

Editor: GEORGE C. PIMENTEL
Associate Editors: B. H. MAHAN, A. L. McCLELLAN, K. MacNAB, M. NICHOLSON

CHEMISTRY

AN EXPERIMENTAL SCIENCE

Prepared by
Chemical Education Material Study
Under a grant from
The National Science Foundation

Contributors

R. F. CAMPBELL
J. E. DAVIS, Jr.
S. L. GEFFNER
Th. A. GEISSMAN
M. GREENSTADT
C. GRUHN
E. L. HAENISCH
R. H. HERBER
C. R. HURLEY
L. D. LYNCH, Jr.
L. E. MALM
C. E. PARRISH
R. W. PARRY
E. ROBERTS
M. J. SIENKO
R. SILBER
H. L. SORENSEN
L. E. STEINER
M. D. TAYLOR
R. L. TELLEFSEN

Director: J. ARTHUR CAMPBELL
Chairman: GLENN T. SEABORG

W. H. FREEMAN AND COMPANY, Cooperating Publishers
SAN FRANCISCO AND LONDON 1963

ХИМИЯ

КУРС ДЛЯ СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
доктора хим. наук К. Н. СЕМЕНЕНКО

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
профессора Г. Д. ВОВЧЕНКО

Второе издание

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1971

УДК 546+547+577.1

В составлении книги принимала участие большая группа видных американских химиков под общим руководством Г. Сиборга.

Главное достоинство книги — доступное и популярное изложение сложнейших проблем современной химии на достаточно высоком научном уровне. В начале каждой главы приведены высказывания виднейших ученых, характеризующие основную идею главы. Теоретические представления о различных химических явлениях рассматриваются здесь в тесной связи с экспериментом, что позволит эффективно изучать предлагаемый материал. Книга превосходно иллюстрирована. Многие рисунки и схемы подобраны настолько удачно, что по существу не нуждаются в пояснении в тексте.

Книга предназначена для преподавателей и учащихся средних школ, а также может быть использована в качестве учебного пособия по курсу общей химии в нехимических учебных заведениях.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5
БЗ № 64—1970 г—№ 5

ХИМИЯ

Редактор *И. Н. Лаврова*
Художник *С. Г. Ципорин*
Художественный редактор *Н. Г. Блинов*
Технический редактор *Е. С. Потапенкова*

Сдано в набор 16/X-1970 г. Подписано к печати 10/VI-1971 г. Бумага тип. № 2. $70\times90^{1}/_{16}$=21,25 бум. л. 49,73 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 42,27. Изд. № 3/6010. Цена 3 р. 19 к. 1-й завод. Зак. 1437. Тираж 75 000 экз.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Ярославль, ул. Свободы, 97.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для того чтобы стать химиком, нужно прежде всего изучить эту науку и полюбить ее. Для многих ученых старшего поколения увлечение химией начиналось после прочтения интересно написанных популярных книг по различным разделам этой науки.

По мере развития и усложнения химии менялись и совершенствовались методы ее преподавания. В связи с этим все настоятельнее ощущалась необходимость в таком современном учебнике химии, в котором научная глубина и педагогичность сочетались бы с интересным изложением материала.

Настоящая книга — первый удачный пример такого учебника.

Его написала группа американских химиков, которые являются одновременно учеными и педагогами.

С первых же страниц читатель начинает увлекательное путешествие, в результате которого он вначале знакомится с основными понятиями и законами химии, а затем с приложениями в биохимии, геохимии, физике и других смежных науках. Учебник не только знакомит читателя собственно с химией, но и отчетливо показывает, как «далеко простирает химия руки свои в дела человеческие».

Книга отличается педагогичностью, строгостью и стройностью изложения. Впервые в истории учебной литературы нелегкие для понимания представления кинетики и термодинамики изложены столь просто и образно благодаря использованию модельных образов и превосходно выполненных иллюстраций. Книга, впервые вышедшая в СССР в 1967 году, получила высокую оценку советской химической общественности. В настоящее время — это библиографическая редкость.

Нужно надеяться, что предлагаемое читателю второе (стереотипное) издание книги, переведенной на русский язык по рекомендации крупней-

ших ученых Академии наук СССР и Академии педагогических наук СССР, окажется полезным для дальнейшего совершенствования нашего учебного процесса.

Книга рассчитана в основном на учащихся средних школ и техникумов. Она, без сомнения, будет полезной и интересной для преподавателей этих учебных заведений. Немало интересного в ней найдут также студенты и преподаватели высших учебных заведений.

Академик О. Реутов

ГЛАВА 1

Химия — экспериментальная наука

... науки, которые не родились из эксперимента, этой основы всех познаний, бесполезны и полны заблуждений...

Леонардо да Винчи, 1452—1519 гг.

Что такое научное исследование?

Что за наука — химия?

На эти вопросы уже неоднократно отвечали и устно и письменно. В этом курсе мы попытаемся дать на них ответы не только путем рассуждений, но и на основе имеющегося опыта экспериментальной работы. Никто не может вполне определенно выразить словами, насколько захватывающим и интересным является исследование, приводящее к научному открытию. Поэтому мы постараемся вникнуть в процесс исследования, чтобы постичь саму природу науки. Рассматривая проблемы, представляющие интерес для химиков, мы попытаемся понять природу химии как науки экспериментальной.

Проследим мысленно за ходом исследования и как бы вновь совершим важнейшие открытия, исходя из известных фактов. При таком подходе, когда нам известен конечный результат, легче проследить, как шаг за шагом развивалась наука.

1-1. НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Любая форма жизни так или иначе «ощущает» влияние окружающей среды. В зависимости от этого она приспосабливается, чтобы обеспечить свое существование.

Приведем несколько примеров. Восходящее солнце освещает дерево. В ответ на это листья поворачиваются на своих черешках так, чтобы солнечные лучи падали на их поверхность. Это позволяет листьям получить больше солнечного света, а свет — источник энергии, которая приводит в действие удивительную «химическую фабрику», имеющуюся в дереве. В результате дерево растет.

Медведь чувствует приближение осени — может быть, он замечает, что дни становятся короче или что изменилась окраска опадающих листьев. Не узнает ли медведь об этом по какому-то своему, медвежьему календарю, который люди не могут понять? Реагируя на эти изменения в окружающей природе, он находит уединенное место и впадает в спячку. Во время спячки кровяное давление и температура у него понижены, процесс пищеварения замедлен. Медведь затрачивает минимальное количество энергии для поддержания жизни. И это вовсе не случайное совпадение, что медведь впадает в спячку в то время, когда труднее всего добывать пищу, а погода меньше всего благоприятствует этому.

Среди всех живых существ человек воспринимает окружающий мир и реагирует на него наиболее сложно. Человек более любознателен, чем самый «любопытный» котенок. Благодаря своему разуму он чувствует острее, чем, скажем, чувствует антилопа подкрадывающегося льва. Хотя человек устанавливает связь между событиями гораздо медленнее птиц и животных, эта способность в сочетании с разумом позволяет ему отвечать на воздействия среды наиболее целесообразно. Человек *накапливает* информацию об окружающем мире, *систематизирует* ее и *ищет* закономерности в этой информации: человека интересует, *почему существуют эти закономерности*, он *передает* свои знания следующим поколениям. Вот основные черты научной деятельности:

1) накопление информации путем наблюдения;
2) систематизация информации и выявление закономерностей;
3) установление причин существования этих закономерностей;
4) передача приобретенных знаний другим.

Итак, научная деятельность начинается с наблюдения. Наиболее ценно наблюдение в том случае, когда влияющие на него условия точно контролируются. Это возможно, если условия постоянны, известны и их можно изменять по желанию наблюдателя. Такой контроль удобнее всего осуществлять в специальном помещении — лаборатории. Наблюдение, проведенное в строго контролируемых условиях, называется *экспериментом*. **Вся наука базируется на экспериментальной основе.**

1-1.1. Наблюдение и описание

Каждый склонен считать себя хорошим наблюдателем. Однако наблюдательность — это не только способность видеть, это также сосредоточенность, внимательное отношение к деталям, изобретательность и часто даже обыкновенная настойчивость. Рассмотрим пример из нашей повседневной жизни. Подумайте, как много можно написать о таком простом объекте наблюдения, как горящая свеча. Разумеется, необходимо внимательное наблюдение — тщательно поставленный эксперимент. Это значит, что свечу удобнее всего наблюдать *в таком месте, где можно контролировать внешние условия*, т. е. в лаборатории. Но как установить, какие условия необходимо контролировать? Будем готовы к неожиданностям.

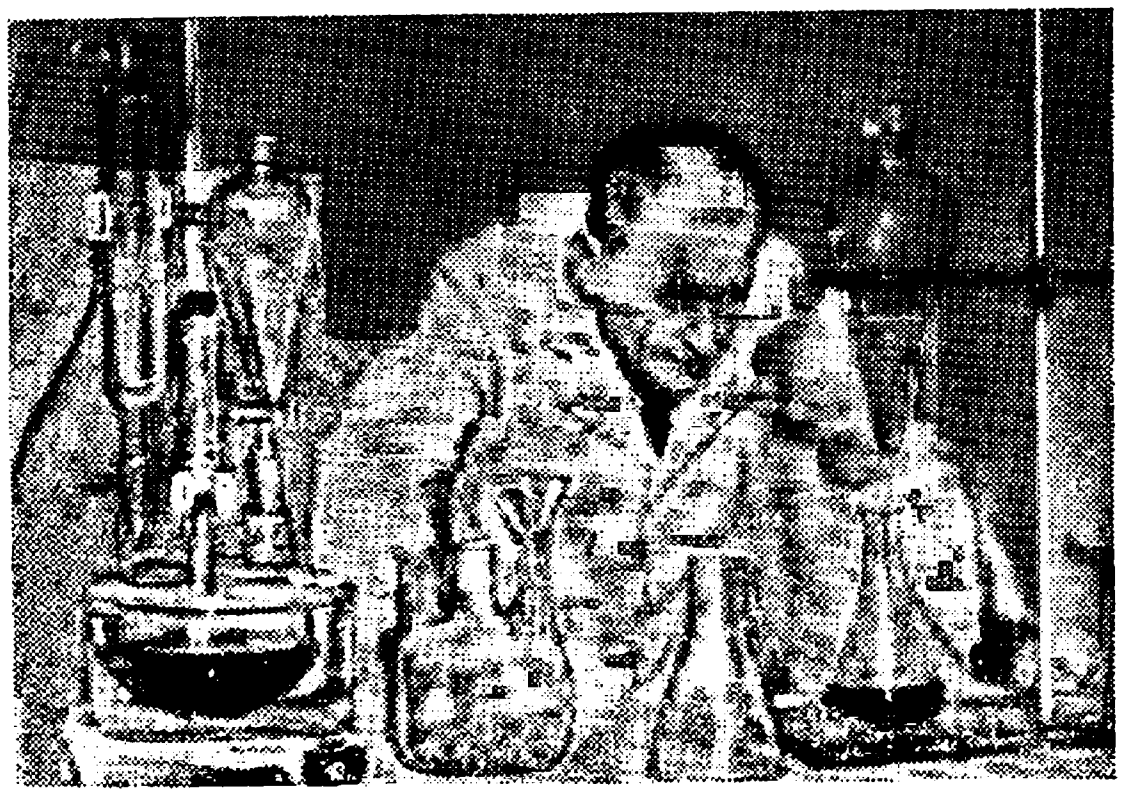


Рис. 1-1. Ученый внимательно наблюдает за ходом опыта.

Иногда нелегко определить, какие условия важны. Вот, например, условия, важные в ряде случаев, но несущественные здесь:

Эксперимент проводится на втором этаже.

Эксперимент проводится днем.

В лаборатории включено освещение.

А вот другие условия, которые могут оказаться существенными в данном случае:

Лабораторный стол стоит близко от двери.

Окна в лаборатории открыты.

Наблюдатель стоит так близко к свече, что дышит на нее.

Почему важны эти условия? Влияют ли они каким-либо образом на горящую свечу? Да. Известно, например, что свеча плохо горит на сквозняке. Условия эти важны, так как от них зависит результат эксперимента. Однако важные условия не всегда так легко распознать, как в этом случае. Хороший экспериментатор уделяет большое внимание поиску условий, которые надо контролировать. От этого часто зависит успех его работы.

Попытайтесь суммировать ваши наблюдения за горящей свечой и потом сравните их с тем, что изложено в приложении 1 (см. стр. 663). Сколько из ваших наблюдений совпало с указанными? Какие явления не замечены вами? Как видите, горящая свеча — сложный и очень удобный объект наблюдения, который можно *тщательно исследовать* и затем *подробно описать*.

1-1.2. Поиск закономерностей

Наблюдения неизбежно приводят к вопросам. Одним из первых является вопрос: «Какие существуют закономерности?» Открытие закономерностей позволяет упростить наблюдения. Несколько отдельных наб-

людений можно объединить и, таким образом, использовать более эффективно.

Однако необходимо помнить о ловушках, встречающихся при поиске закономерностей. Путь исследователя извилист, часто с неожиданными поворотами. При изучении неизвестного явления не всякий шаг ведет к успеху, но другого пути для достижения цели нет. История, которую мы сейчас приведем, наглядно показывает, как осуществляется поиск закономерностей.

История о заблудившемся ребенке, который хотел согреться

Однажды заблудился ребенок. Было холодно, и он решил собрать топливо для костра. Когда он принес к костру различные предметы, то заметил, что одни из них горят, а другие нет. Чтобы не накапливать бесполезные предметы, ребенок стал запоминать, какие предметы горят, а какие — нет (иначе говоря, он организовал сбор информации). После нескольких походов за топливом он систематизировал свою информацию, как показано в табл. 1-I.

Таблица 1-I

Горят	Не горят
Сучья деревьев	Камни
Ручки метел	Черная смородина
Карандаши	Мраморные скульптуры
Ножки стульев	
Флагштоки	Пресс-папье

Такой сбор информации вполне соответствовал цели.

Однако, когда сучьев деревьев и ручек метел не хватило, ребенок попытался обнаружить закономерность, которая позволила бы ему найти новые материалы, способные гореть. Сравнивая предметы, которые горели и которые не горели, по внешнему виду, он отметил закономерность и сделал возможное «обобщение», что *цилиндрические предметы горят*.

Это элементарный логический акт мышления, в результате которого систематизируется накопленная информация. Такой способ называется **индуктивным**; это означает, что *основной вывод делается на основе обобщения отдельных наблюдений* (или «фактов»). Индуктивный способ — это самый эффективный путь запоминания.

На следующий день ребенок отправился на поиски материалов, способных гореть, но он забыл взять свой список. Тем не менее он уже запомнил сделанный вывод, поэтому принес к костру ветку дерева, старую трость



Рис. 1-2. «Цилиндрические предметы горят».

и три бейсбольные биты (удачное предсказание!). Более того, он с удовлетворением отметил, что не стал затрачивать силы на то, чтобы принести к костру некоторые другие предметы: большую дверь, автомобильный радиатор, кусок цепи. Поскольку эти предметы не были цилиндрическими, не было смысла испытывать, горят ли они (рис. 1-2).

Вы, без сомнения, готовы отметить, что это обобщение неправильно! Вовсе нет. Обобщение устанавливает закономерность, открытую среди *всех возможных наблюдений*, и, поскольку число объектов наблюдения ограничено списком, обобщение приемлемо. **Обобщение правильно в определенных пределах, установленных экспериментами, на основании которых выводится правило**. Поскольку мы ограничиваемся предметами, упомянутыми в табл. 1-I (включая трость и биты), то, разумеется, верно, что цилиндрические предметы горят.

Ребенок удовлетворяется своим обобщением, так как его предсказание подтвердилось. На следующий день он уже умышленно не берет с собой список. На этот раз, руководствуясь своим правилом, он приносит в лагерь две бутылки и ось от старого автомобиля. В то же время большая картонная коробка с газетами оставлена им без внимания. За долгую холодную ночь, которая, естественно, последовала вслед за этой вылазкой, он сделал следующие выводы:

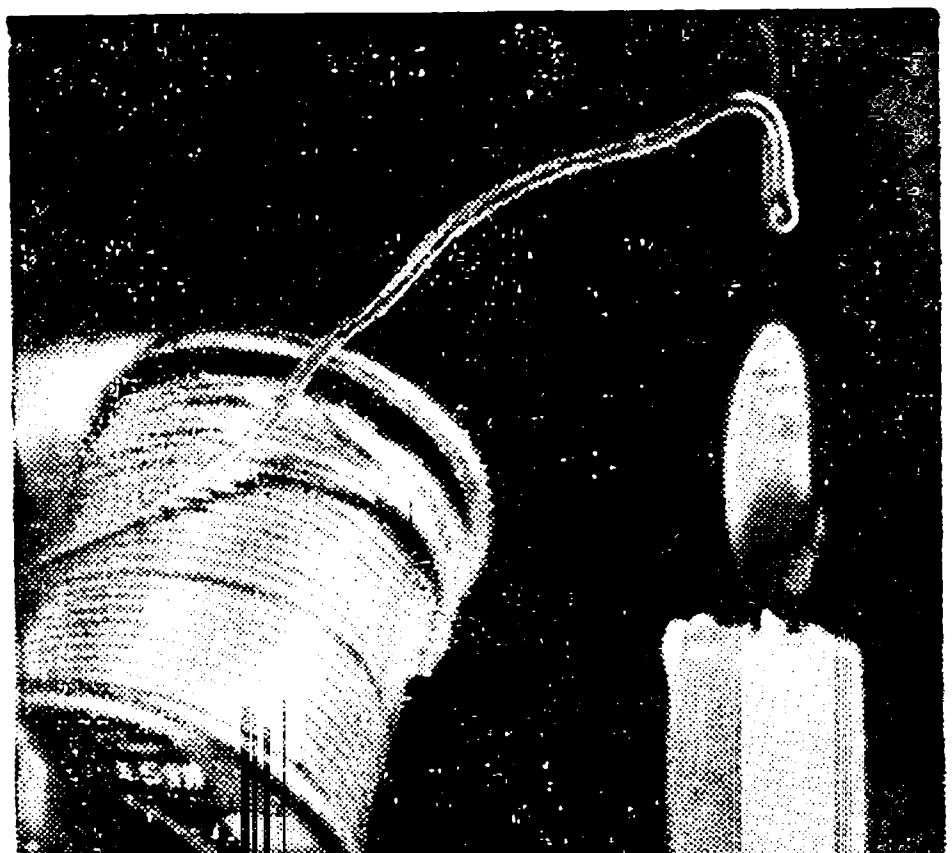
1. Цилиндрическую форму предмета не всегда можно связать со способностью этого предмета гореть.

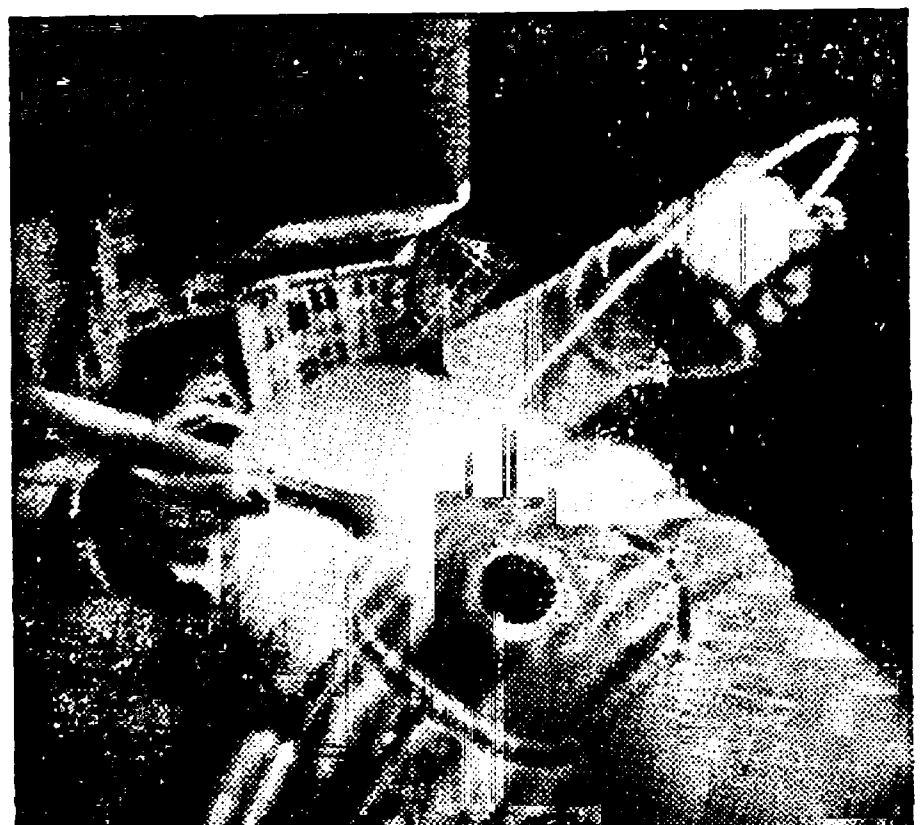
2. Если даже «правило цилиндра» вообще неприменимо, ветки деревьев, ручки метел, карандаши и другие предметы все же горят.

3. В следующий раз нужно захватить с собой список.



Рис. 1-3 Твердые вещества плавятся при определенной температуре





Но, размышляя над расширенным списком, он нашел *новую* закономерность, которая отвечала как таблице, так и новой информации: *деревянные предметы горят*.

Насколько хорошим будет это правило, если вспомнить прежнее разочарование? Это новое открытие побудило ребенка принести к костру дверь, мимо которой он прошел два дня назад, но он не взял цепь, автомобильный радиатор и картонную коробку с газетами.

Не подумайте, что все это шутка. Именно так и совершаются научные открытия. Мы проводим наблюдения, группируем их и стараемся обнаружить закономерности, которые позволили бы нам эффективно использовать наши знания. Закономерности, представленные в виде обобщений, называются *теориями*. Теория существует до тех пор, пока она согласуется с известными явлениями природы или пока с ее помощью можно систематизировать наши знания. Без сомнения, со временем ряд наших научных воззрений покажется столь же абсурдным, как и утверждение, что «цилиндрические предметы горят». И тогда мы будем гордиться новыми воззрениями, сменившими старые. Если вы все же обеспокоены нерешительностью ребенка — он ведь еще не понял, что картонная коробка с газетами может гореть, — не бойтесь. Этот ребенок — «исследователь», и его нерешительные шаги непременно приведут к газетам. Это те же самые шаги, которые привели нас к современному пониманию окружающего мира, к открытию вакцины полиомиелита и посылке ракет на Луну.

Обобщение, касающееся плавления твердых веществ. В ходе эксперимента вы сами открыли важную закономерность в поведении твердых веществ.

При достаточно высокой температуре твердое вещество становится жидким. **Температура, при которой происходит плавление, характерна для данного вещества.** *Если жидкое вещество охладить, то оно затвердевает при той же температуре.*

Это обобщение имеет большое значение. Оно основано на проведенном вами эксперименте. Мы согласны с этим обобщением, так как подобные эксперименты были проведены с сотнями тысяч веществ. *Поседение при плавлении — одна из наиболее часто используемых характеристик вещества.* Поэтому нас интересует, *все ли* твердые вещества можно перевести в жидкое состояние, если достаточно повысить температуру. Нас также интересует, *все ли* жидкости можно перевести в твердое состояние при понижении температуры.

Терминология. Мы знаем, что твердое вещество можно перевести в жидкое состояние, нагрев его до температуры плавления. Путем охлаждения вещество может быть переведено в прежнее состояние. Во многих отношениях твердое и жидкое состояния вещества сходны, и вещество легко переходит из одного состояния в другое. Поэтому их называют различными *фазами* одного и того же вещества. Лед — твердая фаза воды; при

комнатной температуре вода — жидкая фаза. Превращение, происходящее при плавлении твердого вещества или при затвердевании жидкости, называется **фазовым переходом.**

1-1.3. Интерес к выяснению причины явления

Мы уже рассмотрели некоторые особенности научной деятельности. На первом месте стоит тщательное наблюдение в контролируемых условиях, затем идут сбор информации и поиск закономерностей. Есть еще одна особенность, которую можно назвать «интересом к выяснению причины». Она возникает из нашего неудержимого стремления знать больше, чем просто «Что происходит?» Мы должны найти ответ на вопрос: «*Почему* это происходит?» Вероятно, именно эта особенность придает науке наиболее творческий характер. В чем же состоит процесс? Что значит ответить на вопрос, который начинается со слова «почему»?

Объяснения. Давайте рассмотрим, что значит найти объяснение. Представим себе ребенка, надувающего воздушный шар. Он продолжает дуть, а шар все раздувается и становится «тверже». Очевидно, что газ давит на шар изнутри, растягивая его упругие стенки. Почему газ давит на стенки шара все сильнее и сильнее по мере его наполнения? Почему он продолжает оказывать давление «не уставая»? В этих вопросах заключен интерес к выяснению причины.

Ответить на них можно по-разному. Как нам уже известно, один путь — рассмотреть более внимательно шар, точно зафиксировать увиденное и попытаться отыскать закономерность в том, что мы видим. Второй путь — обнаружить подобное поведение в другом, более понятном случае. Возможно, поведение газа в шаре нам удастся объяснить, исходя из явления, механизм которого известен лучше. Иногда удачное объяснение ведет нас в совершенно неожиданном направлении.

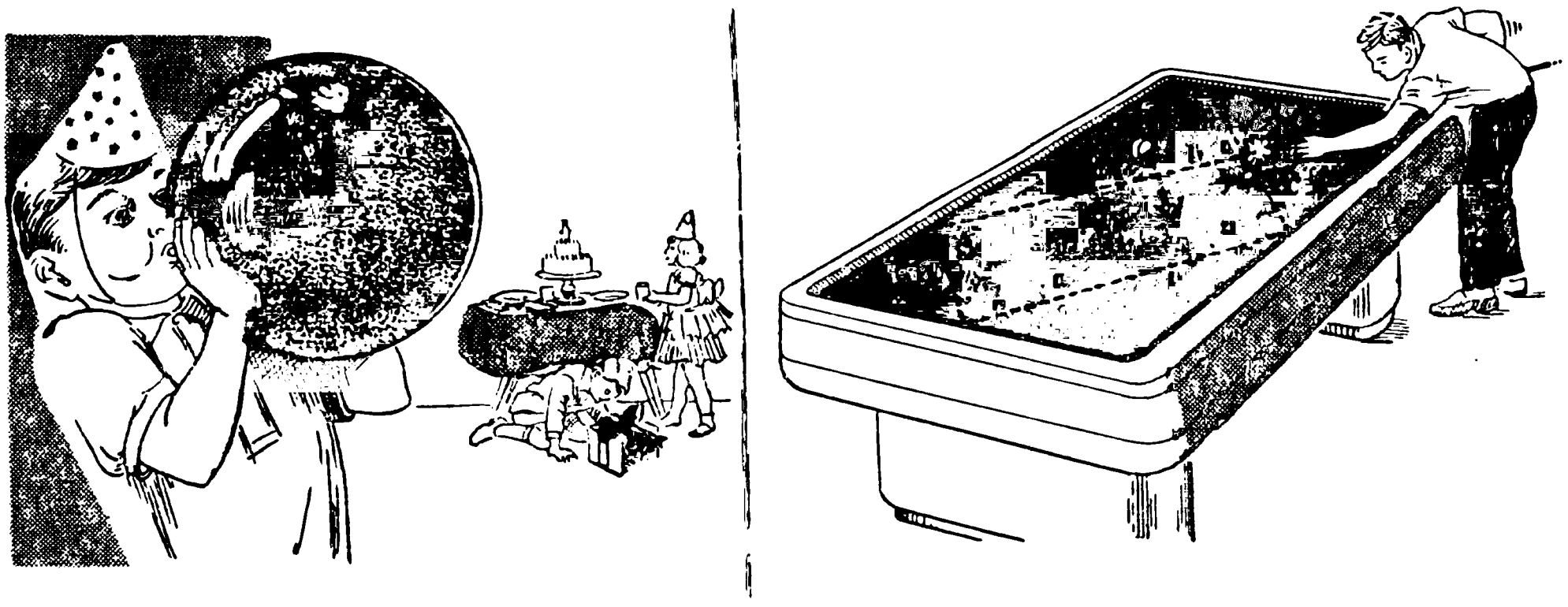


Рис. 1-4. Столкновение бильярдного шара с бортом стола может служить аналогией при объяснении возникновения давления газа.

