
Водородный показатель 72
- Галит 203, 368
Галлий 233, 247, 391
Гальванический элемент 161
Гелий 383
Германий 249, 285 сл
Гесса закон 36
Гибридизация орбиталей 126 сл
Гиббса энергия 38
Гиббсит 243
Гигроскопичность 59
Гидразин 301
Гидраргиллит 243
Гидратация 57, 208, 225
Гидриды 193 сл, 206, 221
Гидроксиламин 302
Гидролиз 76, 84
Гипонитриты 305
Гипохлориты 376
Гипс 220, 231
Глинозем 241
Графит 252
- Дальтонида 12
Дентатность 174
Диаспор 244
Дипольный момент 115

Дисперсионные силы 52
Диспропорционирование 155
Длина связи 119
Доломит 219
Донор 126

Железо 389 сл., 405

Закон

- Авогадро 13
- Гесса 37
- действующих масс 18, 26
- кратных отношений 11
- периодический Менделеева 105
- постоянства состава 11
- простых объемных отношений 14
- сохранения массы 11
- сохранения массы и энергии 11
- сохранения энергии 40
- термодинамики первый 40
- термодинамики второй 45
- эквивалентов 12

Заряд эффективный 115, 140

Известняк 219

Индий 233, 247

Индикаторы 73

Индукционные силы 52

Иод 367, 379 сл.

Ион-дипольное взаимодействие 53

Иониты 212

Ионная сила 62

Ионные кристаллы 63

Ионный обмен 212, 225

Кадмий 418

Каинит 203

Калий 203 сл., 213, 389

Калийные удобрения 216

Калимагнезия 216

Кальций 219, 223 сл., 389

Кальцит 219

Каолинит 278

Карбамид 302

Карбиды 254 сл.

Карбин 252

Карбоаммофоска 216

Карбонаты 261

Карбонылы 259

Карборунд 280

Карналлит 203, 368

Катализ 21

Квантовые числа 89 сл.

Кварц 273

Квасцы 244, 363

Кернит 234

Кислород 344

Кларк 203

Клечковского правила 103

Кобальт 389 сл., 409

Комплексные соединения 170

— инертные 188

— лабильные 188

— многоядерные 177

Комплексообразователь 170

Константы

— диссоциации 68

— гидролиза 78

— нестойкости комплекса 179 сл.

— равновесия 26, 46

— скорости реакции 18

— устойчивости комплекса 178 сл.,
227

Координационные соединения 170

Корунд 241

Краун-эфиры 176

Кремний 249, 271 сл.

Кремнезем 273

Криолит 368

Крингон 383

Кристаллы 138

— — ионные 139, 209

— каркасные 145

— металлические 143

— молекулярные 144

Кристобалит 273

Ксенон 383

Лангбейнит 203

Лантаноиды 386, 416

Лед 197

Ле Шателье принцип 29

Лиганды 170, 173

— ионофоры 211

— макроциклические 176, 181

— полидентатные 174

Лимитирующая стадия 19

Литий 203 сл., 217

- Магний 219, 223 сл
 Малахит 261
 Марганец 389 сл, 404, 418
 Массовая доля 54
 Медь 389 сл, 411, 418
 Метан 255
 Метафосфорные кислоты 330
 Метод
 — валентных связей 120 сл, 183
 — молекулярных орбиталей 133 сл, 183
 — полуреакций 156
 Микроэлементы 390
 Минеральные удобрения 7
 Мирабилит 203
 Молекулярность реакции 18
 Молибден 415
 Молярная концентрация 55
 Молярная концентрация 54
 Монтмориллонит 282 сл
 Мусковит 234
 Мышьяк 287, 418

 Надпероксиды 206, 346
 Натрий 203 сл, 213
 Неон 383
 Периста уравнение 165
 Никель 389 сл, 410, 418
 Нитраты 307
 Нитриды 292
 Нитриты 310
 Нитроаммофоска 216
 Нитрозоамины 311

 Озон 344, 347
 Оксиды 206, 346 сл
 Оксония катион 199
 Олеум 361
 Оливин 276
 Олово 249, 285 сл
 Орбитали 89
 — атомные 97
 — многоцентровые 138
 — молекулярные 133
 — разрыхляющие 134
 — связывающие 133
 Ориентационные силы 52
 Ортоклаз 214, 234
 Ортокремниевая кислота 274
 Ортофосфорная кислота 327
 Оствальда закон 68

 Парциальное давление 27
 Паули принцип 97
 Перманганаты 405
 Пероксиды 206, 346, 352
 Пероксид водорода 351
 Перхлораты 378
 Пирофосфорная кислота 329
 Плавиновая кислота 373
 Планка постоянная 86
 Полевые шпаты 233
 Полиин 252
 Поликумулен 252
 Полисульфиды 358
 Полифосфорные кислоты 329
 Полоний 342
 Порядок
 — реакции 19
 — связи 135
 Потенциал
 — ионизации 106
 — электродный 162
 Преципитат 337
 Произведение растворимости 63, 65

 Равновесие химическое 26
 Селитры 320, 321
 Сера 356
 Серная кислота 362
 Сернистая кислота 360
 Сероводород 358
 Силаны 271
 Силикагель 275
 Силициды 206, 271
 Сильвин 368
 Сильвинит 203, 368
 Скандий 389, 391
 Скорость реакции 15
 Слюды 234
 Сольватация 57
 Соляная кислота 375
 Спин электрона 96
 Сродство к электрону 108
 Степень окисления 152
 Стибиит 339
 Стронций 219 сл, 232
 Сульфаны 358

Сульфаты 363
Сульфиды 206, 357, 358
Сульфиты 360
Суперфосфат 337
Сурьма 338

Таллий 233, 247
Теллур 365
Теория кристаллического поля 185
Титан 389
Титр 55
Тридимит 273

Ультрафосфорные кислоты 331
Углерод 249, 252 сл
Угольная кислота 260
Уран 387, 417

Ферменты 22
Флюорит 220, 368
Фосген 259
Фосфаты 327
Фосфиды 324
Фосфины 324
Фосфоний 324
Фосфор 287, 322 сл
Фосфористая кислота 327
Фосфорит 220
Фосфорноватистая кислота 327
Фосфорные удобрения 336
Франций 203 сл
Фтор 367, 370 сл
Фториды 370 сл
Фтороводород 197, 372 сл

Хслаты 174, 181
Хлор 367, 373
Хлориды 375

Хлористая кислота 377
Хлорная кислота 378
Хлорноватая кислота 377
Хлорноватистая кислота 376
Хлороводород 374
Хлорофилл 176, 229, 315
Хром 389 сл, 402, 418
Хунда правила 98

Цезий 203 сл, 217
Целестин 220
Цемент 231
Циановодород 259, 262
Цианамид 263, 293
Цианиды 263, 293
Цинк 389 сл, 413, 418

Шенит 203
Шредингера уравнение 88

Щелочные металлы 203
Щелочно-земельные металлы 219

Эквивалент 12
Экранирование 107
Электрод водородный 161
Электроотрицательность 108
Электролиты 56 сл
Энергия

- активации 20
- атомизации 144
- кристаллической решетки 14
- расщепления 186
- химической связи 146