Рассмотрим движение бильярдного шара. После удара он движется, пока не столкнется с бортом, от которого отскакивает, по-видимому, с прежней скоростью. Шар движется в новом направлении, пока опять не ударится о борт; при этом он еще раз изменяет направление своего движения. Прежде чем остановиться, шар может претерпеть шесть или семь столкновений. Кажется, что шар движется «без устали», так как он вновь и вновь отскакивает от бортов стола. Можно ли провести параллель между «непрерывным» движением шара и «непрерывным» давлением газа в воздушном шаре?

Бильярдные шары давно интересовали не только праздных, но и любознательных людей. Последние заметили, что движение шара можно описать, если принять, что столкновение шара с бортом является упругим. Это значит, что шар, ударяясь о борт стола, давит на него, но и борт в свою очередь давит на шар, так что тот отскакивает без потери скорости. Возможно, поведение частиц газа можно объяснить на основании именно этой теории. Представим себе газ, состоящий из частиц, которые находятся в беспрерывном хаотическом движении в замкнутом пространстве и испытывают *упругие соударения* со стенками, подобно маленьким бильярдным шарам. В любой момент времени одна из частиц ударяется о стенки шара, давит на них и отбрасывается назад. Если частиц много, то за единицу времени произойдет множество таких столкновений, сумма которых обозначается как давление газа. Если в шар добавляется газ, то частиц становится больше; следовательно, увеличивается и число столкновений со стенками в единицу времени. Это значит, что давление газа возрастает. Таким образом, используя бильярдный шар как модель, можно получить возможный ответ на поставленный вопрос.

На этом примере теперь можно рассмотреть суть объяснения. Оно началось с постановки вопроса: «Почему это происходит?»

Вопрос: Почему воздушный шар раздувается по мере наполнения?

Возможный ответ: Вероятно, потому, что газ, заключенный в шаре, представляет собой совокупность мельчайших частиц, которые отскакивают от стенок шара, как бильярдные шары от бортов стола. Отскакивая от стенок, частицы газа давят на них. Если добавить еще некоторое количество газа, то число столкновений со стенками в единицу времени увеличится. Поэтому давление на стенки шара изнутри возрастает и шар раздувается.

Такое объяснение весьма характерно. Оно начинается с вопроса «почему?» о процессе, который *изучен* еще *недостаточно полно*. Ответ дается по аналогии с более понятным явлением. В нашем случае желательно выяснить причину возникновения давления газа в воздушном шаре. Присутствие газа трудно даже почувствовать. Воздух вокруг нас обычно нельзя видеть, попробовать на вкус или определить по запаху (здесь не идет речь о тумане). Его нельзя услышать или почувствовать, если нет ветра. Поэтому мы и пытаемся объяснить свойства газа, исходя из поведения бильярдных шаров, легко поддающихся наблюдению. Их поведение подробно изучено и понятно.

Тогда поиски объяснения сводятся к отысканию общих черт между изучаемой системой и моделью, которая уже изучена. Объяснение считается приемлемым, если:

1) модель понятна, т. е. закономерности поведения системы полностью изучены;

2) аналогия между изучаемой системой и моделью достаточно велика.

Наш пример удается хорошо объяснить, так как:

1) взаимодействие бильярдного шара с бортом стола хорошо изучено и может быть количественно описано;

2) существует достаточно близкая аналогия с давлением газа; если предположить, что газ — это совокупность множества мельчайших частиц, находящихся в непрерывном движении и упруго соударяющихся со стенками шара, в который они заключены, то их поведение можно описать теми же уравнениями, что и движение бильярдного шара. Поэтому наше объяснение природы давления газа удачно.

Теперь, возможно, вы заметите, что ответ на вопрос «почему?» — это просто поиск закономерностей путем рассуждений. В самом деле, тот факт, что частицы газа и бильярдные шары характеризуются некоторыми общими чертами, вполне закономерен. Открытие этой закономерности особенно ценно, так как это сходство не очевидно. Зато польза от открытия подобных закономерностей очень велика. При изучении новой системы исследователь может использовать весь накопленный опыт и все имеющиеся сведения о хорошо изученной системе.

Нагревание стальной проволоки. Такие предположения лучше всего можно понять, если самим взяться за их рассмотрение. Вот пример из вашей лабораторной практики. Вы, вероятно, наблюдали, как ведут себя при нагревании различные твердые вещества — сера, воск, олово, свинец, хлористое серебро и медь. Каждое из этих веществ плавится при определенной температуре. Зная это, можно сделать вывод, что твердые вещества переходят в жидкое состояние при определенной температуре. Дополнительная информация (вам сообщили, что подобным же образом ведут себя сотни тысяч веществ) усиливает вашу уверенность в правильности сделанного обобщения.

Но вот вам продемонстрировали опыт с нагреванием стальной проволоки. По-видимому, этот пример составляет важное исключение из общего правила о плавлении. Ненаблюдательный исследователь может отметить это необычное поведение в своем журнале, указав, что «при нагревании происходит образование искр», и перейдет к следующему образцу. Но любознательный наблюдатель не может не заинтересоваться, почему стальная проволока ведет себя особым образом.

Горение свечи вы исследовали совсем в другом направлении. Вы установили, что в процессе горения играет роль воздух и что продукты сгорания отличаются от исходных веществ.

Здесь мы имеем дело с двумя хорошо изученными и понятными явлениями. Короче говоря мы знаем, что:

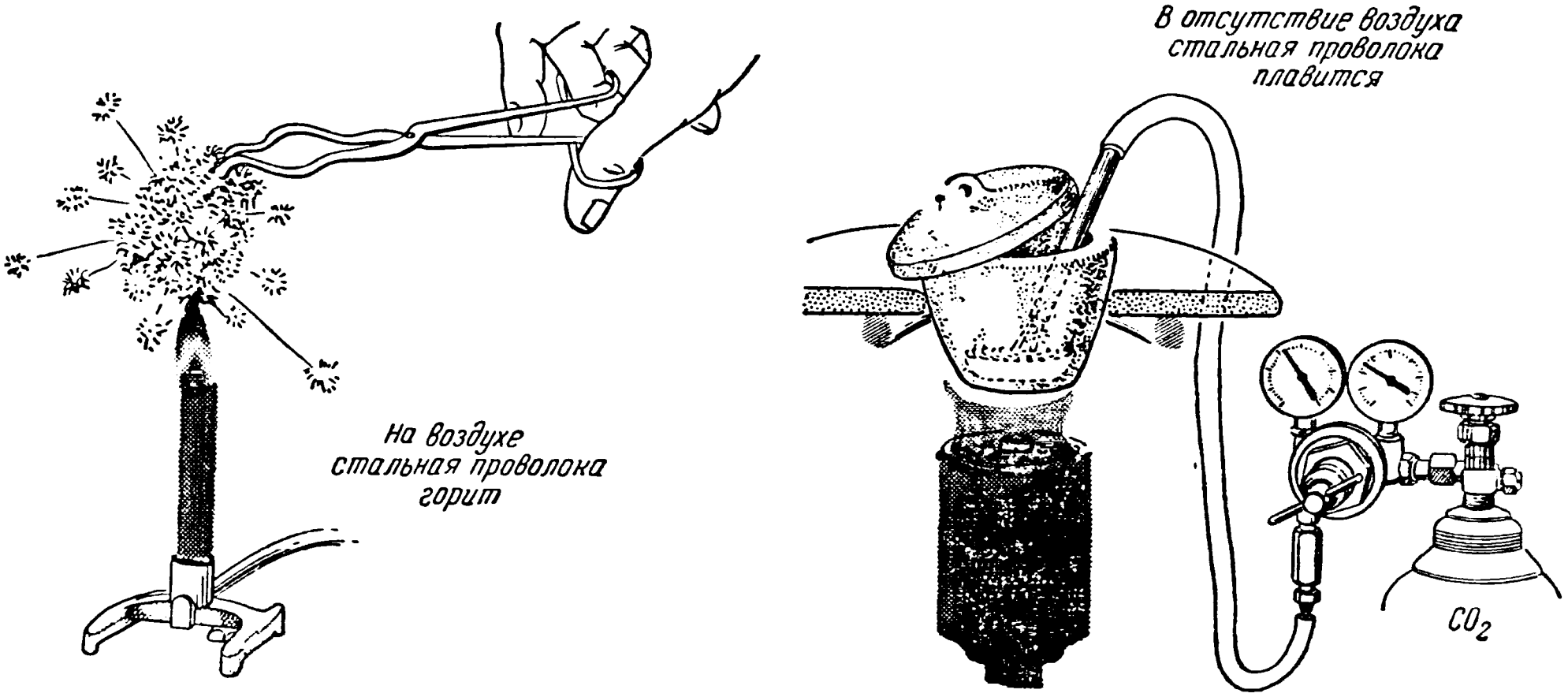


Рис. 1-5. Поведение стальной проволоки при нагревании.

1) твердые вещества при нагревании плавятся;
2) при горении свечи расходуется кислород воздуха.

Мы хотим знать, почему при нагревании стальной проволоки происходит образование искр. Возможно, объяснение должен дать пункт 2. Хотя внешние различия очень велики, поведение стальной проволоки при нагревании, вероятно, можно *объяснить*, зная, как горит свеча.

Можно ли заменить в пункте 2 слово «свеча» словами «стальная проволока»? Возможно, что и при горении стальной проволоки расходуется кислород воздуха. Если это утверждение сопоставимо с горением свечи, то из нашего открытия мы извлекаем определенную пользу. Предполагаемое сходство наводит на мысль, что знания, приобретенные при наблюдении за горением свечи, можно применить к новой системе.

Свеча не горит в отсутствие кислорода, а стальная проволока не будет образовывать искр без кислорода.

Проведем опыт. Посмотрим, какие изменения произойдут со стальной проволокой при нагревании ее в атмосфере инертного газа. Если в лабораторных условиях нагреть стальную проволоку в атмосфере двуокиси углерода, то она расплавится.

Теперь можно утверждать, что специфическое поведение стальной проволоки при нагревании *объяснено*: «Стальная проволока, как и свеча, горит при нагревании на воздухе».

«Стальная проволока, подобно другим твердым веществам, плавится при нагревании в условиях, препятствующих горению».

Такое объяснение поведения стальной проволоки позволяет понять суть процесса выплавки стали (и других металлов). Подобные рассуждения расширяют наше понимание закономерностей в природе. *Все начинается с выяснения* ***причины*** *явления* («*почему?*»).

1-2. ОБ ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ В НАУКЕ

Мы имеем три значения, полученные для температуры плавления органического вещества *пара*-дихлорбензола:

1) температура плавления 53° С;
2) температура плавления 53,2° С;
3) температура плавления 53,203° С.

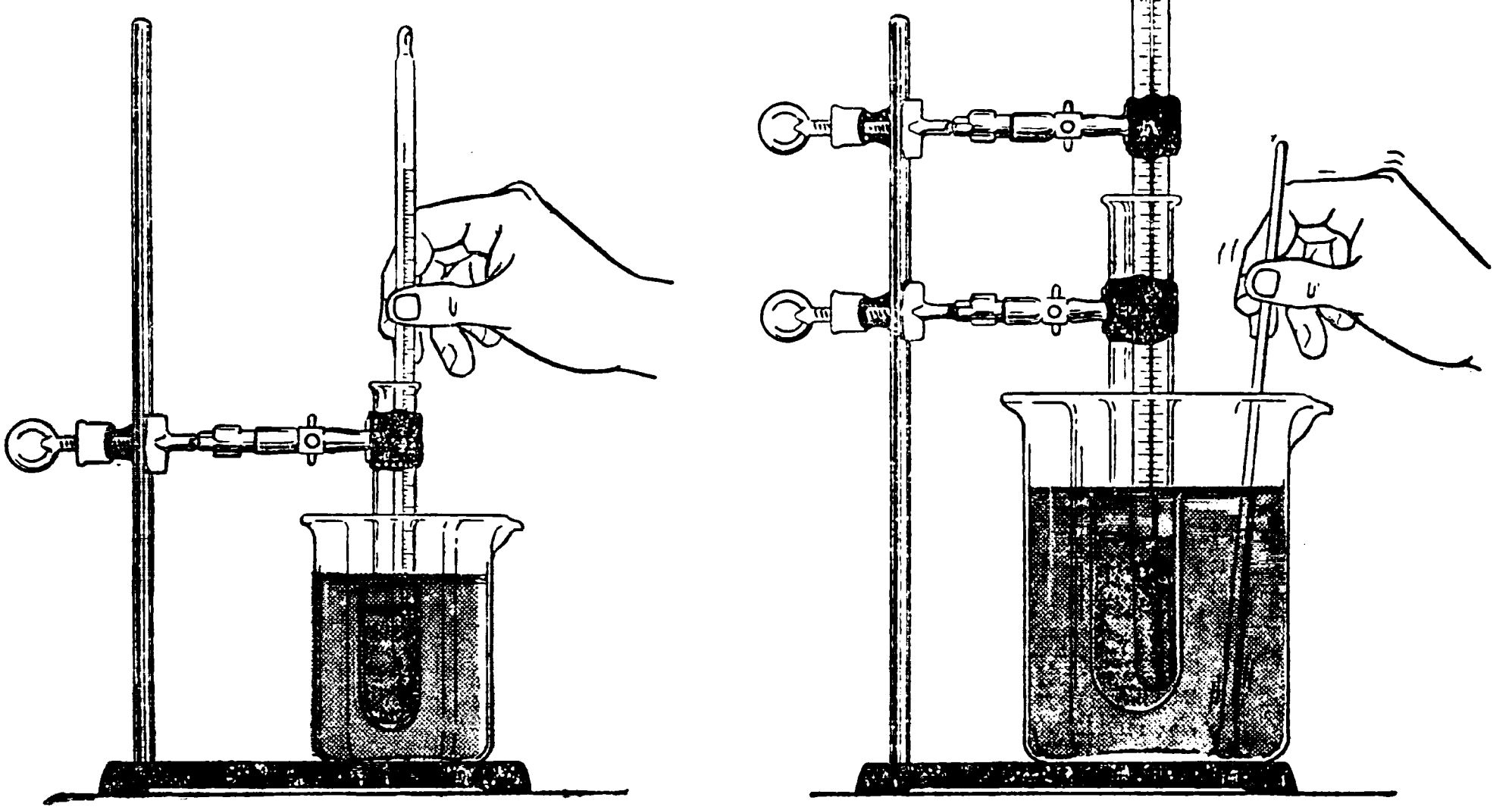
Кажется очевидным, что третье значение более точно, чем второе, а второе точнее первого. Разумеется, вам покажется странным утверждение, что второе значение самое точное из трех. Для того чтобы понять, почему это так, необходимо рассмотреть неопределенность в измерениях.

1-2.1. Неопределенность в измерениях

Научное утверждение дает определенную информацию об окружающем мире. Утверждение бесполезно, если оно сообщает меньше того, что уже известно, и может ввести в заблуждение, если сообщает больше того,

Рис. 1-6. Каждое измерение производится с определенной ошибкой.

Термометр, изображенный на рисунке слева, позволяет производить измерения с ошибкой до ±0,2°С, а термометр, изображенный на рисунке справа, — с точностью до ±0,002°С.



что известно в данный момент. *Наиболее точное утверждение передает только то, что известно, и ничего более.* Таким образом, только рассмотрев, какое из значений сообщает о поведении при плавлении и ничего более, исследователь решит, принять температуру плавления равной 53, 53,2 или 53,203° С.

Рассмотрим лабораторный опыт по определению температуры плавления *пара*-дихлорбензола. Позволяют ли ваши измерения заключить, что температура плавления равна 53, а не 54° С? Вероятно, да. С такой точностью нетрудно измерить температуру. Можно ли провести измерения с такой точностью, чтобы результат находился между 53 и 53,2° С? Это уже сложнее. Результат зависит от точности термометра и умения обращаться с ним. Точность измерения зависит и от того, не было ли местных перегревов твердого вещества при определении его температуры плавления. Пользуясь лупой, можно производить отсчеты более точно, а осторожное нагревание позволяет повышать температуру образца равномерно. Если принять такие меры, то можно утверждать, что температура плавления *пара*-дихлорбензола равна 53,2, а не 53,0° С. Рассмотрим теперь, можно ли настолько уточнить измерения, чтобы различались температуры 53,200 и 53,203° С. С помощью обычных приборов этого сделать нельзя.

На основании этого делаем вывод, что точное измерение дает температуру плавления 53,2° С. Второе утверждение (т. пл. 53,2° С) соответствует именно тому, что известно. Первое утверждение (т. пл. 53° С) недостаточно полно, так как даны только две значащие цифры, хотя уже измерены три. Третье утверждение (т. пл. 53,203° С) дает намного больше, чем известно, поскольку две последние цифры в действительности не были определены экспериментальным путем. Мы видим, что второе утверждение отвечает именно той степени точности, которая имеет смысл и значение. О величине 53,2° С говорят, что она имеет три значащие цифры.

1-2.2. Ошибка при определении расчетной величины. Сложение и вычитание

Результаты научных наблюдений часто зависят от нескольких параметров. Например, необходимо определить изменение температуры воды за время горения свечи (или при затвердевании расплавленного воска, из которого сделана свеча). Изменение температуры Δt — результат двух измерений, а не одного. Это производная величина.

$$\begin{aligned} &\text{Температура после нагревания} = 38{,}5^\circ\,\text{C} \\ &\text{Температура до нагревания} \quad = \underline{\ 9{,}3^\circ\,\text{C}} \\ &\text{Разность температур } \Delta t \qquad = 29{,}2^\circ\,\text{C} \end{aligned}$$

Как это общепринято, постараемся выразить изменение температуры так, чтобы иметь дело с величинами, сообщающими только то, что известно. Для этого надо исследовать, каким образом ошибка, внесенная в измерения температуры в начале и в конце опыта, скажется на конечном

результате Δt. Пусть конечная температура, измеренная другим учеником, равна 38,3° С. Третий ученик получил значение 38,7° С. Очевидно, что измерения, проведенные разными учениками, могут различаться на несколько десятых градуса. Измерения, проведенные учениками, могут отклоняться от нашего значения примерно на 0,2° С. Вполне возможно, что температура, найденная равной 38,5° С, может быть как 38,7° С (выше на 0,2° С), так и 38,3° С (ниже на 0,2° С). В конечном счете можно записать следующее: температура после нагревания равна $38{,}5 \pm 0{,}2$° С.

Такая же ошибка, разумеется, может быть внесена и в измерение начальной температуры, так что наша запись становится следующей:

$$\begin{aligned} \text{Температура после нагревания} &= 38{,}5 \pm 0{,}2\,^\circ\text{C} \\ \text{Температура до нагревания} &= 9{,}3 \pm 0{,}2\,^\circ\text{C} \\ \hline \text{Разность температур } \Delta t &= 29{,}2 \pm \text{??}\,^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Чтобы решить, с какой же ошибкой определена величина Δt, предположим наихудший вариант, что начальная температура равна 9,1, а конечная температура 38,7° С. Тогда разность температур составит 29,6° С. Таким образом, в самом худшем случае ошибка измерения величины Δt равна сумме ошибок, с которыми были определены промежуточные температуры. Поэтому полученный результат можно записать теперь так:

$$\text{Разность температур } \Delta t = 29{,}2 \pm 0{,}4\,^\circ\text{C}$$

На основании вышесказанного легко сделать вывод: для случаев сложения и вычитания максимальная ошибка измерения просто равна сумме ошибок, с которыми были определены слагаемые.

УПРАЖНЕНИЕ 1-1

Вес образца воды определяют как разность между весом кюветы с водой и весом пустой кюветы:

$$\text{Вес воды} = \text{Вес кюветы с водой} - \text{Вес пустой кюветы}$$

Пусть вес кюветы равен 61 ± 1 *г*, а вес заполненной кюветы — 406 ± 1 *г*. Определите вес воды в кювете и максимальную ошибку, с которой этот вес определен.

1-2.3. Ошибка при определении расчетной величины. Умножение и деление

Измерения температуры, описанные в разделе 1-2.2, позволяют вычислить количество тепла, которое выделится при сгорании свечи определенного веса. Тепло измеряется в единицах, называемых калориями. *1 калория (кал) — количество тепла, необходимое для нагревания 1 г воды на*

*1° C**. Для нагревания 2 *г* воды на 1° С надо затратить 2 *кал*, для 10 *г* потребуется 10 *кал*. В общем случае для нагревания w граммов воды на 1° С требуется w *кал*. Но в опыте температура воды повышается на несколько градусов, т. е. изменяется на Δt. Если для нагревания 1 *г* воды на 1° С нужно затратить 1 *кал*, то для нагревания на 5° С — 5 *кал*. В общем случае

Для нагревания w *г* воды на Δt °С затрачивается $w\Delta t$ *кал* (1)

Мы вновь сталкиваемся с двойной проблемой: во-первых, требуется определить количество тепла и, во-вторых, ошибку, с которой эта величина вычислена.

Количество тепла q можно вычислить по уравнению (1), т. е. оно равно произведению веса воды и разности температур:

$$\text{Вес воды} = 345 \pm 2\ г$$
$$\Delta t = 29{,}2 \pm 0{,}4\ °\text{C}$$

Тогда количество тепла вычисляют следующим образом:

$$q = 345 \cdot 29{,}2 = 10\,074 \pm ?\ кал$$

Как и раньше, можно найти ошибку определения величины q, рассматривая наихудший из возможных вариантов сочетания ошибок, с которыми были определены промежуточные величины. Пусть вес воды точно равен 343 *г*, Δt точно равно 28,8° С. Тогда результат будет меньше 10 074 *кал*. Пусть теперь вес воды точно равен 347 *г* и Δt точно равно 29,6° С Тогда результат будет больше 10 074 *кал*. Эти предельные значения определяют ошибку конечного результата:

Минимальное значение	*Максимальное значение*
$343 \cdot 28{,}8 = 9878{,}4$ *кал*	$347 \cdot 29{,}6 = 10\,271{,}2$ *кал*

Из этих данных видно, что результат 10 074 *кал* может быть определен с ошибкой почти 200 *кал*. Теперь можно записать результат вместе с допущенной ошибкой:

$$q = 10\,074{,}0 \pm \sim 196\ кал$$

Поскольку точность невелика, с полным правом можно написать, что

$$q = 10\,100 \pm 200\ кал$$

Ошибка в конечном счете также зависит от ошибок, внесенных в промежуточные измерения.

---

* Количество тепла, необходимое для нагревания 1 *г* воды на 1° С, постоянно с точностью 0,2% в интервале от 8 до 80° С. Раньше калория определялась как количество тепла, необходимое для нагревания 1 *г* воды от 14,5 до 15,5° С.

УПРАЖНЕНИЕ 1-2

Определите ошибку, с которой вычислена величина $w\Delta t$, учитывая только ошибку измерения температуры [т. е. ошибкой определения веса воды (345 *г*) можно пренебречь]. Таким же образом определите ошибку, с которой вычислена величина $w\Delta t$, учитывая только ошибку измерения веса воды, равную ± 2 *г* (ошибкой измерения температуры можно пренебречь). Сравните вклад ошибок измерения обеих величин в общую ошибку, равную приблизительно 200 *кал*.

Ошибка, равная ± 200 *кал*, не является просто суммой ошибок, с которыми были определены измеряемые величины: $\pm 0{,}4^\circ$ С и ± 2 *г*. Вместо этого сумма ошибок определения w и Δt выраженных в процентах, определяет ошибку в конечном произведении или частном. Существует простой способ приблизительного расчета, основанный на использовании понятия значащих цифр. Этот способ расчета описан в разделе 1-2.5.

1-2.4. В науке не существует абсолютно точных величин

Каждый измерительный прибор имеет свои ограничения, которые определяют его точность. Поэтому каждое отдельное измерение проводится с некоторой ошибкой. Поскольку любая закономерность в природе установлена путем наблюдений, каждая закономерность (закон, правило, теория) характеризуется некоторой присущей ей неопределенностью.

Всякое научное утверждение включает некоторую неопределенность.

Вывод:

Абсолютно точных научных выводов не существует.

1-2.5. Как определяется ошибка

Мы рассмотрели два метода определения ошибки. Удобнее всего пользоваться символом $\pm$; при этом достигается наилучшая оценка ошибки. Грубая оценка ошибки рядом цифр применяется чаще, но она, естественно, менее точна. Последней из значащих цифр и присуща некоторая ошибка. Так, запись $53{,}2^\circ$ С означает, что первый знак после запятой определен с некоторой ошибкой, что не относится к первому и второму знакам до запятой. ***Значащими цифрами*** *называются те, достоверность которых не вызывает сомнений, и еще одна, которой присуща некоторая ошибка.* Всегда следует употреблять только значащие цифры, и везде, где это представляется возможным, следует добавлять более точное обозначение $\pm$.

Нам надо установить удобные правила для отыскания максимальной ошибки в приведенных величинах. Для суммы или разности это сравнительно легко. В этих случаях ошибки измерения промежуточных вели-

чин просто складываются. Существует сравнительно простое правило для определения ошибок произведения и частного. *Величины ab и a/b имеют тот же порядок ошибки, что и наименее точно определенная величина, т. е. a или b.*

УПРАЖНЕНИЕ 1-3

В разделе 1-2.3 мы в результате умножения $345 \cdot 29{,}2$ получили 10 074,0 *кал*.

а) Сколько значащих цифр в величине 345? 29,2?

б) Сколько значащих цифр должно остаться в величине 10 074,0?

в) В числе 10 074,0 точно определено шесть цифр — больше, чем можно гарантировать. Запишите это число в соответствии с вашим ответом на вопрос (б). Сравните ваш результат с приведенным в разделе 1-2.3, где $q = 10\,100 \pm 200$ *кал*.

1-3. ПЕРЕДАЧА НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Одной из важнейших движущих сил прогресса в развитии наших представлений об окружающем мире является способность людей передавать накопленную информацию грядущим поколениям. Ученым XX в. уже не надо открывать, что материя состоит из атомов — это сделано в XVIII в. Джоном Дальтоном. Дальтон изложил свои идеи о том, что материя состоит из атомов, а также наблюдения, которые явились экспериментальной основой для этих идей, в целом ряде научных публикаций. Изучая имеющуюся литературу, современный ученый может оценить значение гипотезы, факты, которые этой гипотезой объясняются, и пределы ее применимости. Он способен быстро достигнуть границ познания, обусловленных ограничениями в принятой нами модели свойств материи.

Почти безошибочно можно сказать, что открытие ученого представляет ценность *только* в том случае, если оно стало достоянием других. Если бы Дальтон не сообщил другим о своих идеях или не попытался убедить своих коллег (с помощью дополнительных аргументов), то кому-то пришлось бы сделать это заново.

Передача знаний — важная часть научной деятельности. Первым условием является грамотное использование языка. Если идея неточно выражена, устно или письменно, то ее можно понять лишь с трудом. Аргумент теряет свою силу, если он неясно сформулирован. Суть мысли может затеряться среди массы лишних слов. *Выбирайте точные выражения и пользуйтесь языком правильно.*

Способ выражения вашей идеи во многом зависит от имеющейся информации. Как правило, чем лаконичнее изложена закономерность, тем она более ценна. Часто обобщение можно сделать несколькими способами,

и трудность заключается в выборе лучшего из них. Покажем это на примере.