Энтальпия 34

Энтропия 41

Эффект

- макроциклический 182
- хелатный 181

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	4
Глава 1. Роль химизации в развитии производительных сил сельского хозяйства	4
1.1. Химия: наука и технология	4
1.2. Химизация — ключ к росту производительности труда	5
1.3. Химизация сельскохозяйственного производства	6
1.4. «Химизация» биологии и сельскохозяйственных наук	8
Глава 2. Основные понятия и законы стехиометрии	10
2.1. Основные понятия стехиометрии	10
2.2. Законы стехиометрии	11
Глава 3. Химическая кинетика	14
3.1. Скорость химической реакции и влияющие на нее факторы	15
3.2. Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции	17
3.3. Зависимость скорости реакции от температуры	19
3.4. Катализ	21
3.5. Значение химической кинетики	22
Глава 4. Химическое равновесие	24
4.1. Основные понятия и признаки химического равновесия	24
4.2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	28
4.3. Значение химических равновесий в природе	31
Глава 5. Энергетика химических реакций	32
5.1. Состояния веществ и энтальпия	33
5.2. Термохимические уравнения, закон Гесса	36
5.3. Свободная энергия Гиббса и константа равновесия реакции. Первый закон термодинамики	37
5.4. Энтропия и энтропийный вклад в $\Delta G_{\text{реакции}}$. Второй закон термодинамики	41
5.5. Значение и применение энергетики химических реакций	46
✓ Глава 6. Растворы. Общие вопросы	51
6.1. Причины образования растворов	51
6.2. Способы выражения состава растворов	54
6.3. Значение растворов в химии и биологии	55
✓ Глава 7. Растворы сильных электролитов	56
7.1. Диссоциация сильных электролитов	57
7.2. Коэффициенты активности	59
7.3. Энергия кристаллической решетки и растворимость солей и оснований в воде	62
7.4. Производство растворимости и растворимость малорастворимых солей и оснований	63
7.5. Термодинамика растворения сильных электролитов	64
7.6. Значение сильных электролитов в природе	66
✓ Глава 8. Растворы слабых электролитов	67
8.1. Диссоциация слабых электролитов	67
8.2. Типы слабых электролитов	68

8.3. Термодинамика диссоциации слабых электролитов в растворах . . .	69
8.4. Ионное произведение воды	71
8.5. Водородный показатель	72
8.6. Буферные растворы	74
✓ ✓ 8.7. Гидролиз солей	76
8.8. Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии, гео- химии	83
Глава 9. Строение атома	84
9.1. Элементарные частицы и атомное ядро	85
9.2. Квантово-механические принципы строения вещества	85
9.3. Квантовые числа. Энергии и конфигурации электронных орбита- лей атома	90
9.4. Орбитали, энергетические подуровни и уровни электронов в атоме	97
9.5. Электронный остов и орбитали валентных уровней атома	100
9.6. Значение теории строения атома в химии и биологии	101
Глава 10. Периодический закон Д. И. Менделеева	102
10.1. Структура периодической системы Д. И. Менделеева	102
10.2. Периодический закон Д. И. Менделеева	105
10.3. Свойства атомов элементов и периодичность их изменения	106
10.4. Общие химические свойства элементов и периодичность их из- менения	110
Глава 11. Химическая связь	112
11.1. Типы и характеристики химической связи	113
11.2. Метод валентных связей	120
11.3. Метод молекулярных орбиталей	133
11.4. Твердое состояние	138
11.5. Применения теории химической связи в химии и биологии	146
Глава 12. Окислительно-восстановительные реакции	152
12.1. Степень окисления. Окислители и восстановители	152
12.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	156
12.3. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы	160
12.4. Уравнение Нернста, направление протекания окислительно-вос- становительных реакций в растворах и константы их равновесия	164
12.5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и сельском хозяйстве	167
Глава 13. Комплексные соединения	169
13.1. Основные представления о структуре комплексных соединений	170
13.2. Номенклатура комплексных соединений	172
13.3. Хелаты и комплексы с макроциклическими лигандами	173
13.4. Многоядерные комплексы	177
13.5. Комплексные соединения в водных растворах	177
13.6. Теория координационной связи	182
13.7. Значение комплексных соединений в биологии и сельском хозяй- стве	188
ЧАСТЬ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	190
Глава 14. Водород	190
14.1. Основные свойства водорода	190
14.2. Молекулярный водород	192
14.3. Бинарные соединения	194
14.4. Водородная связь	197
14.5. Вода и кислоты	198
14.6. Роль водорода и воды в природе и сельском хозяйстве	200
Глава 15. Элементы IА-подгруппы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций	202
15.1. Общие свойства лития, калия и других элементов IА-под- группы	203
15.2. Металлическое состояние и бинарные соединения	204

15.3. Кристаллические соли и их растворы. Комплексные соединения	207
15.4. Значение натрия и калия в природе и сельском хозяйстве	213
15.5. Литий, рубидий и цезий	217
Глава 16. Элементы IIA-подгруппы: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий	218
16.1. Общие свойства магния, кальция и других элементов IIA-подгруппы	219
16.2. Бериллий	221
16.3. Магний и кальций	223
16.4. Значение магния и кальция в природе и сельском хозяйстве	228
16.5. Стронций и барий	232
Глава 17. Элементы IIIA-подгруппы: бор, алюминий, галлий, индий, таллий	232
17.1. Общие свойства бора, алюминия и других элементов IIIA-подгруппы	233
17.2. Бор	236
17.3. Алюминий	239
17.4. Галлий, индий, таллий	247
Глава 18. Элементы IVA-подгруппы: углерод, кремний, германий, олово, свинец	248
18.1. Общие свойства углерода, кремния и других элементов IVA-подгруппы	249
18.2. Углерод	252
18.3. Значение углерода в природе и сельском хозяйстве	263
18.4. Кремний	271
18.5. Значение соединений кремния в природе и сельском хозяйстве	280
18.6. Германий, олово, свинец	285
Глава 19. Элементы VA-подгруппы: азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут	287
19.1. Общие свойства азота, фосфора и других элементов VA-подгруппы	287
19.2. Азот	290
19.3. Значение азота в природе и сельском хозяйстве	311
19.4. Фосфор	322
19.5. Значение фосфора в природе и сельском хозяйстве	331
19.6. Мышьяк, сурьма, висмут	338
Глава 20. Элементы VIA-подгруппы: кислород, сера, селен, теллур, полоний	341
20.1. Общие свойства кислорода, серы и других элементов VIA-подгруппы	342
20.2. Кислород	344
20.3. Значение кислорода в природе и сельском хозяйстве	353
20.4. Сера	356
20.5. Значение серы в природе и сельском хозяйстве	363
20.6. Селен и теллур	365
Глава 21. Элементы VIIA-подгруппы: фтор, хлор, бром, иод, астат	367
21.1. Общие свойства элементов VIIA-подгруппы	367
21.2. Фтор	370
21.3. Хлор	373
21.4. Бром и иод	378
21.5. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве	380
Глава 22. Элементы VIIIA-подгруппы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон	382
22.1. Общие свойства элементов VIIIA-подгруппы	382
22.2. Соединения благородных газов	384
Глава 23. Переходные металлы	385
23.1. Общие свойства и особенности переходных металлов	386
23.2. Ванадий	401

23.3. Хром	402
23.4. Марганец	404
23.5. Железо	405
• 23.6. Кобальт	409
23.7. Никель	410
• 23.8. Медь	411
• 23.9. Цинк	413
23.10. Молибден	415
23.11. Особенности лантаноидов и актиноидов	416
23.12. Экология и токсикология металлов	417
Список литературы	422
Предметный указатель	423

Учебное издание

Князев Дмитрий Анатольевич
Смарыгин Сергей Николаевич

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*
Редактор *В. Н. Бораненкова*
Мл. редактор *Л. С. Макаркина*
Художественный редактор *Е. Д. Косырева*
Художник *В. В. Гарбузов*
Технический редактор *В. М. Романова*
Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 8191

Изд. № ХИМ-888. Сдано в набор 11.07.89. Подп. в печать 06.02.90. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. офс. № 1. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 27,0 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форз. 54,25 усл. кр.-отт. 27,76 уч.-изд. л. + + 0,26 уч.-изд. л. форз. Тираж 40 000 экз. Зак. № 421. Цена 1р. 30к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Госкомпечати СССР. 150014. Ярославль, ул. Свободы, 97.

Князев Д. А., Смарыгин С. Н.
К54 Неорганическая химия: Учеб. для вузов по спец. «Агро-
химия и почвоведение». — М.: Высш. шк., 1990. — 430 с.:
ил.

ISBN 5-06-000656-5

Книга состоит из двух частей. Первая часть включает химическое равновесие, направленность химических процессов, строение вещества, периодичность свойств элементов и их соединений, реакции окисления — восстановления, комплексные соединения.

Вторая часть посвящена химии 14 биогенных и 9 микроэлементов. Представлены сельскохозяйственные, биологические и экологические аспекты химии этих элементов.

В конце каждой главы приведены контрольные вопросы и упражнения.

К 1704000000(4309000000)—179 111—90
001(01)—90

ББК 24.1
540