На рис. 1-7 изображен насос, соединенный шлангом с манометром, причем манометр не позволяет газу выйти из насоса. Если нажать на рукоятку насоса, то поршень опускается, в результате чего объем газа уменьшается и стрелка манометра отклонится. Манометр показывает, что давление газа возросло. При дополнительном увеличении давления объем снова уменьшается и т. д. Мы видим, что *с увеличением давления объем уменьшается.* Это качественное утверждение описывает закономерность поведения ограниченного количества газа. Такая качественная формулировка — самый грубый способ выражения закономерности.

Любознательный наблюдатель, стараясь понять эту закономерность, может увидеть необходимость в более тщательном исследовании. Он может создать новую систему, более удобную для точных измерений объема и давления. Тогда после проведения ряда измерений он получит результаты, указанные в табл. 1-II.

Составление таблицы результатов — второй способ выражения закономерности. По третьему способу результаты измерений можно представить графически в координатах объем — давление, как это показано на рис. 1-8. После того как проведено точное измерение, может представиться необходимым математическое описание процесса. Иногда при проверке данных выявляется их взаимосвязь. В ряде случаев наличие графика, например такого, как на рис. 1-8, позволяет обнаружить вид мате-

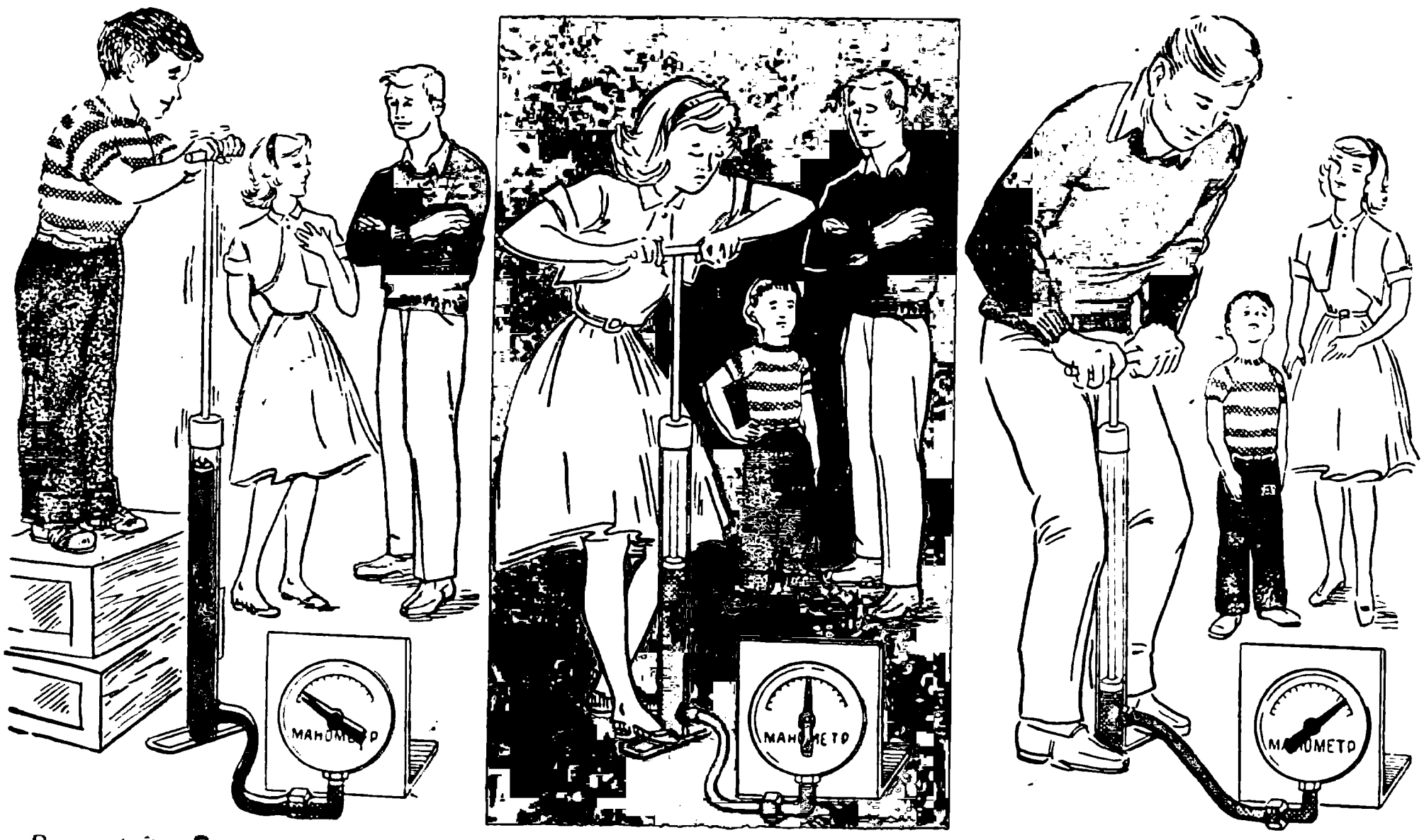


Рис. 1-7. Зависимость давления определенного количества газа от занимаемого им объема.

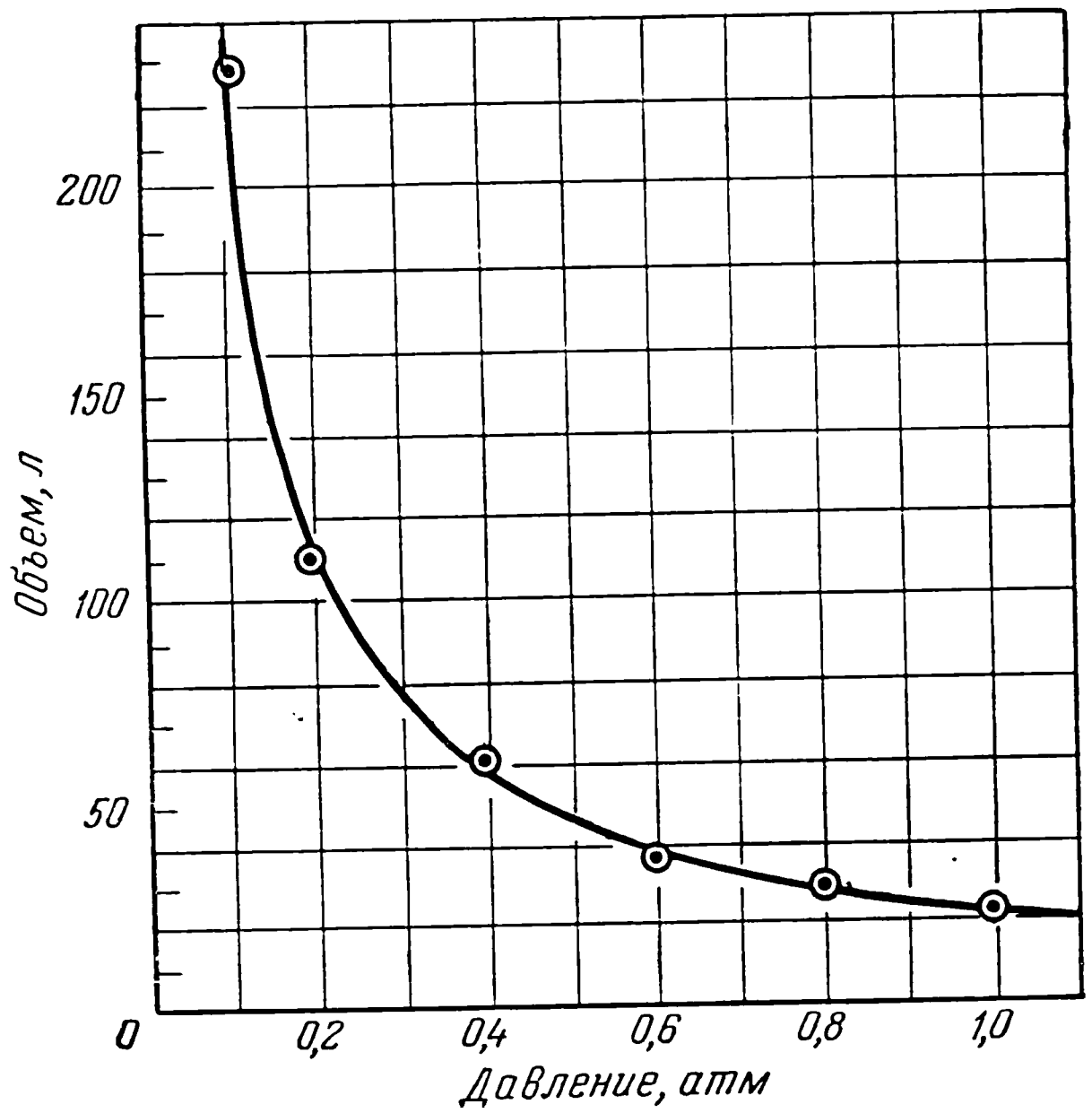


Рис. 1-8. Зависимость объема, занимаемого 32,0 г кислорода при $t = 0°C$, от давления.

матической зависимости. В рассматриваемом случае экспериментальная кривая напоминает гиперболу — кривую, которая описывается уравнением $xy = \text{const}$. Перемножим попарно значения объема и давления, как это сделано в третьей колонке табл. 1-II. Мы видим, что в пределах десятикратного увеличения давления произведение PV почти постоянно. Отклонения имеются — это видно как в таблице, так и по разбросу точек около плавной кривой, показанной на рис. 1-8. Беспорядочный характер отклонений от постоянного значения подтверждает, что они обусловлены ошибкой, вносимой при эксперименте. Можно так поставить эксперимент, чтобы величина ошибки не превышала $\pm 0{,}6$ (как это сделать, показано в упражнении 1-4). Теперь с достаточной уверенностью можно записать:

$$PV = 22{,}4 \pm 0{,}6$$

Итак, мы нашли четыре способа выражения зависимости между давлением и объемом газообразного кислорода:

а) *качественный*: с увеличением давления объем газа уменьшается;

б) *количественный*: сведение результатов опыта в таблицу, из которой видна взаимосвязь объема и давления газа;

в) *графический*: путем построения кривой, выражающей зависимость между объемом и давлением 32,0 *г* кислорода при 0° С, как на рис. 1-8;

г) *математический*: $PV = 22{,}4 \pm 0{,}6$,

где P — давление, *атм*; V — объем 32,0 *г* кислорода при 0° С, *л*.

Очевидно, что запись (а) гораздо менее ценна, чем любая из других записей (б, в, г), которые имеют количественный характер. Относительная ценность записей (б, в, г) зависит от характера дальнейшего применения.

Таблица 1-11

Давление и объем 32,0 *г* кислорода при 0°С

Давление, *атм*	Объем, *л*	*PV*
0,100	224	22,4
0,200	109	21,8
0,400	60,0	24,0
0,600	35,7	21,4
0,800	27,7	22,2
1,00	22,4	22,4
	Среднее 22,4 ± 0,6	

Данные табл. 1-11 дают наиболее полное представление о поведении кислорода. При графической записи (рис. 1-8) изменение значений представлено в виде плавной кривой, проведенной через возможно большее число экспериментальных точек. Ошибки, вызванные неточностями опыта, приводят к разбросу экспериментальных точек. Поэтому графическая запись выявляет относительность измерений. Плавная кривая «сглаживает» эти ошибки и позволяет определять объемы при промежуточных давлениях (т. е. интерполировать экспериментальные данные). Однако с практической точки зрения математическая запись (г) часто оказывается наилучшей. Это самая краткая форма записи. Закономерность здесь выражена очень ясно, и вместе с тем отчетливо видна ошибка измерения. Математика имеет очень большое значение для химии.

Независимо от способа записи *все* научные «правила», «законы» и «теории» являются выражением закономерностей природы. Их ценность зависит от количества имеющихся экспериментальных доказательств, которые подтверждают, что то или иное «правило», «закон» или «теория» соответствует реальному факту. При таком условии эти закономерности можно использовать для предсказания результатов исследования.

УПРАЖНЕНИЕ 1-4

а) Сложите шесть значений PV в табл. 1-11 и разделите полученный результат на 6, чтобы получить среднее значение $(PV)_{ср}$.

б) Составьте четвертую колонку табл. 1-11, в которой укажите отклонения каждого из значений PV от среднего. Озаглавьте эту колонку

«Отклонение от среднего значения» и вычислите отклонение каждого из приведенных значений. Например, отклонение для второго значения будет равно — 0,6 (так как 21,8—22,4 = —0,6).

в) После этого сложите все эти отклонения без учета знаков и разделите на 6, чтобы вычислить среднее отклонение.

г) Сравните результаты, полученные в упражнениях (а) и (в), с результатом, приведенным в таблице,

$$\text{Среднее значение} = 22{,}4 \pm 0{,}6$$

1-4. ОБЗОР

Эта глава начата с утверждения, что посредством опыта мы познаем сущность научного исследования. В этом можно убедиться при проведении лабораторных работ. **Сущность науки состоит в систематическом исследовании окружающего мира.** В этой главе мы выяснили, как проводятся эти исследования. Следующие главы книги посвящены тем специфическим областям исследований, с которыми имеют дело химики. Прежде чем перейти к рассмотрению вопроса, что представляет собой химия, давайте сделаем обзор того, что можно проделать в лаборатории, сосредоточив внимание на особенностях науки.

1-4.1. Накопление информации в результате наблюдений

Наблюдение за горящей свечой обнаруживает, что явление это весьма сложно. Оно показывает также важность и ценность тщательного изучения и внимательного отношения к деталям процесса.

При проведении исследований будьте внимательны и готовы ко всяким неожиданностям. Заносите в свой рабочий журнал сразу же все, что вы наблюдаете. Часто бывает важно время наблюдения. Полнота записи — самое ценное качество хорошего рабочего журнала. Четкость записей, чистота и аккуратность при ведении журнала делают ваши записи более ценными. По возможности подготовляйте свое рабочее место в соответствии с результатами, которых вы можете ожидать. Это гарантирует вас от того, что вы забудете отметить важное явление, и избавит от лишней работы во время проведения эксперимента.

Помните, *что химия базируется на экспериментальной основе. Эксперимент — это последовательный ряд наблюдений, проводимых в контролируемых условиях. Хороший экспериментатор должен быть очень наблюдательным.*

1-4.2. Сбор информации и поиск закономерностей

Простое накопление фактов еще не является наукой. В самом деле, научный прогресс давно бы прекратился, если бы мы ограничивались простым сбором информации. Иметь дело со множеством фактов можно только

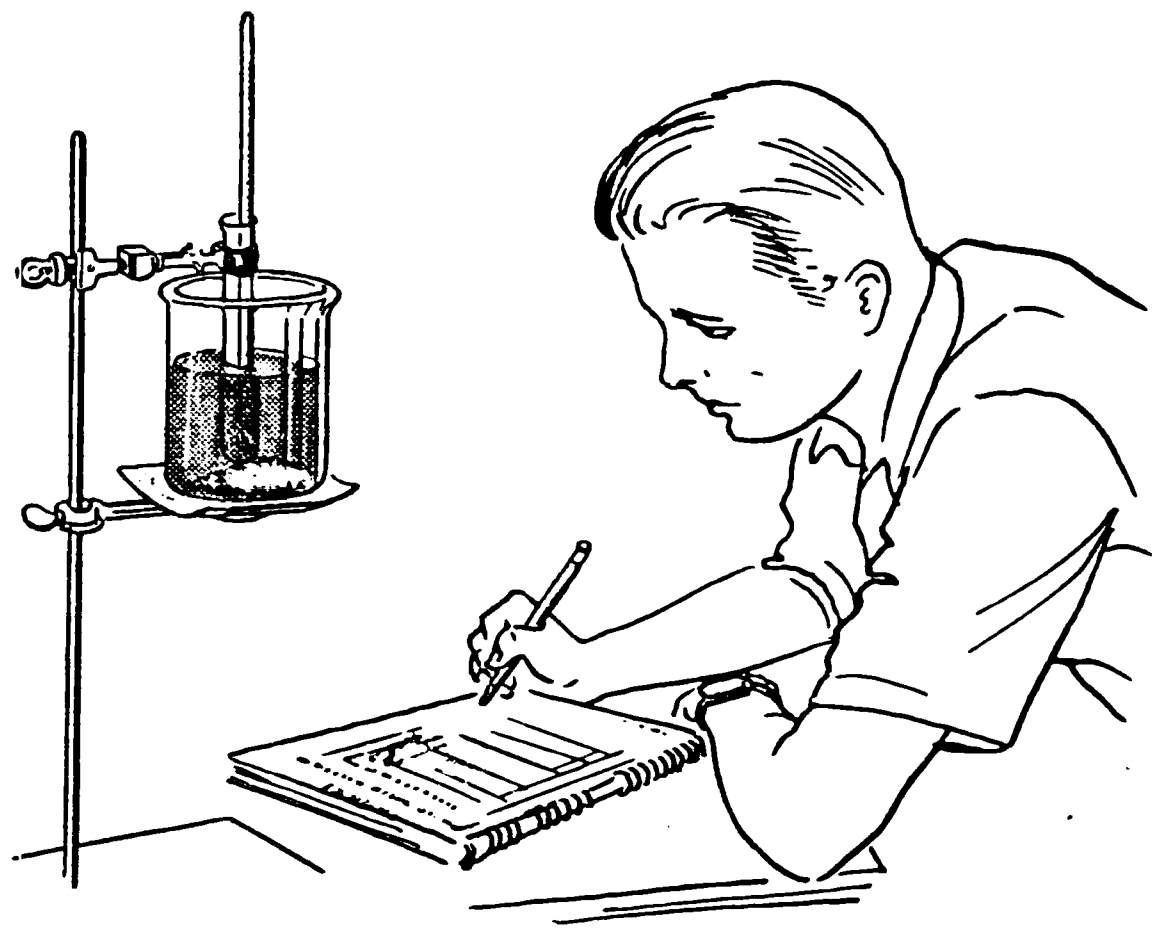


Рис. 1-9. Хороший экспериментатор всегда внимательно наблюдает за проводимым опытом и тщательно записывает в рабочий журнал полученные результаты

в том случае, если они целесообразно «рассортированы». Такое расположение фактов мы называем «сбором информации» и «поиском закономерностей».

Для поиска закономерностей нет единого рецепта. Очевидно, именно поэтому исследовательская работа и интересна и дает удовлетворение. Здесь имеются большие возможности для проявления индивидуальности, проверки сообразительности и способностей. Вы тоже можете испытать удовлетворение, которое получает ученый при выяснении непонятного явления в результате тщательно проведенного эксперимента.

При изучении процесса горения свечи внимание привлекло присутствие жидкости на ее верхней части. Это заставило заинтересоваться поведением других твердых веществ в аналогичных условиях. В поисках закономерности мы пытались экспериментально установить, как ведут себя при нагревании другие твердые вещества. Наши первые исследования привели к выводу, что твердые вещества при нагревании плавятся при определенной температуре. При этом мы получили двойную пользу: нашли хорошее объяснение результатов ряда опытов и создали основу для предсказания поведения при нагревании твердых веществ, свойства которых мы до этого не изучали. *Правильность этого предположения подтверждается рядом очевидных доказательств.*

1-4.3. Интерес к выяснению причины явления

Кульминацией исследования окружающего нас мира является постановка вопроса: «Почему происходит это явление?» Мы ищем *объяснения.* Например, мы видим, что объяснение сводится к открытию общих черт, свя-

зывающих непонятное нам явление с явлениями, которые мы понимаем. Это вид наиболее плодотворной научной деятельности, который ведет к изучению явления. Научитесь задавать себе вопрос «почему»?, когда вы наблюдаете за чем-либо — в стенах ли химической лаборатории или в повседневной жизни. Это ценная привычка, которая часто делает нашу жизнь более полной и интересной.

Вы уже имели возможность задать много вопросов «почему?» за время работы в лаборатории. В самом деле, таких вопросов вполне достаточно, чтобы создать основу для остального курса. Некоторые из вопросов, которые могут возникнуть при проведении ваших экспериментов, приведены в конце главы. Можете ли вы дополнить этот перечень? На сколько вопросов вы можете ответить? На наших последующих занятиях мы найдем ответ на большинство из них. Возможно, на некоторые из них мы все же не получим удовлетворительных ответов. Эти вопросы наиболее интересны, так как нацелены в будущее — *ваше* будущее.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ НАБЛЮДЕНИИ ЗА ГОРЯЩЕЙ СВЕЧОЙ

1. Почему твердое вещество при плавлении поглощает тепло?
2. Почему при горении свечи выделяется тепло?
3. Почему тепловой эффект химической реакции значительно больше теплового эффекта фазового перехода?
4. Почему свеча взаимодействует с воздухом, образуя двуокись углерода и воду, а вода и двуокись углерода не реагируют с образованием свечи и воздуха?
5. Почему не реагирует с воздухом (т. е. не загорается) свеча, лежащая в ящике вашего письменного стола? Почему она «ожидает», пока вы ее зажжете? Какова роль спичек при зажигании свечи?
6. Почему зажженная свеча горит медленно, тогда как фитиль спиртовки сгорает быстро?
7. Для чего в свече фитиль?
8. Сколько воды и двуокиси углерода образуется при горении свечи?
9. Почему известковая вода при пропускании двуокиси углерода становится мутной?
10. Почему при горении серы появляется неприятный запах, а при горении стальной проволоки возникают искры?
11. Почему пламя свечи окрашено?
12. Почему основание пламени свечи имеет синюю окраску?
13. Что представляет собой темная зона пламени свечи?
14. Почему пламя свечи больше коптит на ветру?

ГЛАВА 2

Гипотеза и рабочая модель в науке. Атомно-молекулярная теория

... гипотезы должны служить только для объяснения свойств вещей, а не для предсказания этих свойств, за исключением тех случаев, когда они могут оказаться полезными при эксперименте.

Исаак Ньютон, 1689 г

Поиск закономерностей — один из видов научной деятельности. Закономерности, которые непосредственно связаны с результатами экспериментов, обычно называют правилами или законами. Более абстрактная закономерность, выражающая внутреннюю аналогию, называется моделью, теорией или принципом. Так, поведение кислорода, выраженное уравнением $PV = \text{const}$, определяется законом*, с проявлением которого мы сталкиваемся во всех случаях. Объяснение подобного закономерного поведения газа с помощью движения частиц называется теорией. Связь уравнения, описывающего поведение газа в зависимости от изменения давления или объема, с уравнением, описывающим столкновение бильярдных шаров, носит весьма абстрактный характер. Тем не менее правила, законы, модели, теории и принципы имеют практическую ценность, так как являются результатом систематизации наших экспериментальных знаний. Все они устанавливают закономерности среди известных фактов.

При выявлении внутренних аналогий появляются более абстрактные закономерности. Когда сходство касается реальной физической системы (как, например, сталкивающиеся бильярдные шары), объяснение обычно называется моделью. Если же сходство выражается абстрактно (например, математическим уравнением), то его объяснение обычно называется теорией. Однако не следует делать особого различия между моделью и теорией. В дальнейшем термины «модель» и «теория» мы будет употреблять как равнозначные.

---

* Закон Бойля, называемый так по имени Роберта Бойля, впервые открывшего эту закономерность.

Иногда мы находим несколько объяснений для одного и того же явления. Когда это случается, наибольшее признание получает самая плодотворная теория (модель). Такая модель обычно указывает на новые направления в научной мысли, приводящие нас к новым экспериментам, и в результате становятся известными новые факты. Часто новые факты требуют дополнительной разработки модели. Случается и так, что новые факты резко опровергают модель, и тогда ей следует предпочесть другую. Разработка и отказ от тех или иных моделей и теорий отражают расширение нашего познания окружающего мира.

Посмотрим, как разрабатывается модель.

2-1. РАЗРАБОТКА И РАЗВИТИЕ НАУЧНОЙ МОДЕЛИ

В качестве примера можно исследовать, как возникло наше объяснение поведения газов.

Вопрос: Почему шар раздувается по мере наполнения?

Возможный ответ: Вероятно потому, что газ, находящийся в шаре, состоит из множества мельчайших частиц, которые отскакивают от стенок шара, как бильярдные шары от бортов стола. Отскакивая от стенок шара, молекулы газа давят на них.

Эта модель полезна, так как, во-первых, можно математически вычислить, с какой силой бильярдный шар давит на борт стола при одном соударении, и, во-вторых, с помощью такого же расчета можно описать природу давления газа, заключенного в шаре. Поскольку наше объяснение правдоподобно, оно способствует дальнейшей работе мысли. Например, теперь нас может заинтересовать вопрос, можно ли объяснить на основании нашей модели газа постоянство произведения объема и давления для кислорода (см. табл. 1-II).

2-1.1. Взаимосвязь между объемом и давлением для кислорода

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1-II, показывают, что при уменьшении объема газа наполовину давление повышается вдвое. Как это наблюдение связано с предположениями, лежащими в основе нашей модели? Представим себе частицы кислорода, совершающие колебательное движение между стенками сосуда. Давление зависит от силы толчка, сообщаемого стенке при каждом столкновении, и от частоты столкновений. Если объем уменьшить вдвое, оставив число частиц неизменным, то число частиц в единице объема должно удвоиться. Поэтому частота столкновений со стенками увеличится в 2 раза, а это означает, что вдвое возрастет и давление. Итак, наша модель согласуется с наблюдением, что при уменьшении объема в 2 раза давление удваивается.

2-1.2. *Взаимосвязь между объемом и давлением для других газов*

После установления характера взаимосвязи между объемом и давлением для кислорода нас, естественно, будет интересовать, применима ли эта модель к другим газам. Так развитие теории приводит нас к новым экспериментам, обеспечивающим непрерывное расширение наших знаний об окружающем мире. Они намного более эффективны, чем эксперименты, поставленные «наугад».

Два других газа, поведение которых интересует химика, — это аммиак и хлористый водород. Применима ли к ним наша модель в той же мере, как и к кислороду? Чтобы узнать это, надо провести опыты, которые точно воспроизводили бы условия опытов, проведенных с кислородом. В табл. 2-I приведены значения PV для 32,0 *г* газообразного аммиака при 0° С. В табл. 2-II приведены значения PV для 32,0 *г* хлористого водорода.

Мы видим, что и для этих двух газов при постоянной температуре значения PV постоянны. Следовательно, наша модель применима к этим газам в той же мере, как и к кислороду. С другой стороны, для равных весовых количеств различных газов числовые значения PV неодинаковы. Так, 32,0 *г* кислорода при 0° С и давлении 1 *атм* занимают объем 22,4 *л*. Аммиак, взятый в том же весовом количестве, занимает в тех же условиях объем 42,1 *л*, а хлористый водород — 19,6 *л*. Чтобы объяснить эти различия, необходимо усовершенствовать нашу модель газов.

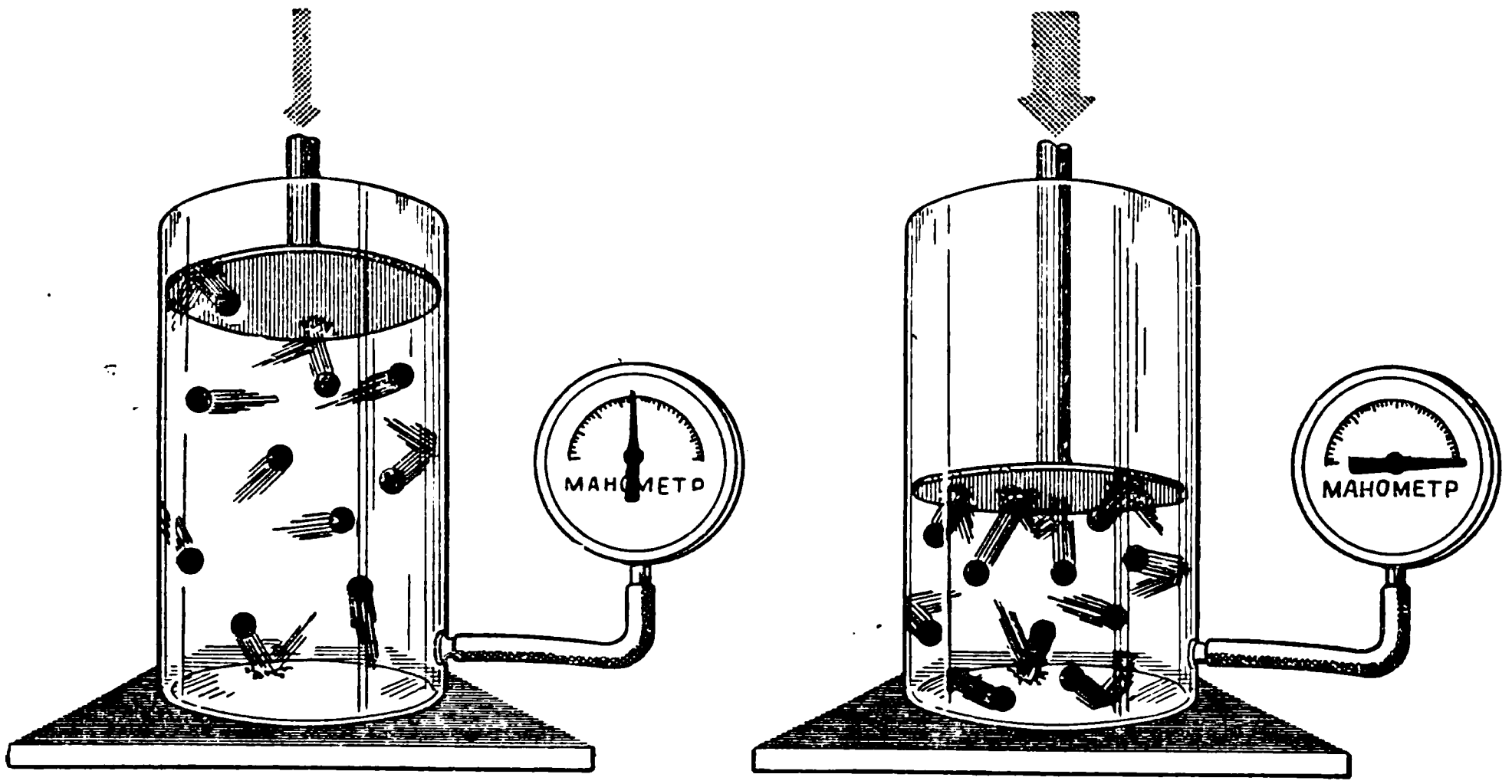


Рис. 2-1. Зависимость давления, оказываемого определенным количеством газа, от занимаемого объема.

Таблица 2-I

Давление и объем 32,0 *г* газообразного аммиака при 0°С

Давление, *атм*	Объем, *л*	*PV*
0,100	421	42,1
0,500	84,2	42,1
1,00	42,1	42,1

Таблица 2-II

Давление и объем 32,0 *г* газообразного хлористого водорода при 0°С

Давление, *атм*	Объем, *л*	*PV*
0,100	196	19,6
0,500	39,2	19,6
1,00	19,6	19,6

Химики нашли, что особенности газов можно лучше объяснить, если рассматривать различные весовые количества этих газов. Выбирают такое количество газа, для которого произведение PV такое же, как и для 32,0 *г* кислорода. При 0° С и давлении 1 *атм* 32,0 *г* аммиака занимают объем 42,1 *л*. Мы взяли слишком много аммиака. Количество аммиака, занимающее объем 22,4 *л*, легко подсчитать:

$$\text{Вес } NH_3 = 32{,}0\ \frac{22{,}4}{42{,}1} = 17{,}0\ г$$

В табл. 2-III приведены значения PV для 17,0 *г* аммиака.

УПРАЖНЕНИЕ 2-1

Если 32,0 *г* хлористого водорода (при 0° С и 1 *атм*) занимают объем 19,65 *л*, то объему 22,4 *л* должно соответствовать большее количество газа. Покажите, что это количество равно 36,5 *г*.

Зависимость между объемом и давлением для кислорода, аммиака и хлористого водорода при 0 °С можно выразить следующим образом:

Для 32,0 *г* кислорода	$PV = 22{,}4$
Для 17,0 *г* аммиака	$PV = 22{,}4$
Для 36,5 *г* хлористого водорода	$PV = 22{,}4$

Таблица 2-III

Давление и объем 17,0 *г* газообразного аммиака

Давление, *атм*	Объем, *л*	*PV*
0,100	224	22,4
0,500	44,8	22,4
1,00	22,4	22,4

Поведение всех этих газов отвечает нашей модели (PV = const). Однако частицы кислорода должны отличаться от частиц аммиака, а те в свою очередь — от частиц хлористого водорода. В чем состоит различие между частицами? Почему 32,0 *г* кислорода дают такое же произведение PV, как и 17,0 *г* аммиака или 36,5 *г* хлористого водорода (все газы при 0° С)? Имеют ли частицы различные веса? Итак, у нас возникают новые вопросы, которые ведут к новым экспериментам.

2-1.3. Некоторые свойства газов

С какими газами мы сталкиваемся в химической лаборатории? В какой мере сравнимы другие их свойства? Возьмем ряд пробирок и наполним их аммиаком, хлором, водородом, хлористым водородом, окисью азота, двуокисью азота и кислородом. Два из этих газов окрашены: хлор имеет желто-зеленую окраску, а двуокись азота — красно-бурую. Пять других газов бесцветны. Бесцветные газы можно классифицировать по их растворимости в воде. На рис. 2-2 показано, что происходит, если пробирки с различными газами опустить в воду и затем открыть. Вода быстро заполняет пробирки, наполненные аммиаком и хлористым водородом. Эти два газа хорошо растворяются в воде. В каждой из остальных трех пробирок уровень воды повышается очень медленно, что свидетельствует о незначительной растворимости газов в воде.

Аммиак и хлористый водород растворимы в воде, но эти газы сильно различаются по другим свойствам. Например, они неодинаково действуют на лакмусовую бумагу. Влажная лакмусовая бумага в атмосфере хлористого водорода краснеет, а в атмосфере аммиака синеет.

До сих пор мы еще не установили различий между окисью азота, водородом и кислородом. Окись азота имеет специфическую особенность: этот бесцветный газ на воздухе сразу же становится красно-бурым — превращается в двуокись азота. Ничего подобного не происходит ни с кислородом, ни с водородом.

Газообразные кислород и водород легко различить по их отношению к горению. Если раскаленный уголь внести в атмосферу кислорода, то он вспыхивает ярким пламенем. Если же сильно раскаленный уголь внести в атмосферу водорода, то либо он гаснет, либо, если водород смешан с воздухом, происходит слабый взрыв.

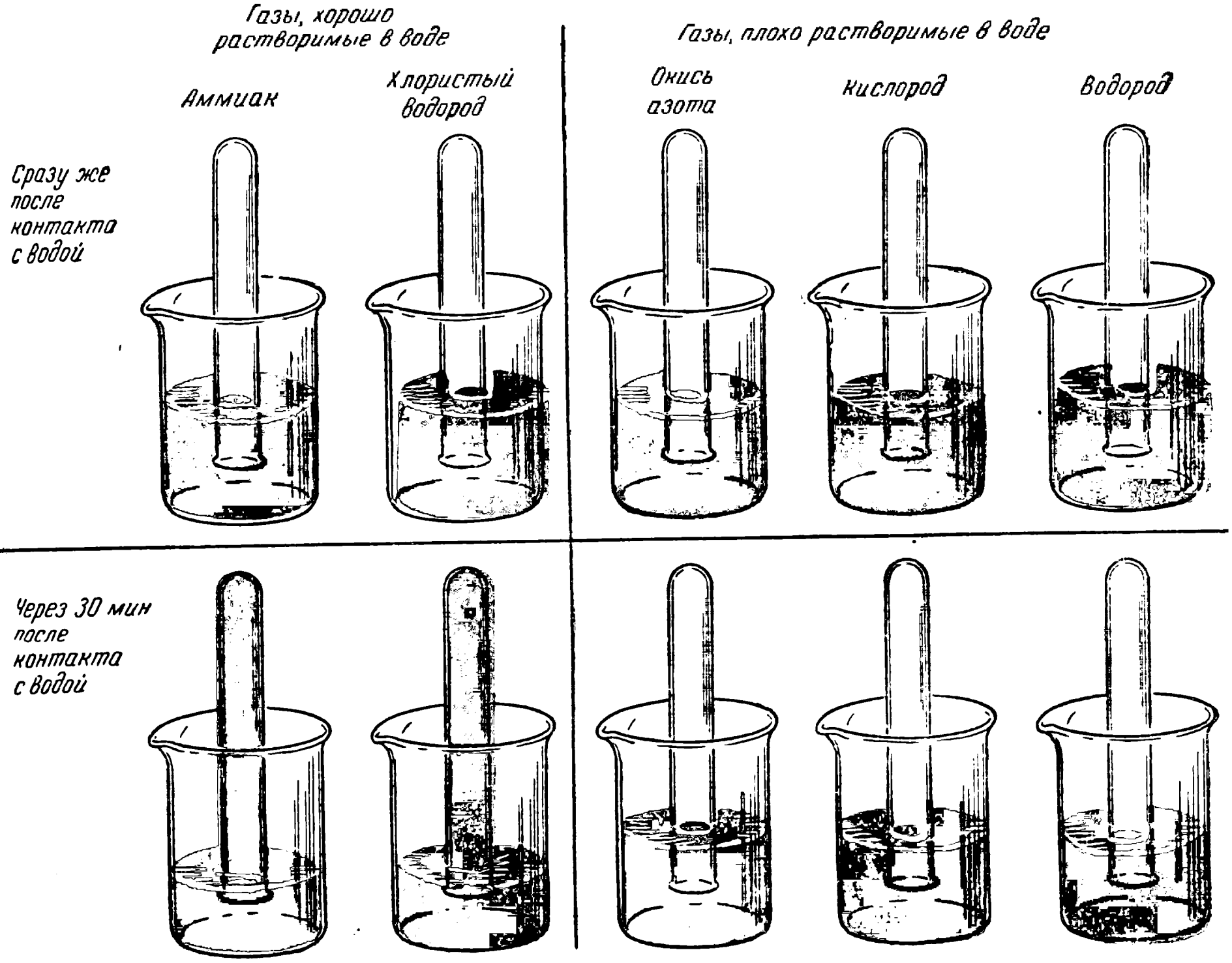


Рис. 2-2. Различные газы обладают неодинаковой растворимостью в воде.

Таким образом, мы обнаружили, что все эти газы имеют различные свойства. Если газы состоят из частиц, то эти частицы должны различаться: частицы аммиака не могут быть похожи на частицы хлористого водорода или других газов. Природа частиц аммиака дает ключ к пониманию свойств аммиака. Частицы, составляющие газ, определяют его химические свойства. Эти частицы столь важны для химика, что получили специальное название. Газ представляет собой совокупность частиц, называемых **молекулами.**

2-2. МОЛЕКУЛЫ И АТОМЫ

Частицы, или молекулы, окиси азота не могут быть точно такими же, как молекулы двуокиси азота. Между этими газами должны существовать различия, о чем можно судить по тому факту, что один из них бесцветный, а другой имеет красно-бурую окраску. Тем не менее, если смешать

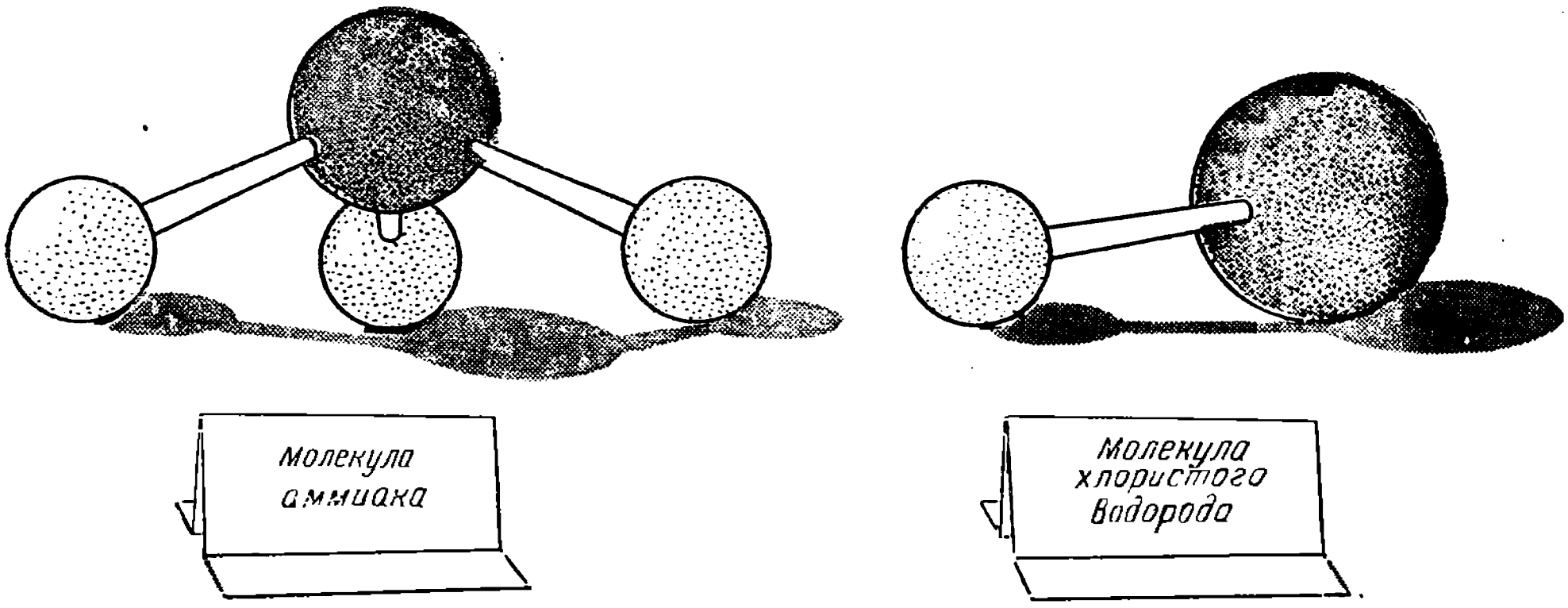


Рис. 2-3. Модели молекул. Свойства молекулы определяются числом и видом атомов, из которых она состоит.

окись азота и воздух, то появляется окраска, указывающая на образование двуокиси азота. Видимо, находящиеся в воздухе молекулы кислорода как-то соединяются с молекулами окиси азота, образуя молекулы двуокиси азота. Следует расширить наше представление о молекулах, так как это поможет при дальнейшем обсуждении.

Чтобы объяснить, как молекулы могут перестраиваться и изменяться, предположим, что они состоят из более мелких фрагментов. Эти фрагменты, или кирпичики, называются **атомами.** Сделав такое предположение, можно объяснить различия между двумя молекулами за счет составляющих их атомов. Окись азота отличается от хлористого водорода, так как она состоит из других атомов. Окись азота на воздухе образует двуокись азота в результате «перегруппировки» имеющихся атомов. В общем свойства газа определяются числом и видом атомов, из которых он состоит.

Химики строят модели молекул, чтобы показать, из скольких атомов они состоят. На рис. 2-3 приведено несколько примеров. В модели молекулы аммиака три атома одного вида соединены с одним атомом другого вида. Модель молекулы хлористого водорода состоит всего из двух различных атомов. Нам пришлось бы очень долго спорить, обсуждая, почему эти и другие модели построены так, а не иначе. В дальнейшем мы увидим, что молекула аммиака построена именно так, как показано на рис. 2-3. Эта модель помогает нам объяснить свойства аммиака. На протяжении всего курса мы будем изучать свойства веществ, найденных в природе или полученных в лаборатории, и затем стараться найти объяснение этих свойств на основании числа, вида и расположения атомов, входящих в состав молекул исследуемых веществ. Эти объяснения называются **атомно-молекулярной теорией.** Атомно-молекулярная теория считается краеугольным камнем химии.

2-2.1. Вес молекул

Мы обнаружили, что 32,0 *г* кислорода, 17,0 *г* аммиака и 36,5 *г* хлористого водорода обладают одинаковым свойством — для этих газов

$$PV = 22{,}4 \text{ при } 0^\circ \text{ C}$$

Для каждого из этих газов можно определить занимаемый объем, если известно давление. При 1 *атм* указанные весовые количества этих газов занимают объем 22,4 *л*. При 2 *атм* занимаемый объем уменьшается до 11,2 *л*. Возникает вопрос, почему 22,4 *л* аммиака весят 17,0 *г*, а такой же объем хлористого водорода — 36,5 *г*. Отвечая на этот вопрос, сначала разберемся, почему, например, сумка с фасолью весит 17,0 *г*, а такая же сумка с мраморными шарами — 36,5 *г*. Для этого надо определить число фасолин в сумке и вес отдельной фасолины и сравнить полученные результаты с аналогичными величинами для мраморных шаров. Проведем то же сравнение с газами. Сравним вес одной молекулы аммиака и число этих молекул в объеме 22,4 *л* с соответствующими значениями для хлористого водорода. Вот два очень простых предположения:

А. Возможно:

1) равные объемы этих двух газов содержат одинаковое число молекул;

2) молекула аммиака легче молекулы хлористого водорода в 36,5 : 17,0 раза.

Б. Возможно:

1) равные объемы этих двух газов содержат различные числа молекул, причем число молекул аммиака меньше, чем число молекул хлористого водорода, в 36,5 : 17,0 раза;

2) вес молекулы аммиака точно равен весу молекулы хлористого водорода.

Эти два возможных варианта заманчивы в силу своей простоты — различие в весе определяется только одним фактором. Однако мы должны быть готовы к разочарованию — существует еще и третий вариант. Может ока-

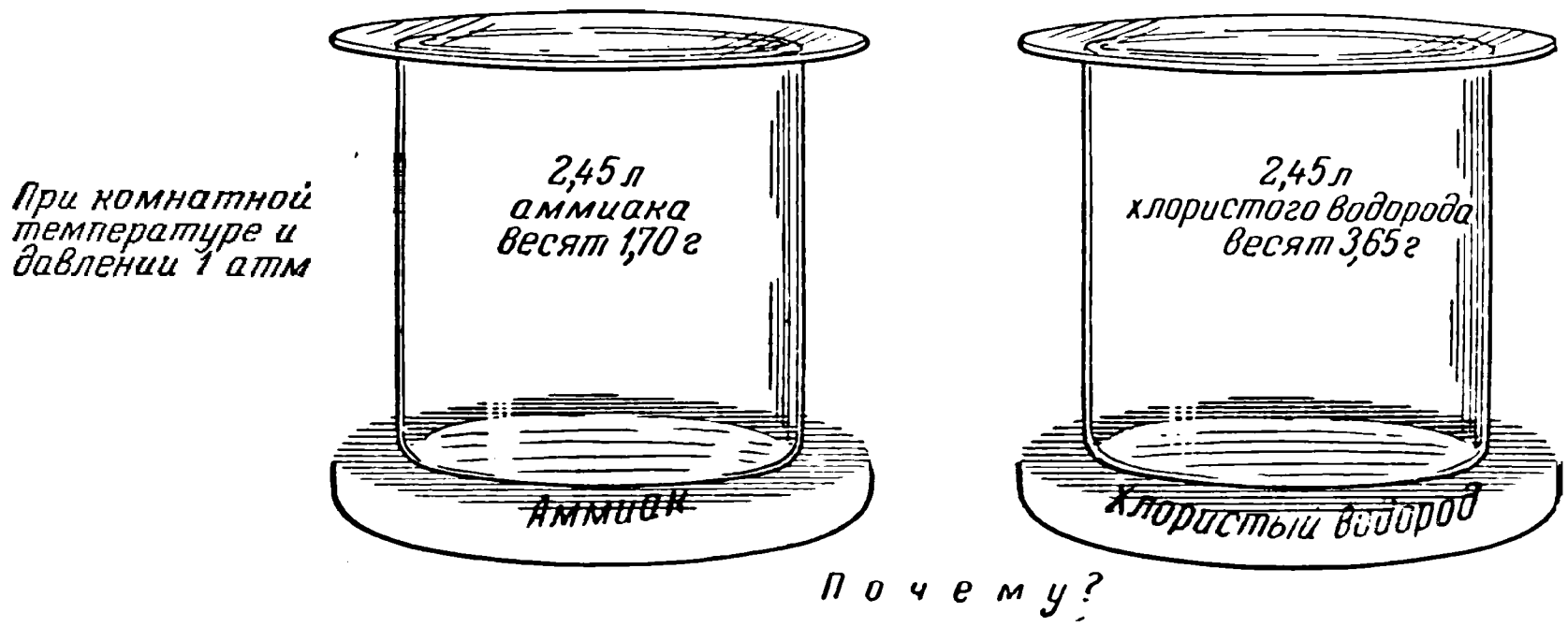


Рис. 2-4. Почему равные объемы аммиака и хлористого водорода имеют различные веса?

заться, что предположения А и Б неприменимы в примерах сумки с фасолью и сумки с мраморными шарами. В сумке может не быть столько же фасолин, сколько шаров (как и Б), и, кроме того, шар и фасолина имеют разный вес. Поэтому необходимо большее количество данных, чтобы решить, применим ли к газам вариант А или Б. Эти данные можно получить, если изучить поведение различных газов в смеси.

2-2.2. Смеси аммиака и хлористого водорода

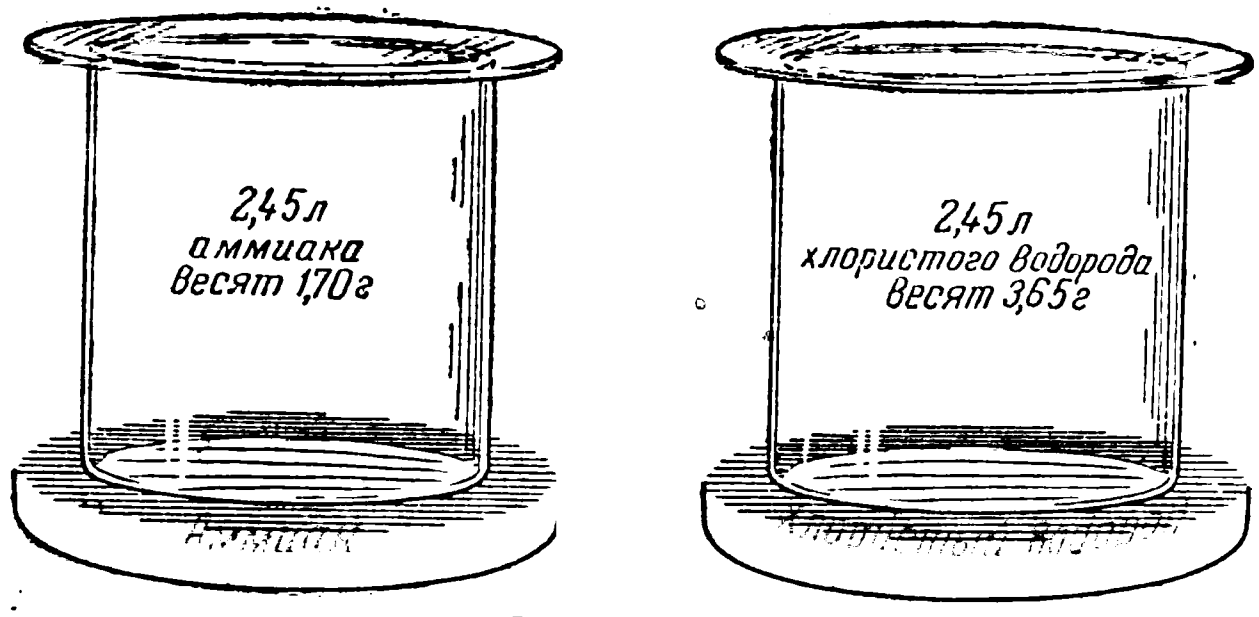
Если смешать газообразные хлористый водород и аммиак, то образуется белый осадок. При смешении молекул этих газов атомы перегруппировываются и образуется совершенно новое, твердое вещество. Количественное изучение этого процесса весьма показательно.

На рис. 2-6 показан прибор, предназначенный для измерения объемов газов. Из баллона в левую трубку вводят 30 *мл* аммиака, а в правую — 50 *мл* хлористого водорода. В каждой трубке с помощью выравнивающих сосудов поддерживается атмосферное давление. Прибор готов к работе. Хлористый водород можно медленно ввести в трубку, заполненную аммиаком. На рис. 2-7 показано, как проводить опыт.

На рис. 2-7, *А* мы видим, что происходит после перехода 20 *мл* хлористого водорода в трубку с аммиаком. При смешении газов левая трубка заполняется белым дымом. После выравнивания уровней мы замечаем, что осталось еще 10 *мл* аммиака. 20 *мл* хлористого водорода соединяются с 20 *мл* аммиака, образуя белый осадок. Еще 10 *мл* хлористого водорода вполне достаточно, чтобы израсходовался оставшийся аммиак (рис. 2-7, *Б*). При этом образуется небольшое количество белого осадка. При дальнейшем введении хлористого водорода осадок больше не образуется; в левой трубке появляется избыток хлористого водорода (рис. 2-7, *В*).

Мы получили простой и важный результат. 30 *мл* хлористого водорода соединяются с 30 *мл* аммиака, отмеренного при тех же температуре и давлении. Следовательно, 1 *л* хлористого водорода соединится точно с 1 *л* аммиака. Хотя данный объем аммиака весит меньше (в 36,5 : 17,0 раза), чем такой же объем хлористого водорода, соединяются равные объемы. Это простое соотношение наводит на мысль, что мы должны искать и простое объяснение. Наше предположение А из раздела 2-2.1 вполне подходит. Если принять, что равные объемы содержат одинаковое число молекул, то в 30 *мл* аммиака содержится такое же число молекул, как и в 30 *мл* хлористого водорода. Из предположения А следует, что *одна* молекула аммиака соединяется с *одной* молекулой хлористого водорода с образованием белого осадка. Тогда, зная, какие объемы газов соединяются, можно определить числа соединившихся молекул. Предположение Б не является основой для простого объяснения новых данных.

При комнатной температуре и давлении 1 атм

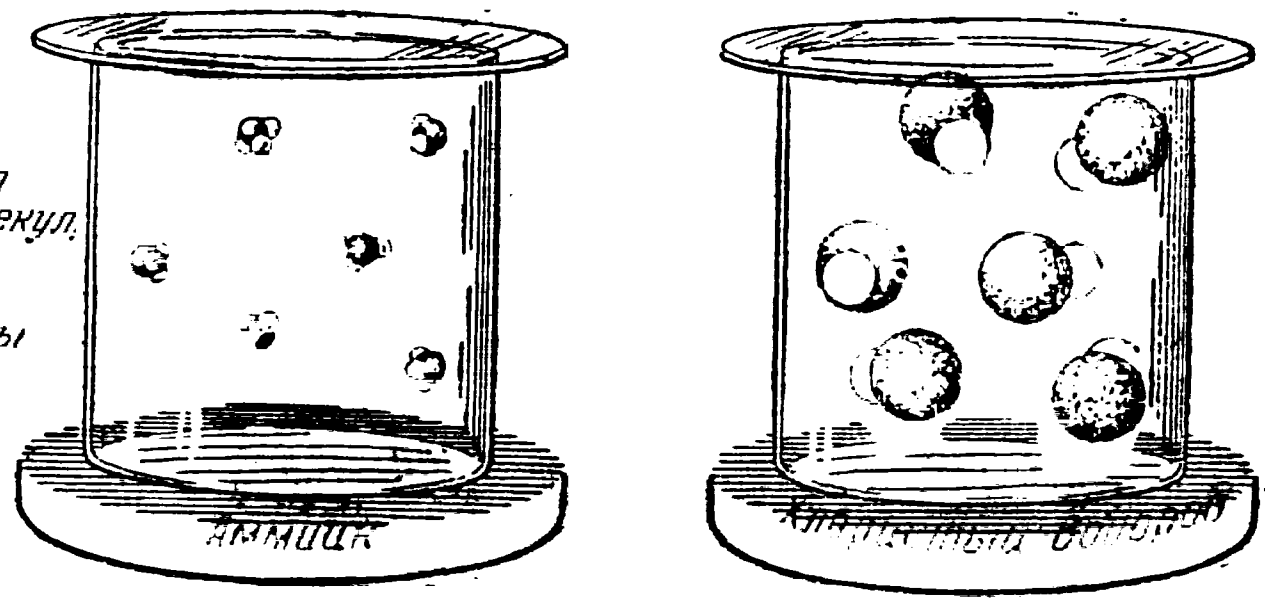


Почему?

Модель А

Возможно:

1. 2,45 л NH_3 содержат такое же число молекул, как и 2,45 л HCl
2. Молекулы NH_3 весят меньше, чем молекулы HCl (в 3,65/1,70 раза)



Модель Б

Возможно:

1. 2,45 л NH_3 содержат меньшее число молекул, чем 2,45 л HCl (в 3,65/1,70 раза)
2. Молекулы NH_3 весят столько же, что и молекулы HCl

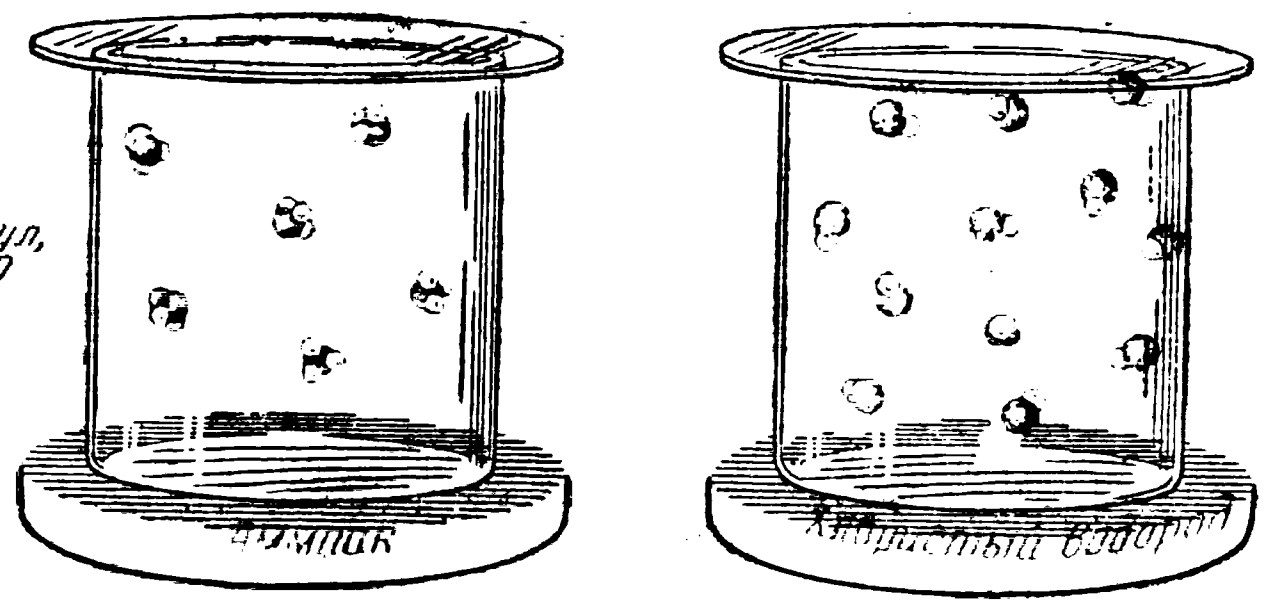


Рис. 2-5. Две простые модели, объясняющие, почему равные объемы аммиака и хлористого водорода имеют различные веса.

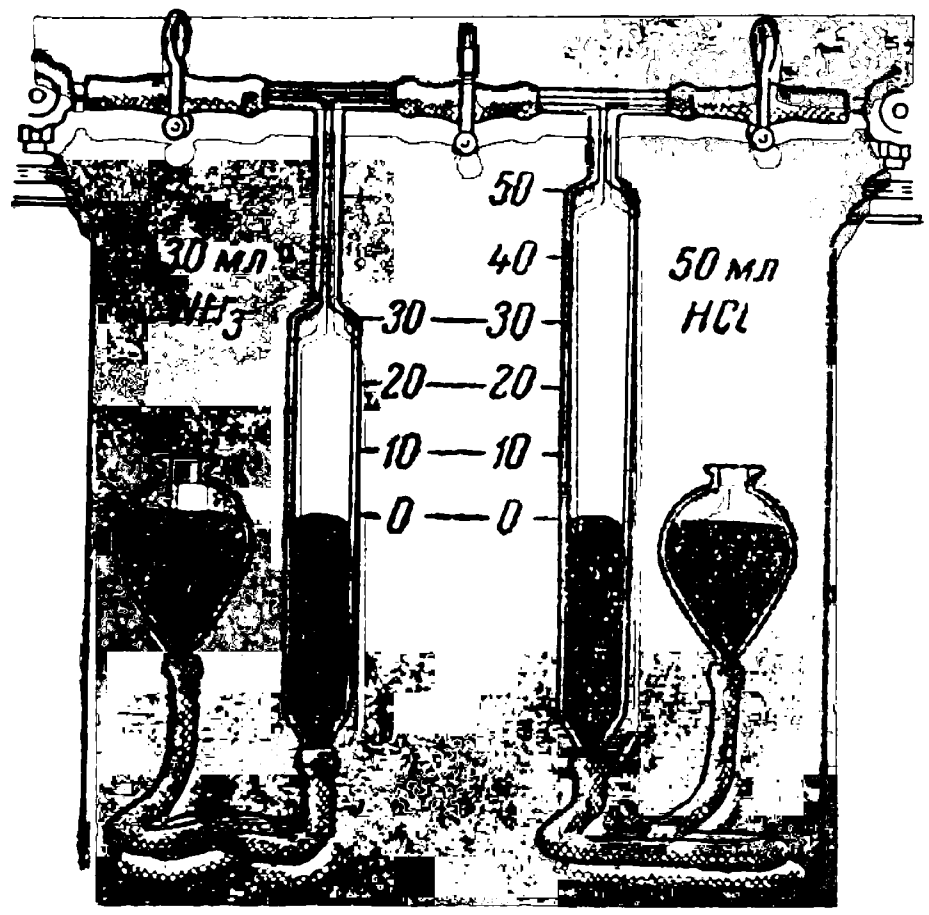


Рис. 2-6. Прибор для измерения объемов газов.

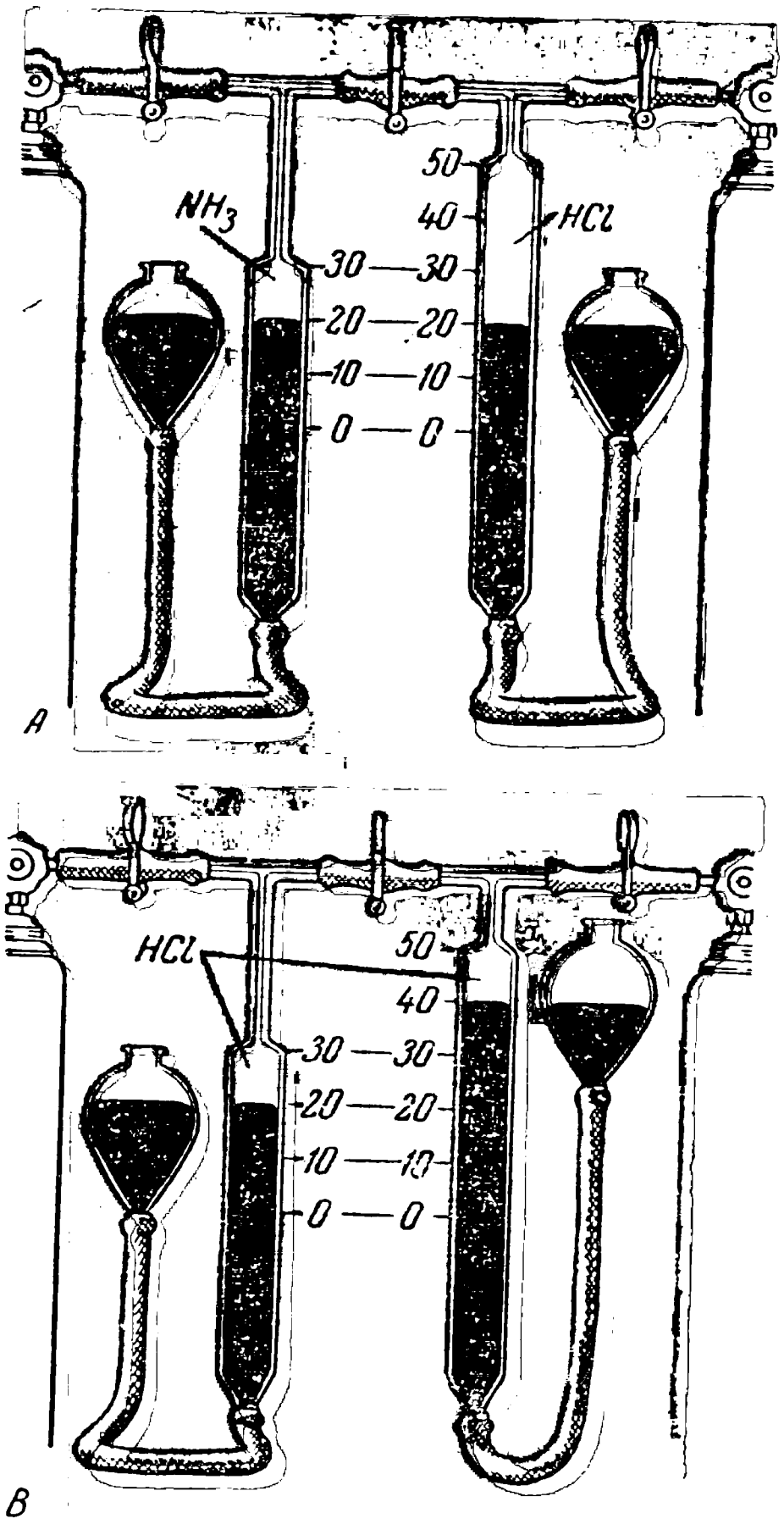


Рис. 2-7. Измерение объема смеси хлористого водорода и аммиака

Разумеется, единственный пример еще не дает достаточных доказательств для утверждения, что равные объемы двух любых газов (взятые при одинаковых температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул. Нельзя делать вывод на основании только одного примера. Но мы знаем, что многие газы ведут себя так же, как смесь хлористого водорода и аммиака. Например:

2 *л* окиси азота	соединяются с 1 *л* кислорода,	образуя двуокись азота
1 *л* кислорода	при сжигании в нем угля	образует 1 *л* двуокиси углерода
2 *л* водорода	соединяются с 1 *л* кислорода,	образуя воду

Эти простые кратные отношения объемов подтверждают правильность предположения, что равные объемы газов содержат одинаковое число молекул. Эта гипотеза впервые была высказана в 1811 г. итальянским ученым Амедео Авогадро, поэтому она называется законом Авогадро. В течение полутора столетий этот закон успешно применялся для объяснения свойств газов.

Закон Авогадро. *Равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.*

2-2.3. Относительные веса молекул

Важность закона Авогадро состоит в том, что он создает основу для определения веса молекул. Взвешивают два равных объема газа (при одинаковых температуре и давлении). Если мы считаем, что в этих двух объемах содержится одинаковое число молекул, то мы должны заключить, что газ, который весит больше, состоит из более тяжелых молекул. Кроме того, отношение весов молекул должно точно равняться отношению весов взятых двух газов.

Например, приведенные в табл. 1-II значения показывают, что 32,0 *г* кислорода при 0° С и давлении 1 *атм* занимают объем 22,4 *л*. Такой же объем аммиака (в тех же условиях) весит 17,0 *г*. Согласно закону Авогадро, эти два объема содержат одинаковое число молекул. Поэтому каждая молекула аммиака должна весить в 32,0 : 17,0 раза меньше, чем молекула кислорода. По тем же соображениям молекула хлористого водорода должна весить больше, чем молекула кислорода, в 36,5 : 32,0 раза. Мы говорим «*должна* весить», но, разумеется, это утверждение имеет силу только в том случае, если справедлив закон Авогадро.

Таким путем ученые установили относительные веса многих газов. Эксперимент очень прост. Точно измеренный объем кислорода взвешивают при постоянных давлении и температуре. Затем в тех же условиях взвешивают точно такой же объем другого газа. По закону Авогадро относительные веса газов равны относительным весам молекул этих газов. Измерять температуру или давление нет необходимости, так как они должны

быть постоянны. В таблице приведены весовые количества газов, занимающих тот же объем, что и 32,0 *г* кислорода (при одинаковых температуре и давлении).

2-2.4. Число атомов в молекуле

На рис. 2-3 изображены модели молекул аммиака и хлористого водорода. Эти модели показывают, каким образом химики представляют молекулу аммиака: она состоит из четырех атомов. Молекула хлористого водорода состоит только из двух атомов. Химики решают, как предсказать строение этих молекул на основании данных, аналогичных приведенным в разделе 2-2.2, пользуясь объемами соединяющихся газов.

Таблица 2-IV

Веса равных объемов газов при постоянных температуре и давлении[a]

Газ	Вес, *г*
Кислород	32,0
Аммиак	17,0
Хлор	71,0
Водород	2,02
Хлористый водород	36,5
Окись азота	30,0
Двуокись азота	46,0

[a] Приведенные данные относятся к объемам газов, равных объему, занимаемому 32,0 *г* кислорода.

Рассмотрим соединение окиси азота и кислорода. Окись азота (бесцветный газ) при смешении с газообразным кислородом принимает красно-бурую окраску. Такая окраска характерна для другого газа — двуокиси азота. Все свойства смеси окиси азота и кислорода согласуются с выводом, что образовалась двуокись азота. Как можно объяснить это превращение с помощью молекулярной модели газа?

Во-первых, различие между окисью азота, кислородом и двуокисью азота мы объясняем тем, что молекулы этих газов чем-то отличаются друг от друга. Они должны состоять из более мелких частиц, которые мы называем атомами. Число и вид атомов в молекуле окиси азота должны отличаться от числа и вида атомов в молекуле кислорода.

Теперь мы видим, что двуокись азота может образоваться из смеси окиси азота и кислорода. Это значит, что атомы молекулы двуокиси азота раньше должны были входить в состав молекул окиси азота и кислорода.

Наконец, мы замечаем, что точно 2 объема окиси азота соединяются с 1 объемом кислорода и образуется точно 2 объема двуокиси азота. По закону Авогадро это значит, что

две молекулы окиси азота — соединяются с *одной* молекулой кислорода — образуя *две* молекулы двуокиси азота

Все атомы, входящие в состав двух молекул двуокиси азота. первоначально входили в состав двух молекул окиси азота и одной молекулы кислорода. Конечно, две молекулы двуокиси азота содержат вдвое больше атомов, чем одна молекула. Поэтому независимо от того, сколько атомов может содержать одна молекула двуокиси азота (например, один, два, три, четыре,...), две молекулы двуокиси азота должны содержать *четное* число атомов (например, два, четыре, шесть, восемь,...). Аналогичное утверждение применимо к двум молекулам окиси азота, которые вступили в реакцию. Независимо от того, сколько атомов содержит одна молекула окиси азота, две молекулы должны содержать *четное* число атомов.

Таким образом, мы видим, что после того, как четное число атомов в двух молекулах окиси азота соединилось с атомами, содержавшимися в одной молекуле кислорода, в двух молекулах двуокиси азота имеется тоже четное число атомов. Это может быть только в том случае, если молекула кислорода *также* имеет четное число атомов. Мы приходим к выводу, что *молекула кислорода состоит из четного числа атомов.*

Все вышесказанное легко можно показать с помощью алгебраических уравнений.

Предположим, что
одна молекула окиси азота содержит X атомов,
одна молекула кислорода содержит Y атомов,
одна молекула двуокиси азота содержит Z атомов,
где X, Y, Z — целые числа.

Тогда
две молекулы окиси азота содержат $2X$ атомов,
две молекулы двуокиси азота содержат $2Z$ атомов.

Следовательно,
все атомы, содержащиеся в двух молекулах двуокиси азота ($2Z$ атомов), входили в состав двух молекул окиси азота ($2X$ атомов) и одной молекулы кислорода (Y атомов), т. е.

$$2X + Y = 2Z$$
$$Y = 2Z - 2X = 2(Z - X)$$

Таким образом, независимо от того, какие целочисленные значения имеют Z и X, разность $(Z—X)$ является целым числом. Поскольку удвоение *любого* целого числа дает *четное* число, $Y = 2\ (Z—X)$ тоже должен быть четным числом. Мы доказали, что *молекула кислорода состоит из четного числа атомов.*

Самая простая и приемлемая гипотеза, которую можно принять для кислорода, заключается в том, что молекула кислорода состоит из двух атомов. Чтобы исключить возможность того, что молекула кислорода состоит из четырех, шести или из большего (но четного) числа атомов, необходимы дальнейшие опыты.

УПРАЖНЕНИЕ 2-2

В разделе 2-2.2 было отмечено, что 2 объема водорода соединяются с 1 объемом кислорода, образуя 2 объема воды в парообразном состоянии. Согласно закону Авогадро, это означает, что *две* молекулы водорода соединяются с *одной* молекулой кислорода с образованием *одной* молекулы воды. Если мы обозначим

X — число атомов в молекуле водорода,
Y — число атомов в молекуле кислорода,
Z — число атомов в молекуле воды,

то получим алгебраическое выражение

$$2X + Y = 2Z$$

а) Убедитесь, что только на основании этих данных можно заключить, что Y должен быть *четным* числом (т. е. молекулы кислорода должны содержать четное число атомов).

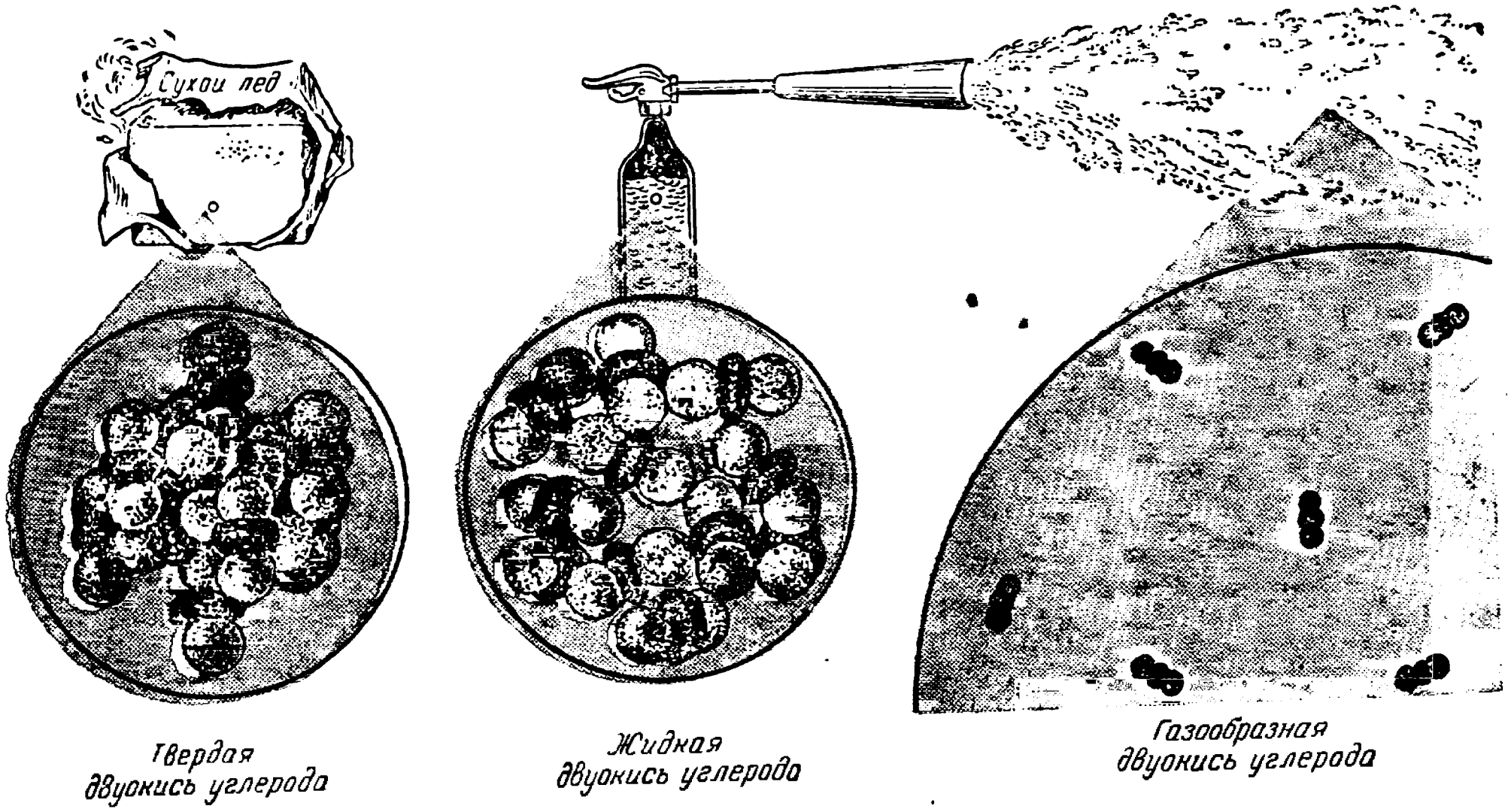
б) Выразив X через Y и Z, убедитесь, что, если судить только по вышеприведенным данным, X может быть нечетным или четным.

2-2.5. Атомы в жидкостях и твердых веществах

При горении свечи образуются газы, содержащие двуокись углерода и пары воды. Такие газы удобно описать как совокупность молекул, каждая из которых состоит из более мелких частиц, называемых атомами. Каждая молекула двуокиси углерода содержит один атом углерода и два атома кислорода. Каждая молекула воды состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода. Откуда появляются эти атомы? В каком состоянии они находились в свече до ее горения?

Подобные вопросы возникают при рассмотрении процесса охлаждения газов, образующихся при горении свечи. При охлаждении этих газов происходит конденсация — образуются капли воды. Если пары воды состоят из молекул, построенных из атомов, что происходит с этими молекулами (и атомами) при конденсации газа? Присутствуют ли они также и в жидкости?

Ученые всегда стремятся найти наиболее простое объяснение для известных фактов. Поскольку нам представляется удобным описать пары воды как совокупность групп атомов (называемых молекулами), самое простое предположение, которое мы можем сделать о конденсации паров, состоит в том, что молекулы жидкости тоже состоят из атомов. Свеча сгорает с образованием газов — совокупности молекул, поэтому наиболее



Твердая двуокись углерода — *Жидкая двуокись углерода* — *Газообразная двуокись углерода*

Рис. 2-8. Вся материя состоит из частиц. В газовой фазе молекулы удалены друг от друга на большие расстояния. В жидкой и твердой фазах они находятся близко друг к другу.

простое предположение сводится к тому, что свеча уже содержит атомы, которые образуют газообразные молекулы при горении. Эти упрощающие предположения о том, что жидкости и твердые вещества состоят из атомов, применимы и удобны до тех пор, пока они находятся в соответствии с тем, что известно о жидкостях и твердых веществах.

Итак, мы пришли к выводу, что все вещества состоят из частиц. Мы можем выразить это в виде предположения.

Предположение. *Все вещества независимо от того, в каком агрегатном состоянии они находятся, состоят из частиц. В газе эти частицы значительно удалены друг от друга; в жидкости или твердом веществе они расположены близко друг к другу.*

Это предположение называется **атомно-молекулярной теорией.** Ее ценность, как и всякой теории, зависит от способности помочь нам объяснить явления природы. В науке нет более плодотворной концепции, чем атомно-молекулярная теория. Мы будем постоянно пользоваться ею. Позднее, в главе 14, рассмотрены многие опыты, на основании которых химики считают эту теорию атома краеугольным камнем своей науки.

2-3. ЭЛЕМЕНТЫ И СОЕДИНЕНИЯ

Молекулы состоят из атомов. Возможны два вида молекул: молекулы, содержащие одинаковые атомы, и молекулы, содержащие два или более различных атома. Эти два вида молекул имеют разные названия.

Элемент, или *элементарное вещество*, состоит из атомов только *одного* вида.

Соединение, или *сложное вещество*, состоит из *двух* или *более* различных атомов.

Как правило, до изучения свойств вещества исследователи стремятся получить его в чистом состоянии. Даже в этом случае необходимо затратить много усилий, чтобы с уверенностью сказать, является данное вещество элементом или соединением. Возьмем, к примеру, воду. Вероятно, вода — наиболее часто встречающееся в окружающем нас мире вещество. Свойства воды хорошо известны: внешний вид, вкус, плотность (вес единицы объема), механизм испарения, температура замерзания и температура кипения, а также механизм растворения сахара и соли в воде. Поскольку вода характеризуется постоянными и строго определенными свойствами, она считается чистым веществом. В дальнейшем вы узнаете, как из чистого вещества — воды — можно получить два других вещества — газообразные водород и кислород. Эти газы образуются в определенных количествах. Поскольку воду можно разложить на два других вещества, она должна состоять по крайней мере из двух видов атомов. Поэтому вода является *соединением*.

Сделаем два замечания. Во-первых, мы установили характерные свойства воды, что привело к определению воды как *чистого вещества*. Во-вторых, мы обнаружили, что из воды образуются в определенных количествах два новых вещества. Это показывает, что молекула воды содержит больше одного вида атомов, и, следовательно, *вода является соединением*.

Обычный сахар — другой пример вещества. Большинство сортов сахара, имеющихся в продаже, довольно чистые. Это значит, что другие вещества присутствуют в сахаре лишь в очень небольших количествах. Характерным свойством сахара является его сладкий вкус. Другое характерное свойство — растворимость в воде. Еще одно характерное свойство — поведение при нагревании. При определенной температуре сахар не только начинает расплавляться, но и разлагаться. Расплавленный сахар темнеет и начинает пузыриться вследствие образования паров воды. В конечном счете в чашке остается черное твердое вещество — уголь. Мы определяем это вещество как разновидность углерода. Таким образом, чистый сахар, обладающий характерными свойствами, можно подвергнуть разложению; при этом образуются вода и уголь в определенных количествах. *Сахар представляет собой соединение.*

Вода и сахар — соединения. А как обстоит дело с водородом и кислородом? Например, водород в нормальных условиях является газом. Путем охлаждения до определенной температуры водород можно перевести в жидкое состояние. При дальнейшем охлаждении до определенной температуры водород затвердевает. *Водород представляет собой чистое вещество.* Нет такого метода, с помощью которого удалось бы получить из водорода два других вещества. Водород должен состоять только из одинаковых атомов. Следовательно, *он является элементом*. Эти ато-

мы мы называем *атомами водорода*. Кислород также обладает характерными свойствами, но и из него нельзя получить два других вещества. *Кислород является элементом*: он содержит атомы одного вида, называемые *атомами кислорода*.

Теперь вернемся к разложению воды. Воду можно разложить на водород и кислород. Поскольку ни водород, ни кислород не могут разлагаться на другие вещества, молекулы воды должны состоять только из атомов водорода и кислорода.

Это одна из наиболее важных проблем химии: определить, из каких атомов состоит данное вещество. Насколько важна эта проблема, видно из сравнения трех веществ: воды, кислорода и водорода. Как вода, так и кислород содержат атомы кислорода, но свойства этих веществ совершенно различны. Вода и водород содержат атомы водорода, но их свойства не более сходны, чем свойства воды и кислорода. Свойства воды, определяемые сочетанием двух видов атомов, весьма специфичны.

УПРАЖНЕНИЕ 2-3

Какие различия между водой, кислородом и водородом вы можете отметить, основываясь на ваших знаниях? Например, можно рассмотреть:

а) температуру кипения и температуру плавления,
б) роль в процессе горения.
в) роль в поддержании жизни.

Сахар — другое вещество, которое содержит атомы кислорода и водорода. Но, помимо них, в состав молекул сахара входят еще и атомы углерода. По своим свойствам сахар не похож на воду, кислород или водород. Наличие в молекуле различных видов атомов и их расположение определяют свойства, характерные только для сахара. Свойства любого вещества определяются входящими в его состав атомами, их числом и расположением.

2-3.1. Элементы

Элемент — *чистое вещество, состоящее из атомов одного вида*. В настоящее время известно 103 элемента и, следовательно, столько же видов химически различных атомов. Некоторые из этих элементов встречаются в природе в свободном состоянии и поэтому были известны уже несколько тысяч лет назад. Такие элементы, как железо, серебро, золото, ртуть и сера, описанные очень давно, получили свои латинские названия от алхимиков. Например, железо было названо *ferrum*, серебро — *argentum*, золото — *aurum*.

В XIX в. число открытых элементов возросло, так как ученые начали применять количественные методы исследования. Если в начале XIX в.

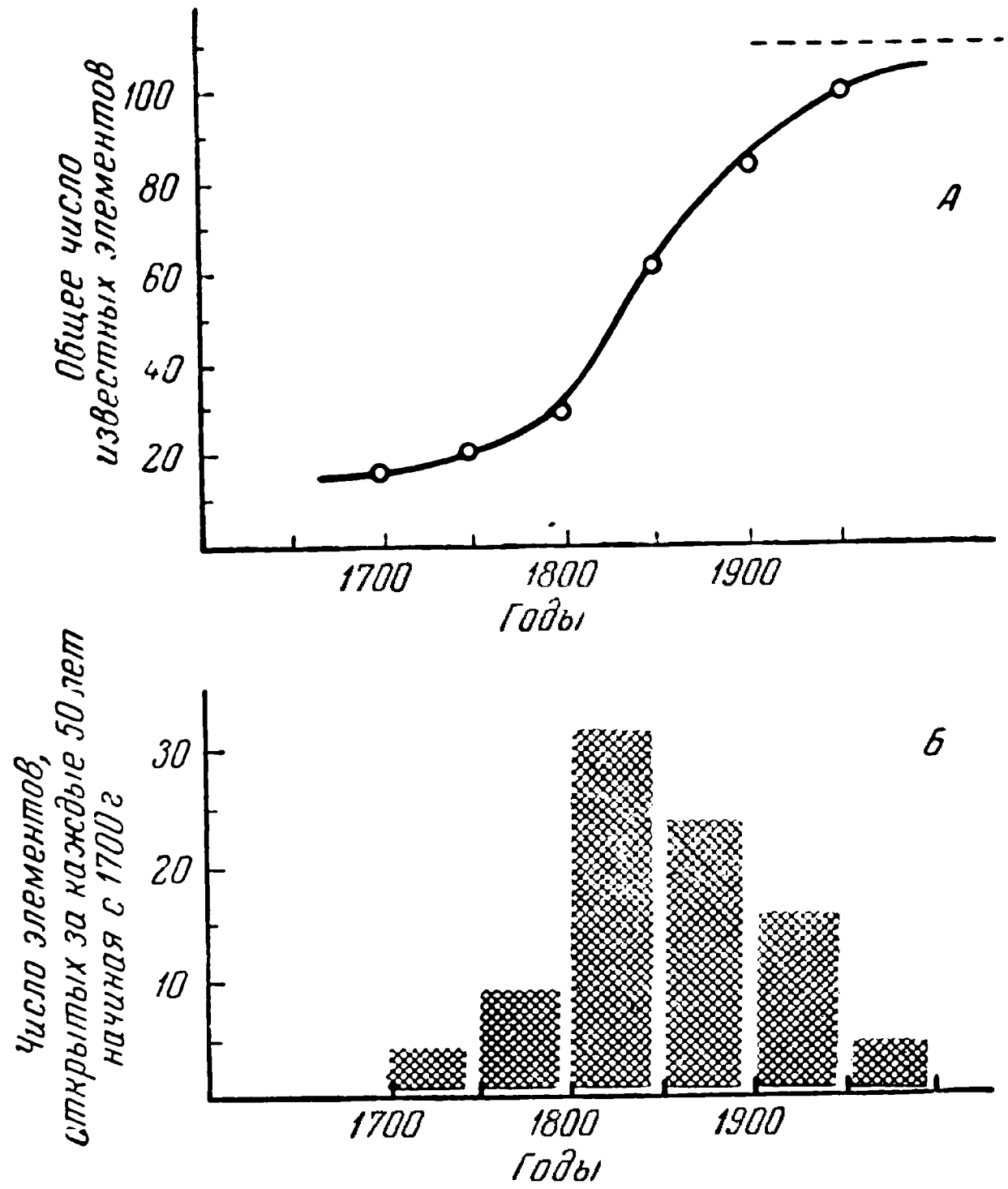


Рис. 2-9. Диаграмма открытия химических элементов.

был известен лишь 31 элемент, то к концу века их число возросло до 81. За это время было открыто вдвое больше новых элементов, чем за все предшествующие века.

На рис. 2-9 представлен рост наших знаний об элементах как функция времени. На рис. 2-9, *А* мы видим увеличение числа открытых элементов начиная с 1700 г. На рис. 2-9, *Б* показаны те же данные об увеличении числа элементов, открываемых начиная с 1700 г. каждые 50 лет. Из обоих графиков видно, что интенсивность открытия новых элементов уменьшается. Кроме того, на основании этих графиков можно сделать вывод, что в природе существует ограниченное число элементов.

Каждый элемент, помимо названия, для удобства получил условное обозначение из одной или нескольких букв. Так, элемент углерод обозначается буквой C, элемент неон — буквами Ne. Символы были приняты международным соглашением химиков. Одиннадцать элементов получили свои символы в виде первой буквы их латинского названия или в слу-

чае необходимости первой и одной из последующих букв*. Семь из этих элементов — хорошо известные еще с древних времен металлы (см. табл. 2-V).

Таблица 2-V

Символы некоторых элементов, состоящие из одной или двух букв латинского названия

Элемент	Символ	Латинское название	Элемент	Символ	Латинское название
Сурьма	Sb	Stibium	Калий	K	Kalium
Медь	Cu	Cuprum	Серебро	Ag	Argentum
Золото	Au	Aurum	Натрий	Na	Natrium
Железо	Fe	Ferrum	Олово	Sn	Stannum
Свинец	Pb	Plumbum	Вольфрам	W	Wolfram
Ртуть	Hg	Hydrargyrum			

Позднее открытые элементы получили, также по международному соглашению, одинаковые названия на всех языках. За исключением одиннадцати элементов, приведенных в табл. 2-V, все элементы имеют символы, которые можно произвести от их английских названий. Например, символы водорода (H), гелия (He), углерода (C), азота (N), кислорода (O), кальция (Ca) и хлора (Cl) легко получить из их названий**. Отметим, что гелий получил свой символ (He) для удобства отличия его от водорода (H). Аналогичным образом, поскольку C — символ углерода, символы кальция (Ca) и хлора (Cl) состоят из двух букв. Периодическая таблица элементов содержит полный перечень химических символов.

2-3.2. Химические формулы

Молекулы состоят из определенного числа определенным образом расположенных атомов. Модели и символы элементов помогают нам представить себе строение молекулы. На рис. 2-10 изображена модель молекулы воды. Опыты показали, что эта модель должна состоять из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Преимущество такой модели состоит в том, что она показывает также пространственное расположение атомов. В молекуле воды каждый из двух атомов водорода расположен по отношению к атому кислорода в вершине треугольника. Как определяется пространственное строение молекул и насколько эти сведения важны для химиков, мы рассмотрим в дальнейшем.

---

* Эти символы были приняты в результате настойчивости выдающегося шведского химика Берцелиуса в первой половине XIX в. До Берцелиуса многие элементы имели различные символы в соответствии с их названиями на различных языках.

** Английские названия hydrogen, helium. carbon, nitrogen, oxygen, calcium, chlorine соответственно.

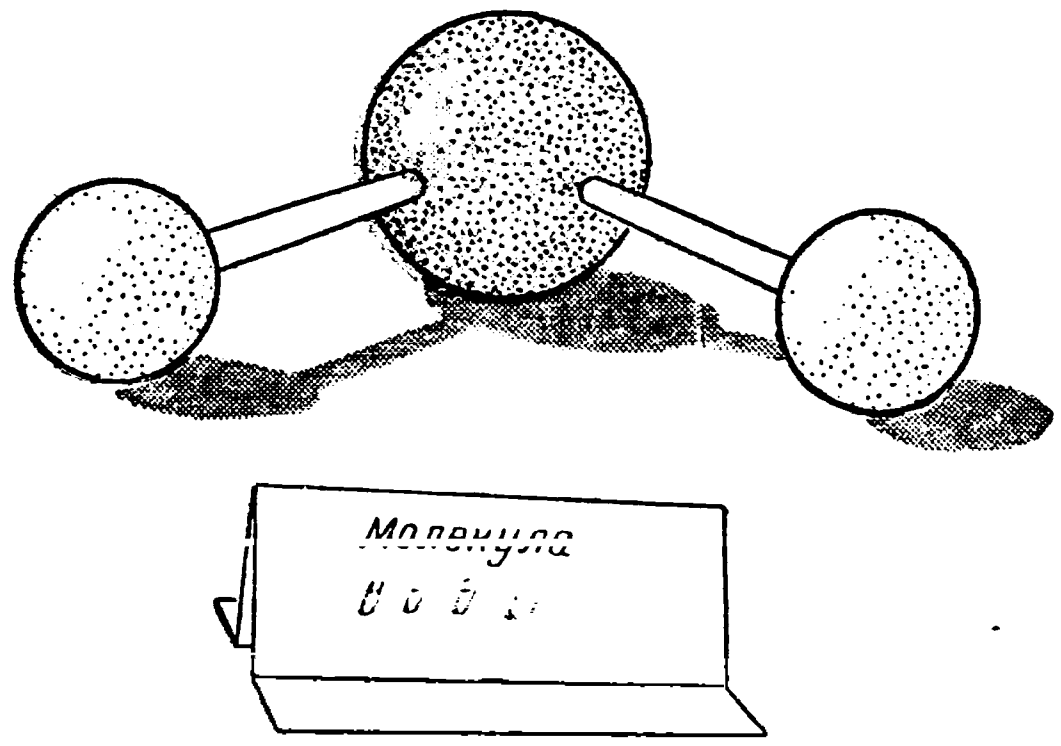


Рис. 2-10. Модель молекулы воды.

Число и вид атомов в молекуле могут быть охарактеризованы также с помощью *молекулярной формулы*. Например, молекула воды может быть обозначена H_2O. В этой молекулярной формуле H — атом водорода, O — атом кислорода, а цифра 2 после H показывает, что в молекуле воды два атома водорода связаны с одним атомом кислорода. Молекулярная формула аммиака NH_3 показывает, что одна молекула аммиака состоит из одного атома азота N и трех атомов водорода H. Опыты показали, что кислород **двухатомный газ** (каждая молекула состоит из двух атомов). Поэтому он имеет молекулярную формулу O_2. Водород также двухатомный; его формула H_2.

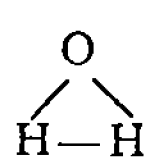
Число и расположение атомов в молекуле можно видеть из *структурной* формулы. Структурные формулы, подобно рассмотренным моделям, показывают взаимосвязь атомов. Так, H_2O имеет структурную формулу

H—O—H

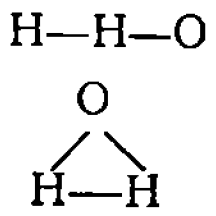
а не

H—H—O

или



В структурной формуле H—O—H черточки обозначают связи между атомами. *Связь между атомами называется* ***химической связью***. Мы видим, что каждый из двух атомов водорода связан с атомом кислорода. Формулы



тоже согласуются с молекулярной формулой H_2O, но свойства воды показывают, что атомы в ее молекуле связаны между собой иначе.

Никакая написанная формула не может так наглядно дать представление о строении молекулы, как молекулярная модель. Поскольку химики обнаружили, что от строения молекулы зависят ее химические свойства, создание схем и моделей молекул является важной задачей. Обычно используют несколько типов моделей в зависимости от того, на что обращается основное внимание. На рис. 2-11 приведено несколько способов изображения молекул водорода, воды и аммиака. С помощью пространственных сферических моделей можно наглядно представить связи между атомами и их взаимное расположение.

УПРАЖНЕНИЕ 2-4

Двуокись углерода имеет формулу CO_2. Напишите молекулярные формулы для следующих соединений: дисульфида углерода (сероуглерод), двуокиси серы, трехокиси серы (если вы не знаете символа соответствующего элемента, обратитесь к таблице, помещенной в конце книги).

2-3.3. Моль

Любой исследуемый образец вещества содержит очень большое число атомов. Мы всегда имеем дело не с отдельными атомами или молекулами, а с совокупностью этих частиц. Поэтому химики для сравнения количеств

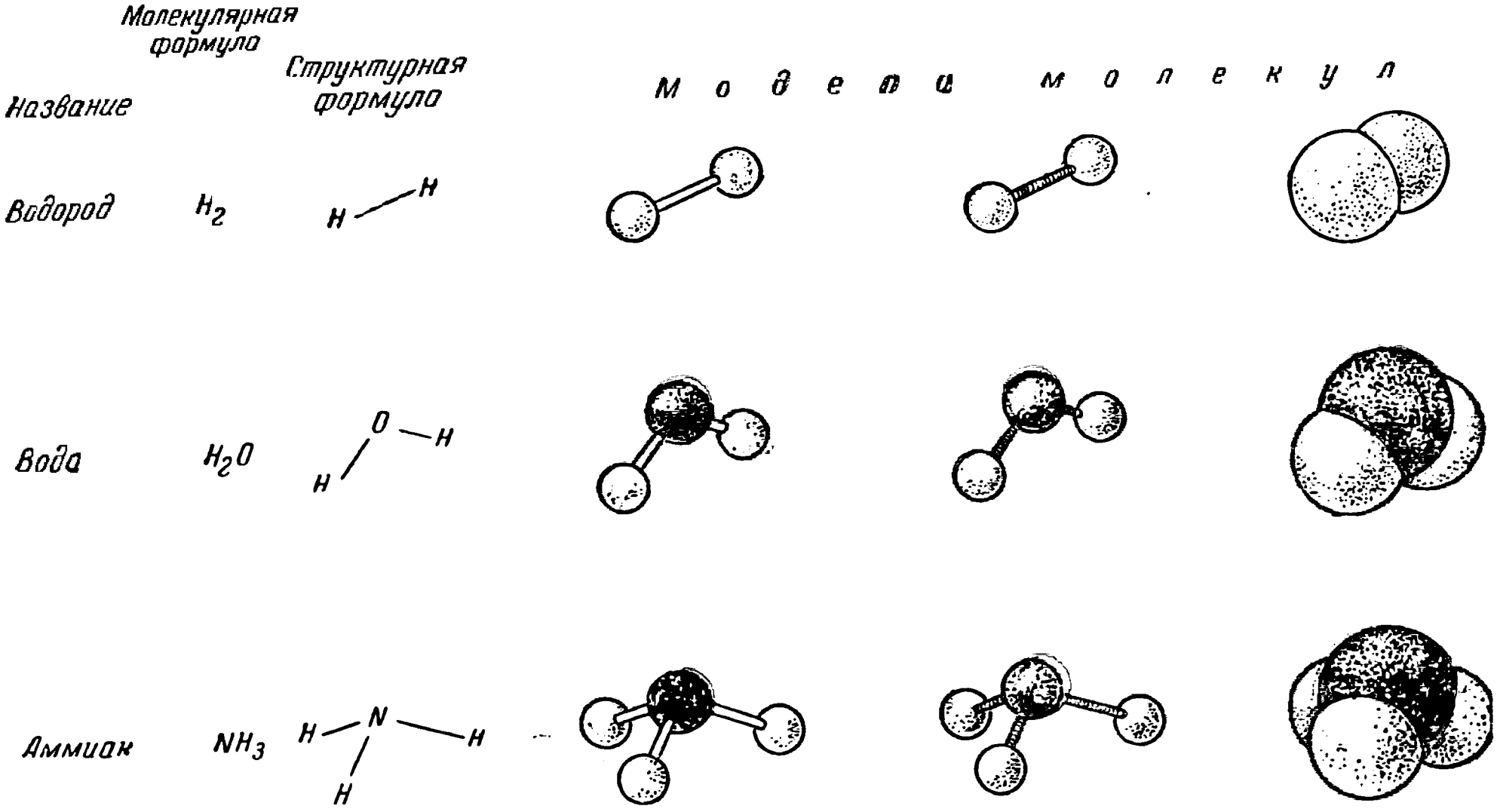


Рис. 2-11. Различные способы изображения молекул H_2, H_2O и NH_3.

различных веществ выбрали единицу измерения, большую, чем один атом или одна молекула. Эта единица, называемая **молем**, содержит очень большое число частиц — $6{,}02 \cdot 10^{23}$. 1 моль атомов кислорода, водорода или меди содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ соответствующих атомов. 1 моль молекул кислорода O_2 содержит 2 моля атомов кислорода ($2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов), так как молекула кислорода двухатомна. 1 моль молекул фосфора P_4 содержит 4 моля атомов фосфора и т. д.

Для удобства химик ведет счет на моли, причем число $6{,}02 \cdot 10^{23}$ на первый взгляд кажется выбранным произвольно. Почему же за единицу измерения не взято более простое число, скажем, миллиард молекул? На это есть своя причина. Химики предпочитают определять величину, которую можно измерить легко и с большой точностью. Взвешивание — более легкая операция, чем счет, когда число частиц, которое надо пересчитать, очень велико. Поэтому химики основывают определение моля на выбранном *весе* , а не на выбранном числе частиц. В прошлом веке химики договорились между собой принять число молекул в 32,0 *г* кислорода за стандартную величину. При таком определении моль — *число молекул кислорода, которое содержится точно в 32,0 г этого элемента**. Понятие моля чаще связано с числом частиц, чем с весом. Число, равное, как было найдено позднее, $6{,}02 \cdot 10^{23}$, называется **числом Авогадро**. (Авогадро первым предложил простой способ получения одинакового числа молекул различных веществ).

2-3.4. Атомные и молекулярные веса

Химики имеют дело с такими количествами веществ, которые легко измерить. Они знают, что масса одного атома кислорода равна $2{,}656 \cdot 10^{-23}$ *г*, но гораздо полезнее знать, что 1 моль атомов кислорода весит 16,00 *г*. Это количество вещества, которое можно измерить на обычных весах. Вес 1 моля атомов имеет очень большое практическое значение. Этот вес называется атомным весом. **Атомный вес** *элемента — вес авогадрова числа его атомов, выраженный в граммах.*

Теперь рассмотрим соединения. Для химика весьма полезно также понятие о весе моля молекул. Этот вес называется молекулярным весом. **Молекулярный вес** *соединения — вес авогадрова числа его молекул, выраженный в граммах.*

В качестве примера рассмотрим хлористый водород. Это соединение имеет молекулярную формулу HCl. Химику, работающему с хлористым водородом, часто нужно знать его молекулярный вес. Этот вес легко вычислить по атомным весам атомов H и Cl, входящих в состав молекулы:

---

* Недавно определение моля было пересмотрено с целью приведения его в соответствие с измерениями, проведенными с большой точностью. Введенное изменение (—0,0045%) несущественно с точки зрения химика.

одна молекула HCl	содержит	*один* атом водорода	и	*один* атом хлора
один моль HCl	содержит	*один* моль атомов водорода	и	*один* моль атомов хлора
вес одного моля молекул HCl	равен сумме	веса одного моля атомов водорода	и	веса одного моля атомов хлора
молекулярный вес HCl	равен сумме	атомного веса водорода	и	атомного веса хлора
молекулярный вес HCl	равен сумме	1,01 *г*	и	35,5 *г*
молекулярный вес HCl	равен	36,5 *г*		

Аналогичным образом можно вычислить вес 1 моля молекул воды H_2O. Так,

Молекулярный вес H_2O = 2 (атомный вес H) + + 1 (атомный вес O) = = 2 (1,01) + 16,00 *г* = 18,02 *г*

Атомные веса очень важны для химика, поэтому их значения всегда должны быть под рукой. Атомные веса элементов указаны в периодической таблице и в таблице атомных весов.

УПРАЖНЕНИЕ 2-5

Покажите, что вес 1 моля (молекулярный вес) двуокиси углерода CO_2 равен 44,0 *г*, а вес 1 моля двуокиси серы SO_2 — 64,1 *г*.

УПРАЖНЕНИЕ 2-6

Отношение весов одинаковых объемов двуокиси углерода и кислорода составляет 1,1/0,8. Молекулярный вес кислорода равен 32,0. Исходя из этих данных, вычислите молекулярный вес двуокиси углерода.

УПРАЖНЕНИЕ 2-7

Чему равен молекулярный вес серы S_8, аммиака NH_3, азота N_2?

УПРАЖНЕНИЕ 2-8

Вычислите вес $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул окиси углерода CO.

УПРАЖНЕНИЕ 2-9

Сколько молей атомов железа содержится в 1,73 *г* железа?

2-4. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ

С целью создания удобной модели для обсуждения некоторых свойств кислорода в главе 1 было сделано предположение, что газы представляют собой совокупность частиц. В дальнейшем мы продолжали использовать эту модель. Мы попытались применить ее к другим газам — аммиаку и хлористому водороду. Модель оказалась применимой и к ним, но при этом выяснилось, что частицы разных газов должны иметь различные веса. Дальнейшее изучение свойств газов — цвета, растворимости в воде, реакции на лакмусовую бумагу и т. д. — привело нас к предположению, что их молекулы различаются по строению и составу. Так мы пришли к выводу, что молекулы состоят из более мелких частиц, называемых атомами.

Предположив существование атомов, мы стали изображать строение молекул с помощью молекулярных моделей и молекулярных формул. Эти модели и формулы отражали наши знания о числе, видах и расположении атомов в молекуле. Успех, которого мы достигли, применив к газам атомно-молекулярную теорию, привел к предположению, что атомы существуют как в твердых веществах, так и в жидкостях. Итак, установлено, что любое вещество состоит из атомов.

Рассмотренный пример показывает, как строится модель и развивается всякая научная теория. По мере проверки на все большем числе примеров модель часто усложняется. Это происходит в результате установления взаимосвязи между различными явлениями природы, т. е. скрытых аналогий. Атомно-молекулярная теория, созданная для корреляции химических свойств, оказалась намного сложнее, чем необходимо для объяснения свойств газов, о которых шла речь в главе 1. Тем не менее мы видели, как с установления аналогии между отскоком бильярдного шара от борта стола и давлением газа, заполняющего шар, было начато изучение химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Водород, гелий и двуокись углерода при нормальной температуре представляют собой газы. Какими различиями в свойствах этих газов объясняются следующие факты:
   а) водород и гелий применяют для наполнения аэростатов, тогда как двуокись углерода — нет;
   б) гелий менее опасен при хранении в баллонах, чем водород.
2. Между гелием и азотом существуют четыре различия:
   а) сухой воздух содержит 80% азота и только 0,0005% гелия (по объему);
   б) плотность гелия намного меньше плотности азота;
   в) гелий во много раз хуже растворяется в воде, чем азот.
   г) гелий значительно дороже азота.

Каким из приведенных различий объясняется тот факт, что водолаз в значительно меньшей степени подвержен кессонной болезни, если он дышит не воздухом, а смесью 80% гелия и 20% кислорода? (Кессонная болезнь очень тяжелая, иногда со смертельным исходом. При заболевании происходит закупорка вен пузырьками газа, выделяющегося из крови, что приводит к нарушению кровообращения. Пузырьки образуют газ, растворенный в крови при высоком давлении.)

3. Важнейшая стадия в процессе превращения атмосферного азота в различные химические соединения, например удобрения и взрывчатые вещества, заключается во взаимодействии 1 объема азота с 3 объемами водорода с образованием 2 объемов аммиака.

   На основании только этих данных и закона Авогадро определите, *сколько* молекул водорода соединяется с *одной* молекулой азота? *Сколько* молекул аммиака образуется из *одной* молекулы азота?

4. Газообразный гексафторид урана важен при получении урана — одного из источников атомной энергии.

   Колбу, заполненную этим газом, взвешивают в обычных лабораторных условиях; вес газа равен 3,52 *г*. Такую же колбу заполняют кислородом и взвешивают в тех же условиях; вес кислорода равен 0,32 *г*.

   Во сколько раз молекула гексафторида урана тяжелее молекулы кислорода? Укажите основные законы, которые необходимо знать для ответа на этот вопрос.

5. 2 объема фтористого водорода HF соединяются с 1 объемом газа N_2F_2; при этом образуются 2 объема газа *G*.

   а) Сколько молекул газа *G* образуется из одной молекулы N_2F_2, согласно закону Авогадро?

   б) *X* — число атомов в молекуле HF, *Y* — число атомов в молекуле N_2F_2 и *Z* — число атомов в молекуле газа *G*.
   Напишите соотношение между *X*, *Y* и *Z*, соответствующее заданным объемам соединяющихся газов.

   в) Для каждого из указанных значений *X* и *Y* вычислите значение *Z*.

X	*Y*	*Z*
1	2	?
1	4	?
2	2	?
2	4	?

   г) В вопросе (в) нет ни одного нечетного значения *Y*. Докажите, что *Y* *должен* быть четным целым числом.

6. Имеются смеси газов, которые соединяются следующим образом:

1 объем газа *A*	соединяется с	1 объемом газа *Б*,	образуя	2 объема газа *B*

Например,

1 объем двуокиси углерода	соединяется с	1 объемом сероуглерода,	образуя	2 объема оксисульфида углерода
1 объем водорода	соединяется с	1 объемом хлора,	образуя	2 объема хлористого водорода

X — число атомов в молекуле *A*, *Y* — число атомов в молекуле *Б*, *Z* — число атомов в молекуле *B*. Покажите, что:

а) Если *X* — четное число, то и *Y* должен быть четным.

б) Если *X* — нечетное число, то и *Y* должен быть нечетным.

7. Индивидуальное белое вещество при нагревании образует бесцветный газ и пурпурный осадок. Что представляет собой исходное вещество — элемент или соединение?
8. Что обозначают следующие символы: K, Ca, Co, CO, Pb?
9. Напишите формулы двуокиси кремния, двухлористой серы, трехфтористого азота, трехфтористого алюминия.
10. Напишите формулы хлористого водорода, бромистого водорода, иодистого водорода, треххлористого бора, четыреххлористого углерода, треххлористого азота, двухлористого кислорода. Найдите в периодической таблице элементы, входящие в состав этих соединений.
11. Назовите атомы, входящие в состав соединения, и укажите общее число атомов, выраженное приведенной формулой.

Соединение	Формула
Графит	C
Алмаз	C
Хлористый натрий	NaCl
Едкий натр	NaOH
Гидроокись кальция	$Ca(OH)_2$
Нитрат калия	KNO_3
Нитрат магния	$Mg(NO_3)_2$
Сульфат натрия	Na_2SO_4
Сульфат кальция	$CaSO_4$

12. Все указанные ниже вещества называются кислотами. Какой один и тот же элемент входит в их состав?

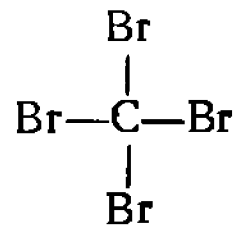
Азотная кислота	HNO_3
Соляная кислота (или хлористый водород)	HCl

Фтористоводородная кислота	HF
Серная кислота	H_2SO_4
Фосфорная кислота	H_3PO_4

13. Указаны названия и формулы некоторых широко известных веществ. Какие элементы входят в их состав?

Перекись водорода	H_2O_2
Окись железа	Fe_2O_3
Материал нити накаливания в лампах	W
Тетраэтилсвинец	$Pb(C_2H_5)_4$
Питьевая сода	$NaHCO_3$
Октан	C_8H_{18}
Метан	CH_4

14. Что означает молекулярная формула CBr_4? Какие дополнительные сведения дает структурная формула?



15. Сколько частиц в 1 моле?
16. Камень размером с небольшой мяч весит точно 1 *кг*. Сколько молей таких камней необходимо, чтобы выразить массу Земли ($\sim 6 \cdot 10^{27}$ *г*)?
17. Сколько молей атомов в 9,0 *г* алюминия, 0,83 *г* железа?
18. Наиболее точное взвешивание можно произвести с точностью до 10^{-8} *г*. Сколько атомов золота содержится в образце такого веса?
19. Сколько молей атомов кислорода содержится в 1 моле молекул азотной кислоты, серной кислоты?
20. Определите вес одного атома серебра в граммах.
21. Напишите формулы и определите вес 1 моля следующих соединений: сероуглерода, шестифтористой серы, треххлористого азота, четырехокиси осмия.
22. Рассмотрим следующие данные:

Элемент	Атомный вес
А	12,01
Б	35,5

Элементы *А* и *Б* соединяются с образованием нового вещества *Х*. Если 4 моля атомов *Б* соединяются с 1 молем атомов *А*, образуя 1 моль *Х*, то чему равен вес 1 моля *Х*? Укажите правильный ответ: 47,5 *г*, 74,0 *г*, 83,0 *г*, 154,0 *г*, 166,0 *г*.

23. Вычислите молекулярный вес следующих соединений: SiF_4, HF, Cl_2, Xe, NO_2.
24. Сколько весят 1,5 моля водорода?
25. Сколько молей содержится в 49 *г* чистой H_2SO_4?
26. Химик взвесил 10,0 *г* воды, 10,0 *г* аммиака и 10,0 *г* хлористого водорода (соляной кислоты). Сколько молей каждого вещества взято?
27. Отношение весов 1 *л* хлора и 1 *л* кислорода (при одинаковых температуре и давлении) равно 2,22. Вычислите молекулярный вес хлора.

    Сравните полученный результат с атомным весом хлора, приведенным в таблице атомных весов. Напишите формулу молекулы хлора.
28. Колбу, заполненную парами четыреххлористого углерода, взвешивают при определенных температуре и давлении. Затем колбу продувают и заполняют кислородом в тех же условиях. Будет ли вес паров четыреххлористого углерода:
    а) равен весу кислорода,
    б) в 5 раз меньше,
    в) в 5 раз больше,
    г) в 2 раза меньше,
    д) в 2 раза больше.
29. Допустим, что химики приняли число 10^{18} как меру числа частиц в 1 моле. Какой молекулярный вес имел бы в таком случае кислород?
30. 1 объем водорода соединяется с 1 объемом хлора, образуя 2 объема хлористого водорода (объемы всех газов измеряют при одинаковых температуре и давлении). Ряд других доказательств подтверждает, что водород является элементом и что его молекулы двухатомны.
    а) Какая из приведенных ниже возможных молекулярных формул хлора *не соответствует* отношениям реагирующих объемов? (Пользуйтесь только приведенными здесь данными. Не считайте доказанной молекулярную формулу хлористого водорода.)

$$Cl_2 \quad Cl_4 \quad H_2Cl_2 \quad H_3Cl_2 \quad H_4Cl_2$$

    б) Для каждой из приведенных выше формул, которая *соответствует* отношениям реагирующих объемов, и для формулы H_2 вычислите молекулярный вес.
    в) Для каждой приемлемой формулы хлора и хлористого водорода предскажите молекулярную формулу хлористого водорода.

ГЛАВА 3

Химические реакции

Возникновению или разрушению частиц водорода мы должны уделять такое же внимание, как и открытию новых планет в солнечной системе или исчезновению уже существующих. Все те изменения, которые мы можем осуществить, состоят в отделении частиц, находящихся в связанном состоянии... друг от друга и в объединении других частиц, которые расположены на некотором расстоянии друг от друга.

Джон Дальтон, 1810 г.

Если сравнивать тепловые эффекты, сопровождающие затвердевание расплавленного воска и горение такого же количества воска, то можно видеть, что в каждом случае наблюдается явное изменение (жидкость превращается в твердое вещество или твердое вещество сгорает и образуются газообразные продукты) с выделением измеримого количества тепла. Между затвердеванием и горением имеется сходство, но гораздо заметнее различия между этими процессами. Из опытов по расплавлению и охлаждению воска вы знаете, что расплавленный воск можно вновь перевести в твердое состояние, если этот расплав охладить. Но в случае горения охлаждением газообразных продуктов нельзя снова получить твердый воск. Образовавшиеся при горении двуокись углерода и вода (возможно, и небольшое количество сажи) не имеют ничего общего с воском. Неодинаковы также и тепловые эффекты: количество тепла, выделяющееся при горении, более чем в 200 раз превышает количество тепла, выделяющееся при затвердевании.

Из-за этих различий химики рассматривают эти два процесса с разных точек зрения. Затвердевание воска уже было охарактеризовано в разделе 1-1.2 как фазовый переход. Горение, характеризующееся гораздо большим тепловым эффектом, называется *химическим превращением* или *химической реакцией.*

3-1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основным в деятельности химика является исследование химических превращений. В зависимости от поставленной цели это связано иногда с химической реакцией, иногда с желанием избежать реакции. Но в любом случае химику необходимо понимать и контролировать химические превращения, которые могут происходить.

Мы начнем изучение химических превращений с простой химической реакции, приводящей к образованию хорошо известного вещества — воды.

3-1.1. Образование воды из водорода и кислорода

В разделе 2-2.2 упоминалось, что 2 объема водорода взаимодействуют с 1 объемом кислорода с образованием воды. При реакции выделяется большое количество тепла, как и при горении свечи. Продукт реакции—вода не похожа на исходные вещества — водород и кислород. Следовательно, превращение, происходящее при взаимодействии водорода и кислорода, должно быть отнесено к химическим реакциям.

В соответствии с атомно-молекулярной теорией мы начинаем рассуждение, предполагая, что в реакции участвуют молекулы H_2 и O_2. В результате реакции образуются молекулы воды. Связи между атомами в реагирующих веществах разрываются и атомы перегруппировываются. При этом возникают новые связи в молекулах продукта реакции. Эти превращения легко представить с помощью молекулярных моделей. В левой части рис. 3-1 изображены две молекулы H_2 (четыре атома) и одна молекула O_2 (два атома). Если эти молекулы будут реагировать с образованием воды, то связи между атомами в молекулах водорода и кислорода должны разорваться. Затем «завязываются» новые связи и образуются две молекулы воды. Отметим, что в результате реакции происходит перегруппировка атомов, но общее число атомов при этом не изменяется.

УПРАЖНЕНИЕ 3-1

Предположим, что смешаны десять молекул водорода и десять молекул кислорода. Сколько должно образоваться молекул воды? Какое вещество не будет израсходовано полностью?

УПРАЖНЕНИЕ 3-2

Один миллион молекул кислорода реагирует с достаточно большим количеством молекул водорода с образованием воды. Сколько молекул

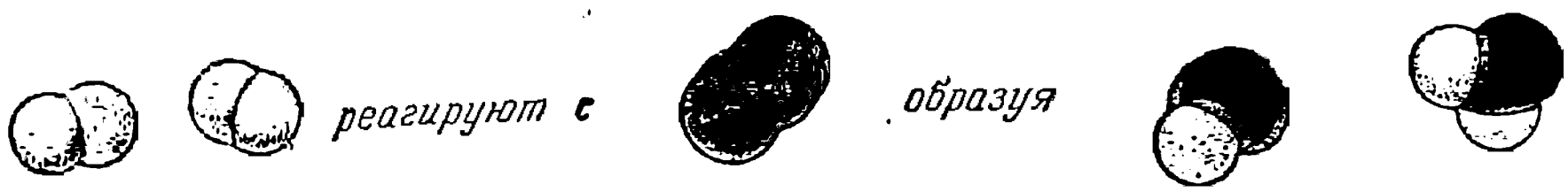


Рис. 3-1. Образование молекулы воды из молекул водорода и кислорода.

воды образуется? Сколько молекул водорода требуется для этой реакции?

Рассматривая рис. 3-1, вы можете установить, что для получения 100 молекул воды расходуется 100 молекул водорода и 50 молекул кислорода. Таким образом, для получения 1 моля воды ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул) вам потребуется 1 моль водорода ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул) и 0,5 моля кислорода ($3{,}01 \cdot 10^{23}$ молекул). Результаты приведены в табл. 3,1.

Таблица 3-1

Количества водорода и кислорода, прореагировавшие с образованием воды

	Водород	Кислород	Вода
а) Число молекул	2	1	2
	4	2	4
	100	50	100
	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	$3{,}01 \cdot 10^{23}$	$6{,}02 \cdot 10^{23}$
б) Число молей	1	0,5	1
	2	1	2
	10	5	10

Реакция между водородом и кислородом протекает намного быстрее, если эти газы смешать и затем поджечь смесь искрой. Происходит сильный взрыв. Тем не менее на 1 моль реагирующего водорода образуется такое же количество продукта реакции — воды — и выделяется столько же тепла, как и при обычном горении.

Если реагируют 1 моль чистого водорода и 0,5 моля чистого кислорода, образуется 1 моль воды. Количество тепла, выделяющееся при образовании 1 моля воды, равно 68 000 *кал*. Если же мы возьмем только 0,025 моля чистого водорода, то потребуется $0{,}5 \cdot 0{,}025$ моля кислорода. При этом образуется 0,025 моля воды. Если получено только 0,025 моля воды, то выделяется лишь $0{,}025 \cdot 68\,000 = 1700$ *кал* тепла.

Источником этой тепловой энергии должны быть сами реагирующие вещества (водород и кислород), так как к системе извне подводится только тепло, необходимое для поджигания смеси. Отсюда можно сделать вывод, что вода содержит меньше энергии, чем реагирующие вещества, используемые для ее получения. Реакция, при которой выделяется тепло, называется **экзотермической**. Количество тепла, выделяющееся при сгорании 1 моля водорода (68 000 *кал*, или 68 *ккал**), называется **молярной теплотой сгорания водорода.**

---

* 1 *ккал* (1 килокалория) = 1000 *кал*.

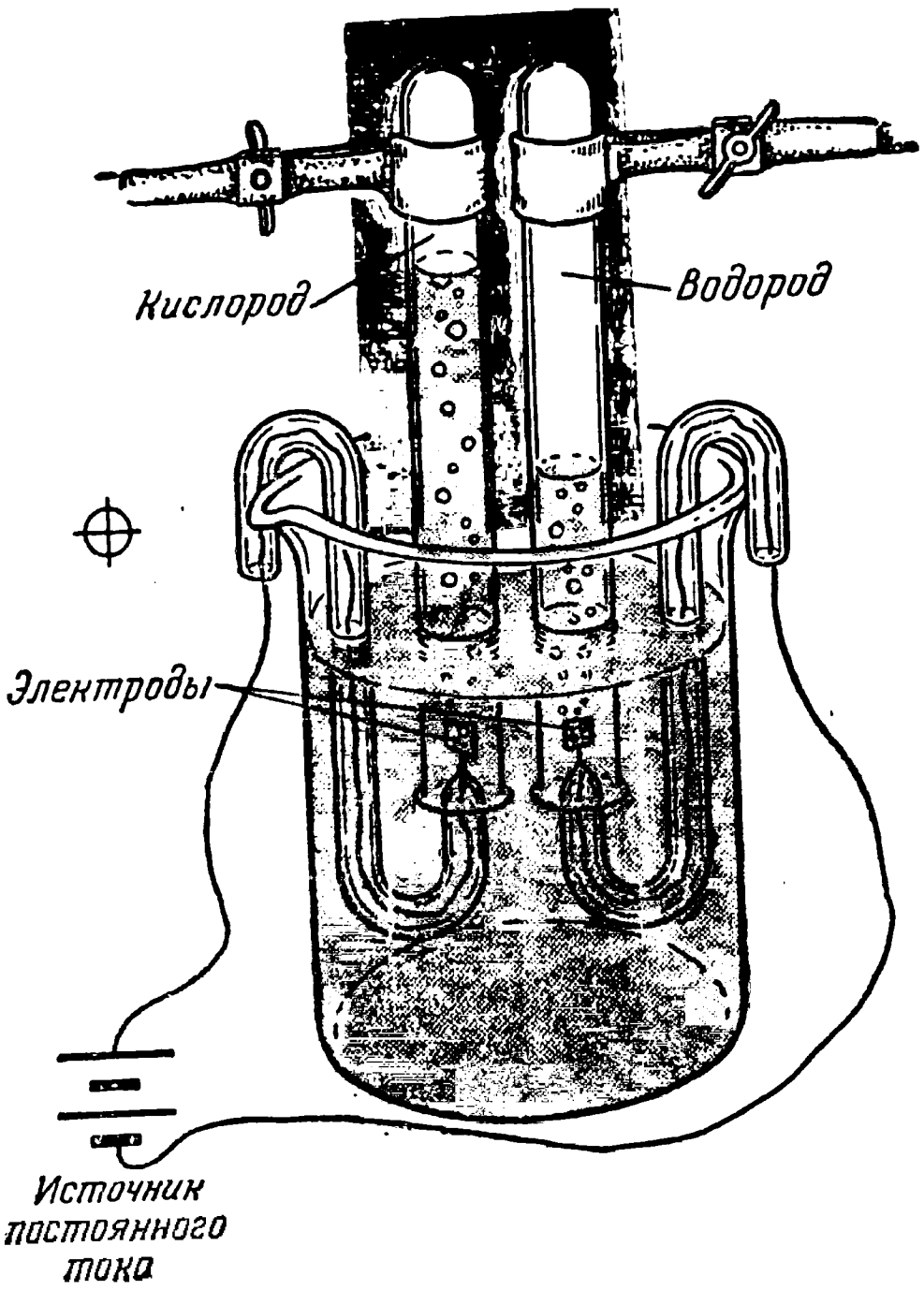


Рис. 3-2. Электролитическое разложение воды.

УПРАЖНЕНИЕ 3-3

Какое количество тепла выделяется при сгорании 2 молей водорода? 0,5 моля водорода?

3-1.2. Разложение воды

Мы можем разложить воду, пропуская электрический ток через водный раствор серной кислоты в приборе, показанном на рис. 3-2. В этом приборе в жидкость погружены два проводника, называемых электродами. Когда электроды связаны с источником электрической энергии, то на одном из них выделяется газообразный водород, а на другом — газообразный кислород. При разложении в приборе 1 моля воды на электродах образуются 1 моль водорода и 0,5 моля кислорода. Для того чтобы происходило разложение воды, необходимо затратить определенное количество энергии (в данном случае электрической). Если при реакции происходит поглощение тепла, то реакция называется **эндотермической**.

Теперь мы можем сравнить две реакции — образование и разложение воды. Как показано на рис. 3-3, реакция, приводящая к образованию воды, противоположна реакции разложения воды. Эти химические превращения подчиняются простым правилам. В левой части рисунка мы видим два атома кислорода — справа также находятся два атома кислорода. Слева мы видим четыре атома водорода — столько же атомов водорода имеется в правой части рисунка. Мы видим, что атомы не исчезают и не появляются. *При химических реакциях число атомов остается постоянным.*

Число молекул H_2, необходимое для реакции с одной молекулой O_2, является в то же время числом, необходимым для получения двух молекул H_2O. Если образуются две молекулы H_2O, то расходуется четыре атома водорода. Четыре атома водорода содержатся в двух молекулах H_2. Запомните, что при *химических реакциях число атомов остается постоянным.*

3-1.3. Сохранение массы

Утверждение, что число атомов при химических реакциях остается постоянным, основано на общем правиле, которое выдержало испытание временем. *Материя не может создаваться или исчезать*. Поскольку мы часто выражаем количество материи через ее массу (например, взвешиванием), можно сказать, что *масса при химических реакциях сохраняется*. Так, 1 моль воды весит 18,0 *г*; при разложении 1 моля воды образуются 2,0 *г* водорода и 16,0 *г* кислорода:

$$\begin{array}{lcl} \text{1 моль воды} & \longrightarrow & \text{1 моль водорода} + {}^1/_2 \text{ моля кислорода} \\ H_2O & \longrightarrow & H_2 + {}^1/_2\, O_2 \\ 18{,}0\ г & \longrightarrow & 2{,}0\ г + 16{,}0\ г \\ 18{,}0\ г & \longrightarrow & 18{,}0\ г \end{array} \qquad (1)$$

Масса 1 моля воды складывается из массы атомов, которые содержатся в нем, поэтому сохранение массы предполагает и сохранение атомов.

3-2. УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Графическое изображение мы применяли для записи реакций, чтобы наглядно представить перегруппировку атомов при реакциях. При такой форме записи с помощью незначительных изменений можно очень просто и наглядно, хотя и недостаточно подробно, показать результат реакции. Химическим формулам отдают предпочтение перед изображением атомов и молекул. Так, формула элементарного водорода — H_2, элементарного кислорода — O_2 и воды — H_2O. Используя для обозначения молекул формулы, рис. 3-3 можно заменить следующими выражениями*:

$$2H_2 + 1O_2 \longrightarrow 2H_2O \qquad (2)$$

$$4H_2 + 2O_2 \longrightarrow 4H_2O \qquad (3)$$

$$2H_2O \longrightarrow 1\,O_2 + 2H_2 \qquad (4)$$

Эти выражения называют *уравнениями химических реакций*. Следует отметить, что для обозначения двух молекул вещества перед его формулой ставится коэффициент 2. Коэффициент 2 перед формулой H_2O обозначает две молекулы воды, причем он относится к каждому символу в формуле. В двух молекулах воды имеется шесть атомов — четыре атома водорода и два атома кислорода. Отметим также, что уравнение (3) получено из уравнения (2) просто удвоением всех коэффициентов. Уравнение (4) является обратным по отношению к уравнению (2): уравнение (2) выражает образование воды из элементов, а уравнение (4) — разложение воды.

Во всех уравнениях предполагается, что число атомов сохраняется. Числа всех атомов, полученные умножением на индекс у символа и на

---

* Многие химики в уравнениях реакций вместо стрелки пользуются знаком равенства. Тогда уравнение (2) будет записано так:

$$2H_2 + 1\,O_2 = 2H_2O$$

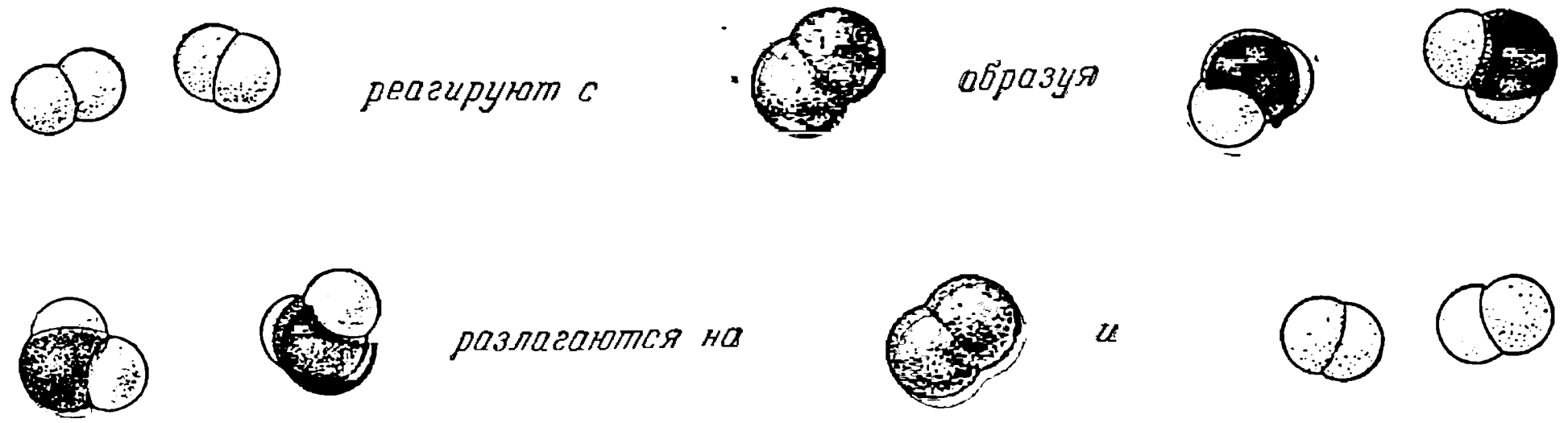


Рис. 3-3. Реакции образования и разложения воды, представленные с помощью молекулярных моделей.

коэффициент перед ним и суммированием, в левой и правой частях уравнения должны быть равны.

Природный газ состоит в основном из метана, имеющего формулу CH_4. Горение метана происходит согласно следующему уравнению:

$$1CH_4 + 2O_2 \longrightarrow 1CO_2 + 2H_2O \qquad (5)$$

Число атомов реагирующих веществ равно числу атомов продуктов реакции. В каждой части уравнения имеются один атом углерода, четыре атома водорода и четыре атома кислорода.

Поскольку между понятием «молекула» и «моль» существует определенное соотношение, уравнение (5) можно прочитать двояко: 1) «*одна молекула* метана реагирует с *двумя молекулами* кислорода, образуя *одну молекулу* двуокиси углерода и *две молекулы* воды», или 2) «*1 моль* метана реагирует с *2 молями* кислорода, образуя *1 моль* двуокиси углерода и *2 моля* воды».

3-2.1. Запись уравнений реакций

Как можно записать уравнение реакции без предварительного ее изображения? Напомним, что для этого вам необходимо знать:

1) что реагирующие вещества расходуются и при этом образуются продукты реакции;

2) точные формулы всех реагирующих веществ и продуктов реакции;

3) что соблюдается закон сохранения атомов.

Рассмотрим реакцию горения магния с образованием окиси магния. Металлический магний и окись магния — твердые вещества. Они имеют формулы Mg и MgO соответственно. Сначала напишем формулы реагирующих веществ в левой части уравнения и формулы продуктов реакции в правой части

$$Mg + O_2 \longrightarrow MgO$$

Но в этом выражении не соблюдается закон сохранения атомов. Нам надо найти числовые коэффициенты для каждой формулы, чтобы число атомов всех элементов в левой части уравнения было равно числу атомов этих же элементов в правой части. Процесс подбора коэффициентов называется *уравниванием* обеих частей уравнения. Уравнять простые реакции легко.

Сначала мы можем предположить, что в рассматриваемой реакции участвует 1 моль кислорода:

$$Mg + 1O_2 \longrightarrow MgO$$

Но так как 1 моль кислорода O_2 содержит 2 моля атомов кислорода, при реакции должно образоваться 2 моля окиси магния:

$$Mg + 1\,O_2 \longrightarrow 2MgO$$

Для образования 2 молей окиси магния требуется 2 моля металлического магния. Таким образом,

$$2Mg + 1O_2 \longrightarrow 2MgO \qquad (6)$$

Уравнение (6) является химическим уравнением. Поскольку число атомов в уравнении сохраняется, говорят, что оно *уравнено*.

Мы можем также начать уравнивание, предположив, что в реакции принимает участие 1 моль металлического магния:

$$1Mg + O_2 \longrightarrow MgO$$

1 моль магния содержит 1 моль атомов металла; следовательно, при реакции образуется 1 моль окиси магния:

$$1Mg + O_2 \longrightarrow 1MgO$$

1 моль окись магния содержит 1 моль атомов кислорода, т. е. столько же, сколько их содержится в ½ моля молекул кислорода. Таким образом,

$$1Mg + {}^1/_2\,O_2 \longrightarrow MgO \qquad (7)$$

Уравнение (7) является тоже химическим уравнением, так как и в этом случае соблюдается закон сохранения атомов. Оно так же правильно выражает процесс горения магния, как и уравнение (6). Это легко проверить, умножив коэффициенты уравнения (7) на 2. В результате мы получим уравнение (6). Вообще в любом уравнении все коэффициенты в обеих частях уравнения можно умножать или делить на одно и то же число; при этом получаются одинаково правильные уравнения.

В уравнениях (6) и (7) коэффициент 1 можно опустить, но можно и оставить. Это не будет ошибкой.

3-2.2. Другие примеры химических уравнений

Водород H_2 и хлор Cl_2 реагируют с образованием хлористого водорода HCl*. В этом процессе реагирующими веществами являются H_2 и Cl_2, а продуктом реакции — HCl:

$$1H_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl$$

Если исходить из 1 моля H_2, то по закону сохранения атомов в результате реакции должно образоваться 2 моля HCl:

$$1H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

Теперь продукт реакции (2HCl) содержит 2 моля атомов хлора. Это точно соответствует числу атомов в 1 моле хлора. Реакция уравнена. Мы можем записать

$$1H_2 + 1Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

или

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

УПРАЖНЕНИЕ 3-4

Газообразный аммиак NH_3 может быть окислен кислородом, при этом образуются газообразный азот N_2 и вода H_2O. Посмотрите, можете ли вы логически проследить стадии уравнения этой реакции:

$$\begin{aligned} NH_3 + O_2 &\longrightarrow N_2 + H_2O \\ NH_3 + O_2 &\longrightarrow 1N_2 + H_2O \\ 2NH_3 + O_2 &\longrightarrow 1N_2 + H_2O \\ 2NH_3 + O_2 &\longrightarrow 1N_2 + 3H_2O \\ 2NH_3 + {}^3/_2O_2 &\longrightarrow 1N_2 + 3H_2O \end{aligned} \qquad (9)$$

Что сделано на каждой стадии?

Молекулярная формула формальдегида H_2CO. Формальдегид сгорает, образуя двуокись углерода и воду. Какое уравнение соответствует этой реакции?

Так же как и в предыдущих случаях, мы начнем с записи формулы реагирующих веществ и продуктов реакции:

$$1H_2CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Предположим, что сгорает одна молекула формальдегида. Следовательно, в продуктах реакции, как и в молекуле H_2CO, должны быть один атом углерода, два атома водорода и один атом кислорода. Поскольку среди продуктов реакции только двуокись углерода содержит углерод,

---

* Хлористый водород HCl, растворенный в воде, обычно называют соляной кислотой.

должна образоваться лишь одна молекула CO_2:

$$1H_2CO + O_2 \longrightarrow 1CO_2 + H_2O$$

Атомы водорода содержатся только в одном из продуктов реакции — воде, поэтому два атома водорода могут входить в состав одной молекулы воды. Итак, мы имеем:

$$1H_2CO + y\,O_2 \longrightarrow 1CO_2 + 1H_2O$$

Обратите внимание на то, что мы еще не определили коэффициент при O_2; мы обозначили его y. В продуктах реакции содержатся три атома кислорода, столько же их должно быть и в реагирующих веществах. В молекуле формальдегида имеется один атом кислорода, так что нужно еще два атома. Следовательно, коэффициент y равен 1.

Теперь можно записать реакцию в окончательном виде:

$$1H_2CO + 1O_2 \longrightarrow 1CO_2 + 1H_2O \qquad (10)$$

УПРАЖНЕНИЕ 3-5

Парафиновая свеча горит на воздухе с образованием воды и двуокиси углерода. Парафин состоит из молекул различной величины. Мы будем пользоваться молекулярной формулой $C_{25}H_{52}$. 1 моль вещества свечи содержит авогадрово число этих молекул.

Формулы реагирующих веществ Формулы продуктов реакции

$$C_{25}H_{52} + O_2 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Предположим, что сгорел 1 моль (353 *г*) парафина. Используя тот же метод, что и в предыдущем примере, мы получим

$$1C_{25}H_{52} + y\,O_2 \longrightarrow 26H_2O + 25CO_2$$

Остается определить коэффициент при O_2. Поскольку продукты реакции содержат $26+(2\cdot25) = 76$ атомов кислорода, реагирующие вещества должны содержать столько же этих атомов. Покажите, что y должен быть равен 38:

$$C_{25}H_{52} + 38O_2 \longrightarrow 26H_2O + 25CO_2 \qquad (11)$$

Обычно уравнения реакций лучше выражать в молях, так как моль удобен для взвешивания. В уравнении (6) 2 моля магния весят 48,6 *г*, 1 моль кислорода — 32,0 *г*, 2 моля MgO — 80,6 *г*. Масса остается постоянной:

$$48{,}6\ г + 32{,}0\ г = 80{,}6\ г$$

В уравнении (11) $38O_2$ обычно читают как 38 молей, а не 38 молекул. Выражение «38 молей газообразного кислорода» имеет реальный смысл; они весят $32\ г\cdot38 = 1216\ г$.

3-2.3. Расчеты на основе химических уравнений

По уравнению химической реакции можно вычислить веса как реагирующих веществ, так и продуктов реакции. Предположим, мы хотим знать, сколько молей воды образуется при сгорании 68 *г* аммиака. Горение аммиака происходит по уравнению реакции

$$2NH_3 + {}^3/_2\,O_2 \longrightarrow 1N_2 + 3H_2O \qquad (9)$$

1 моль аммиака весит 17 *г*. Из 2 молей аммиака, которые весят 34 *г*, образуется 3 моля воды. Мы хотим ввести в эту реакцию 68 *г* аммиака. Сколько это составляет молей?

$$\frac{68\ г}{17\ г/моль} = 4{,}0\ \text{моля}$$

Следовательно, мы можем записать:

$$2NH_3 + {}^3/_2\,O_2 \longrightarrow 1N_2 + 3H_2O$$

2 моля аммиака	дают	3 моля воды
4 моля аммиака	дают	6 молей воды

Итак, мы нашли, что из 68 *г* (4 молей) аммиака по реакции (9) образуется 6 молей воды.

Предположим теперь, что нам надо определить, сколько граммов воды выделяется при сгорании $^1/_2$ моля парафина. Реакция протекает по уравнению

$$1C_{25}H_{52} + 38O_2 \longrightarrow 26H_2O + 25CO_2 \qquad (1)$$

1 моль парафина	дает	26 молей воды
$^1/_2$ моля парафина	дает	13 молей воды

Поскольку 1 моль воды весит 18 *г*, вес 13 молей равен $18\ г \cdot 13 = 234\ г$.

УПРАЖНЕНИЕ 3-6

Покажите, что для сгорания 35,3 *г* парафина по реакции (11) требуется 3,80 моля кислорода.

УПРАЖНЕНИЕ 3-7

Сколько молей кислорода O_2 требуется для получения 242 *г* окиси магния по реакции (6)?

УПРАЖНЕНИЕ 3-8

Напишите уравнение реакции хлористого натрия с азотнокислым серебром. Что за осадок остается после выпаривания раствора в пробирке? Сколько молей хлористого серебра образуется при реакции NaCl с 17,0 *г* $AgNO_3$?

УПРАЖНЕНИЕ 3-9

В предыдущем упражнении вы определяли число молей хлористого серебра, образующегося при реакции хлористого натрия с известным количеством азотнокислого серебра. Сколько молей хлористого натрия прореагировало с азотнокислым серебром? Сравните полученный ответ с числом молей NaCl, которое вы вводили в реакцию.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. 1 объем водорода реагирует с 1 объемом хлора с образованием 2 объемов хлористого водорода. Экспериментально установлено, что молекулярная формула водорода — H_2, хлора — Cl_2 и хлористого водорода — HCl. Реакция записывается так:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

В соответствии с этим уравнением определите:
а) Сколько молекул HCl образуется из одной молекулы H_2?
б) Сколько молей HCl образуется из 1 моля H_2?
в) Сколько молекул HCl образуется из четырех молекул Cl_2?
г) Из скольких молей Cl_2 образуется 8 молей HCl?

2. Реакция между окисью азота NO и кислородом O_2 записывается так:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

а) Сколько молекул NO_2 образуется из двух молекул NO?
б) Сколько молей NO_2 образуется из 2 молей NO?
в) Сколько молей атомов кислорода содержится в 2 молях NO?
В 1 моле O_2? В 2 молях NO_2?
На основании ответов на вопрос (в) покажите, что в записанном уравнении реакции соблюдается требование сохранения числа атомов кислорода.

3. а) Напишите уравнение реакции между азотом и водородом с образованием аммиака, принимая, что молекулярная формула азота — N_2, водорода — H_2 и аммиака — NH_3.
б) Покажите, что в записанном уравнении реакции соблюдается требование сохранения числа атомов азота и водорода.

4. При разложении аммиака на азот и водород поглощается определенное количество тепла. Реакция записывается так:

$$2NH_3 + 22\ ккал \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

а) Сколько молей N_2 образуется из 2 молей NH_3?
б) Какое количество тепла поглощается при образовании 1 моля N_2?
в) Какое количество тепла поглощается при образовании 9 молей H_2?
г) Вычислите вес 2 молей NH_3 и сравните его с суммой весов 1 моля N_2 и 3 молей H_2.

5. В промышленности азотную кислоту HNO_3 получают взаимодействием двуокиси азота NO_2 с водой; при этом образуется также окись азота NO:

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

   а) Покажите, что в записанном уравнении реакции соблюдается требование сохранения атомов кислорода.
   б) Сколько молекул NO_2 требуется для того, чтобы образовалось 25 молекул NO?
   в) Сколько молей NO образуется из 0,60 моля NO_2?
6. 3 *г* вещества А реагируют с 4 *г* вещества Б, образуя 5 *г* вещества В и некоторое количество вещества Г. Сколько образуется вещества Г?
7. Одна из стадий в производстве серной кислоты заключается в сжигании элементарной серы (S_8) в токе воздуха; при этом образуется бесцветный газ с удушливым запахом. Этот газ, называемый двуокисью серы или сернистым газом, имеет молекулярную формулу SO_2. На основе вышеизложенного сделайте следующее:
   а) Напишите уравнение реакции горения серы.
   б) Укажите число молекул веществ, участвующих в реакции.
   в) Укажите число молей веществ, участвующих в реакции.
   г) Сколько молей SO_2 образуется при сжигании 2 молей серы S_8?
8. Железо реагирует с кислородом воздуха, т. е. ржавеет; при этом образуется окись железа Fe_2O_3. Какое из приведенных утверждений неверно:
   а) Уравнение этой реакции

$$3O_2 + 4Fe \longrightarrow 2Fe_2O_3$$

   б) Молекула окиси железа, имеющая формулу Fe_2O_3, состоит из пяти атомов.
   в) Молекула газообразного кислорода трехатомна.
   г) Масса реагирующих веществ равна массе продуктов реакции.
   д) Требование сохранения числа атомов соблюдается.
9. Уравняйте приведенные ниже реакции. Начните уравнивание с предположения, что в реакции участвует 1 моль вещества, формула которого подчеркнута.

   а) $Li + \underline{Cl_2} \longrightarrow LiCl$
   б) $Na + \underline{Cl_2} \longrightarrow NaCl$
   в) $Na + \underline{F_2} \longrightarrow NaF$
   г) $Na + \underline{Br_2} \longrightarrow NaBr$
   д) $\underline{O_2} + Cl_2 \longrightarrow Cl_2O$
   е) $O_2 + \underline{Cl_2} \longrightarrow Cl_2O$

Покажите, что ответы на пункты (д) и (е) имеют один и тот же смысл.

10. Уравняйте приведенные ниже реакции с участием кислорода. Начните уравнивание с предположения, что в реакции участвует 1 моль вещества, формула которого подчеркнута.

а) $Ni + \underline{O_2} \longrightarrow NiO$

б) $\underline{Ni} + O_2 \longrightarrow NiO$

в) $\underline{Li} + O_2 \longrightarrow Li_2O$

г) $\underline{N_2H_4} + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$

Гидразин

д) $\underline{C_2H_2} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

е) $\underline{Cu_2S} + O_2 \xrightarrow{\text{Обжиг}} Cu_2O + SO_2$

Медная руда халькоцит

ж) $FeS_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Обжиг}} Fe_2O_3 + SO_2$

Железная руда пирит

11. а) Уравняйте реакцию разложения (на элементы) аммиака NH_3, трехфтористого азота NF_3 и трехххлористого азота NCl_3. Начните уравнивание с предположения, что в результате каждой реакции образуется 1 моль азота.

$$NH_3 \longrightarrow IN_2 + H_2$$
$$NF_3 \longrightarrow IN_2 + F_2$$
$$NCl_3 \longrightarrow IN_2 + Cl_2$$

б) Перепишите эти уравнения реакций с учетом следующих данных: разложение NH_3 — эндотермическая реакция, поглощается 22,08 *ккал/моль* N_2; разложение NF_3 — эндотермическая реакция, поглощается 54,4 *ккал/моль* N_2; разложение NCl_3 — экзотермическая реакция, выделяется 109,4 *ккал/моль* N_2.

в) Одно из трех соединений (NH_3, NF_3, NCl_3) — сильно взрывчатое вещество. Какое из этих соединений взрывает? Почему?

12. Графит — одна из форм углерода C — горит на воздухе, образуя бесцветный газ — двуокись углерода CO_2. Исходя из этого:

а) Напишите уравнение реакции.

б) Сколько молей CO_2 образуется при сгорании 1 моля графита? Сколько граммов весит это количество CO_2?

в) Сколько молей двуокиси углерода образуется при сгорании 2 молей графита? Выразите это количество двуокиси углерода в граммах?

г) Сколько молей (максимально) CO_2 может образоваться при сгорании 5 молей графита в сосуде, содержащем 10 молей газообразного кислорода?

13. Если кусочек металлического натрия поместить в сосуд с газообразным хлором, то между этими веществами происходит реакция. В результате образуется хлористый натрий NaCl.
    а) Напишите уравнение реакции.
    б) Сколько молей NaCl образуется из 1 моля Na?
    в) Сколько молей NaCl образуется из 2,3 *г* Na?
14. Метан — основной компонент природного газа — имеет формулу CH_4. В результате его сгорания образуются двуокись углерода и вода.
    а) Напишите уравнение реакции горения метана. Сравните его с уравнением (5), приведенным на стр. 64.
    б) Сколько молей паров воды образуется из 1 моля CH_4?
    в) Сколько молей CO_2 образуется из $^1/_8$ моля CH_4?
    г) Сколько молей паров воды образуется из 4,0 *г* метана?
15. Если осторожно нагреть хлорат калия $KClO_3$, то его кристаллы расплавятся. При дальнейшем нагревании соль разлагается на газообразный кислород и хлористый калий KCl.
    а) Напишите уравнение реакции разложения $KClO_3$.
    б) Сколько молей $KClO_3$ нужно для того, чтобы получить $1^1/_2$ моля газообразного кислорода?
    в) Сколько молей KCl образуется из $^1/_3$ моля $KClO_3$?
    г) Сколько молей газообразного кислорода образуется из 122,6 *г* $KClO_3$?
16. Предположим, что в 4 *л* бензина содержится около 25 молей октана C_8H_{18}.
    а) Сколько молей кислорода потребуется для сжигания этого количества бензина, если считать, что единственными продуктами сгорания являются CO_2 и H_2O?
    б) Сколько молей CO_2 образуется при этом?
    в) Сколько килограммов весит это количество CO_2?
    г) Сколько килограммов CO_2 выбрасывается в атмосферу при сгорании 10 *л* бензина?
17. Железо Fe сгорает на воздухе, образуя твердый черный окисел Fe_3O_4.
    а) Напишите уравнение реакции.
    б) Сколько молей кислорода потребуется для сгорания 1 моля железа? Сколько граммов это составляет?
    в) Может ли кусок железа весом 5,6 *г* полностью превратиться в Fe_3O_4 в сосуде, содержащем 0,05 моля O_2?
18. Процесс, описанный в вопросе 5, относится к производству азотной кислоты.
    а) В соответствии с приведенным уравнением вычислите, сколько граммов HNO_3 можно получить из 1 моля NO_2.
    б) На сколько граммов больше можно было бы получить кислоты, если образующуюся в этой реакции окись азота NO полностью пре-

вратить в азотную кислоту (считая, что из 1 моля NO образуется 1 моль HNO_3)?

19. При окислении гидразина N_2H_4 кислородом выделяется количество энергии, достаточное для движения ракеты (150 *ккал* на 1 моль сгорающего гидразина).
    а) Какое количество энергии выделяется при сгорании 10 *кг* гидразинового топлива?
    б) Сравните эту величину с количеством энергии, выделяющимся при сгорании 10 *кг* водорода (см. раздел 3-1.1).

ГЛАВА 4

Газы. Кинетическая теория

... в мои планы входит исследование некоторых новых, постоянно проявляющихся свойств газов с целью показать, что эти вещества связаны друг с другом очень простыми отношениями...

Жозеф Л. Гей-Люссак, 1808 г.

Мы уже видели, что для химика очень важно знать поведение газов. Наблюдения за изменением давления и объема газа являются основой для предположения справедливости дискретной модели газа. Существование различий между газами (по цвету, запаху, растворимости и т. д.) показывает, что частицы одного газа отличаются от частиц другого газа. Простые отношения, связывающие объемы реагирующих газов, подтверждают закон Авогадро и, следовательно, дают возможность измерять молекулярные веса.

Таким образом, мы видим, что исследования свойств газов обеспечивают надежную основу для развития атомно-молекулярной теории. В большинстве случаев вещество в газообразном состоянии наиболее удобно для исследования. Обнаруженные закономерности легко поддаются математической обработке. В этой главе мы подвергнем проверке эти закономерности. Мы увидим, что их математическая интерпретация, называемая кинетической теорией, позволяет представить физический смысл температуры с точки зрения молекулярной теории строения вещества.

4-1. ОБЪЕМ, ЗАНИМАЕМЫЙ МОЛЕМ ГАЗА

Для химика одной из самых важных закономерностей, наблюдаемых в поведении газов, является постоянство объема, занимаемого молем газа. Мы начнем изучение этого вопроса с сопоставления размеров газообразных частиц со средним расстоянием между ними при нормальных условиях температуры и давления. Для этого рассмотрим объемы, занимаемые молем азота в твердом, жидком и газообразном состояниях.

4-1.1. Объем, занимаемый молем азота N_2

Молекулярная формула азота — N_2; молекула азота двухатомна. Следовательно, 1 моль N_2 содержит 2 моля атомов азота. 1 моль N_2 весит 28,0 *г*.

При достаточно низкой температуре (ниже —210° С) азот представляет собой твердое вещество с плотностью 1,03 *г/см*^{3}. Объем, занимаемый 1 молем твердого вещества, называется **молярным объемом:**

$$V_{N_2,\ тв} = \frac{28{,}0\ г/моль}{1{,}03\ г/см^3} = 27{,}2\ см^3/моль$$

Если нагреть твердое вещество до—210 °С, то оно расплавится и образуется жидкий азот. Плотность этой жидкости равна 0,81 *г/см*^{3}. Таким образом, объем 1 моля жидкого азота определяется следующим образом:

$$V_{N_2,\ ж} = \frac{28{,}0\ г/моль}{0{,}81\ г/см^3} = 34{,}6\ см^3/моль$$

Если повышать температуру и дальше, то жидкость испаряется и образуется газ, заполняющий сосуд.

Плотность газа зависит от объема сосуда и температуры. Для удобства сравнения предположим, что 1 моль газообразного азота заполняет сосуд такого объема, что в нем создается давление 1 *атм*, если сосуд помещен в баню со льдом при 0° С. В этом случае плотность газа составляет лишь 0,00125 *г/см*^{3}. Это означает, что молярный объем газообразного азота при 0° С и 1 *атм* будет равен

$$V_{N_2,\ г} = \frac{28{,}0\ г/моль}{0{,}00125\ г/см^3} = 22{,}4 \cdot 10^3\ см^3/моль = 22{,}4\ л/моль$$

Объем этого газа почти в 1000 раз больше объема того же количества твердого вещества. Опыты с другими газами приводят к тем же результатам. Если принять, что размер отдельных молекул твердого вещества и газа одинаков, то в газообразном состоянии молекулы должны быть удалены друг от друга. Свободное пространство между молекулами газа примерно в 1000 раз превышает объем, занимаемый молекулами твердого вещества.

УПРАЖНЕНИЕ 4-1

Сколько молекул азота содержится в 1 *л* газа при 0° С и давлении 1 *атм*?

УПРАЖНЕНИЕ 4-2

а) Вычислите объем (в миллилитрах), занимаемый одной молекулой азота в твердой фазе.

б) Зная, что 1 *мл* = 1,00 *см*^{3}, определите размер (в сантиметрах) кубика объемом, рассчитанным в пункте (а). Используйте одну значащую цифру. Выразите ответ в ангстремах (1 Å = 10^{-8} *см*).

4-1.2. Сопоставление молярных объемов газов

Объем 22,4 *л*, вычисленный выше, нам уже встречался. В табл. 1-II указано, что произведение давления и объема 32,0 *г* кислорода при 0° С равно 22,4. (Заметим, что 32,0 *г* — вес 1 моля O_2). Итак, мы можем использовать выражение

$$PV = 22{,}4 \ \frac{л \cdot атм}{моль} \quad (\text{при } 0^\circ\text{ C})$$

для определения объема 1 моля O_2 при давлении 1 *атм*:

$$1 \ атм \cdot V = 22{,}4 \ \frac{л \cdot атм}{моль}$$

$$V = 22{,}4 \ \frac{л \cdot атм}{моль \cdot атм}$$

$$V = 22{,}4 \ л/моль$$

Мы получили тот же объем, что и для 1 моля азота при 0° С и давлении 1 *атм* (см. раздел 4-1.1). Такой же объем занимают 17,0 *г* аммиака при 0° С и давлении 1 *атм* (см. табл. 2-III, стр. 34). Аммиак имеет молекулярную формулу NH_3; следовательно, его молекулярный вес равен $(14{,}0 + 3 \cdot 1{,}0) = 17{,}0$ *г*. Таким образом, 1 моль аммиака (17,0 *г*) тоже занимает объем 22,4 *л* при 0° С и давлении 1 *атм*. Опыты с многими другими газами приводят к аналогичному выводу:

1 *моль газа занимает объем 22,4 л при 0° С и давлении 1 атм* (1)

Что произойдет с газом, если температура изменится? Ответ дают экспериментальные данные. В табл. 4-I приведены результаты измерений для газообразного аммиака при 25° С (т. е. при комнатной температуре). Хотя эти данные содержат некоторую экспериментальную ошибку, вновь обнаруживается закономерность $PV = \text{const}$.

Таблица 4-I

Давление и объем 17,0 *г* газообразного аммиака NH_3 при 25°С

Давление P, *атм*	Объем V, *л*	PV
0,200	123	24,6
0,400	60,0	24,0
0,600	43,0	25,8
0,800	29,3	23,4
1,00	25,7	25,7
1,50	15,9	23,9
2,00	12,1	24,2
	Среднее	$24{,}5 \pm 0{,}7$

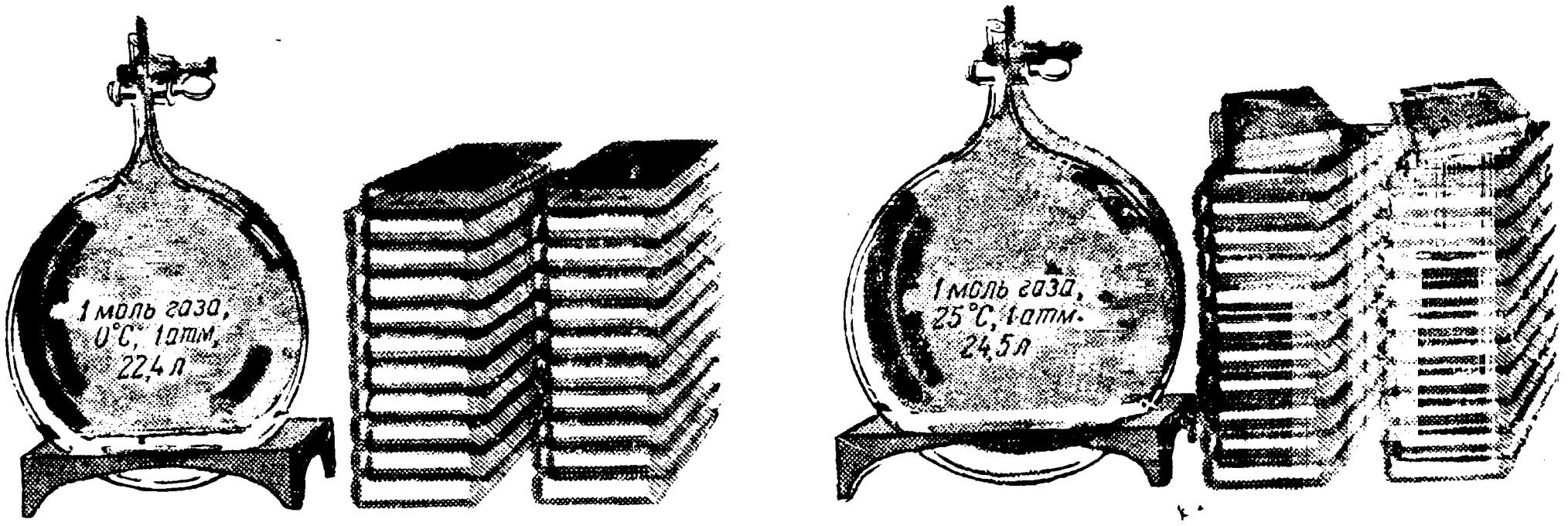


Рис. 4-1. 1 моль газа при 0° С и 1 атм занимает объем 22,4 л; 1 моль газа при 25° С и 1 атм занимает объем 24,5 л.

Однако на этот раз произведение объема и давления для 1 моля аммиака равно $24{,}5 \pm 0{,}7$. Мы можем сравнить эту величину с результатом, полученным ранее:

Для 1 моля аммиака при 0° С $\quad PV = 22{,}4\ л \cdot атм$ (2)

Для 1 моля аммиака при 25° С $\quad PV = 24{,}5\ л \cdot атм$ (3)

Уравнение (3) показывает, что молярный объем аммиака при 25° С и давлении 1 *атм* равен 24,5 *л*, а при 0° С — 22,4 *л*. Следовательно, молярный объем аммиака зависит от температуры. Это не является неожиданным: любой газ, если его нагревать при постоянном давлении, расширяется. Поэтому когда мы сравниваем молярные объемы различных газов, они должны быть измерены при одинаковой температуре (и по той же причине при одинаковом давлении).

Рассмотрим следующий опыт. Колбу емкостью 1 *л*, из которой откачан воздух, взвешивают. Затем колбу заполняют газом при 25° С и давлении 1 *атм* и снова взвешивают. Разность двух весов дает вес 1 *л* газа. По этим данным мы можем вычислить объем 1 моля этого газа. В табл. 4-II приведены результаты расчета. Мы видим, что все газы имеют приблизительно одинаковый молярный объем при 25° С и 1 *атм*. Любой газ — O_2, N_2, CO или CO_2, занимающий объем $24{,}5 \pm 0{,}2$ *л*, содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул (при 25° С и 1 *атм*). Объем $22{,}4 \pm 0{,}1$ *л* N_2, CO или какого-либо другого газа содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул при 0° С и 1 *атм*.

4-1.3. Закон Авогадро

Если сравнивать различные газы при одинаковых температуре и давлении, то легко показать, что они имеют одинаковый молярный объем. Это наблюдается не только при 0° С и 1 *атм*, но, что еще более важно, и при других температурах и давлениях.

Таблица 4-11

Объем 1 моля газа при температуре 0°С и давлении 1 *атм*

Газ	Вес пустой колбы W_1, *г*	Вес колбы с газом W_2, *г*	Вес 1 *л* газа W_2-W_1, *г*	Молекулярный вес MW, *г*	Объем $MW/(W_2-W_1)$ *л*
Кислород O_2	157,35	158,66	1,31	32,0	24,5
Азот N_2	157,35	158,50	1,15	28,0	24,3
Окись углерода CO	157,35	158,50	1,15	28,0	24,4
Двуокись углерода CO_2	157,35	159,16	1,81	44,0	24,3

Когда реагируют два газа, например аммиак NH_3 и хлористый водород HCl, то 1 *л* аммиака реагирует с 1 *л* хлористого водорода, если объемы обоих газов измерены при одинаковых температуре и давлении Это простое отношение объемов (1 : 1) наблюдается не только при 0°С и 1 *атм*, но, что еще более важно, и при других температурах и давлениях.

Эти и другие подобные результаты привели к тому, что Авогадро выдвинул свою знаменитую гипотезу, которая уже обсуждалась в разделе 2-2.3. По этой гипотезе, *равные объемы газов содержат одинаковое число молекул* (*при одинаковых температуре и давлении*). Следовательно, молекулярный вес газа можно определить сравнением веса известного объема газа с весом такого же объема другого газа с известным молекулярным весом. Какими будут величины P и t, не имеет значения, поскольку они одинаковы для обоих газов.

Гипотезу Авогадро часто называют законом Авогадро, так как она нашла очень широкое применение. Это одна из наиболее важных закономерностей в химии. Она важна не потому, что дает точные результаты, а вследствие применимости ко всем газам независимо от размера их молекул. Молекулы различных газов имеют различные размеры и несколько отличаются по силе притяжения друг к другу. В связи с этим в данном объеме различных газов содержится неодинаковое число молекул. Такие отклонения невелики (обычно меньше 1%) и не снижают значения гипотезы Авогадро как метода определения молекулярного веса газа.

Интересно отметить, что эта важнейшая закономерность, теперь часто называемая законом, в течение полувека с момента выдвижения не была признана. Авогадро предложил свою гипотезу в 1811 г., но только в 1858 г на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (Германия) она получила всеобщее признание. В настоящее время мы можем привести множество примеров, доказывающих справедливость этой гипотезы, так как в нашем распоряжении имеются многочисленные количественные данные об отношениях весов и объемов газов. Наоборот, в начале XIX в. не были известны точные атомные веса и не были окончательно разработаны количественные методы определения.

4-2. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Закон Авогадро позволяет идентифицировать молекулы, присутствующие в газе. На основании этого закона можно объяснить также, почему объемы реагирующих газов находятся в таком же простом отношении, что и числа молей в уравнениях реакций. Для химиков это очень важно, поэтому свойства газов следует рассмотреть подробнее.

Мы уже отмечали близкое сходство газа с большим скоплением частиц, находящихся в непрерывном движении. Для такой модели газа принято, что каждая частица обладает определенной энергией движения, называемой **кинетической энергией.** Поэтому математическая интерпретация модели называется **кинетической теорией газов.** Согласно этой теории, молекулы газа находятся в постоянном движении Они движутся прямолинейно до тех пор, пока не столкнутся с другими молекулами газа или со стенками сосуда. После этого они меняют направление движения. В результате молекулы газа совершают беспорядочное движение во всех направлениях и с различными скоростями.

Найдено, что при комнатной температуре молекула азота движется со средней скоростью 400 *м/сек*. Однако в течение 1 *сек* молекула азота сталкивается с множеством других молекул, поэтому она движется зигзагообразно. Хотя среднее расстояние между молекулами мало, молекула газа проходит между другими молекулами, не задевая их, так что путь, пройденный ею между отдельными столкновениями, приблизительно в 15 раз превышает среднее расстояние между молекулами (при комнатной температуре и атмосферном давлении).

4-2.1. Давление газа

Давление — важная характеристика газа. Поэтому возможность объяснения природы давления газа на основании кинетической теории является большим успехом (см. раздел 2-1.1). В дальнейшем мы более подробно изучим понятие «давление», но прежде рассмотрим, как его измерять

Измерение давления газа. Газ оказывает равномерное давление на все стенки сосуда, в который он заключен. Стандартным методом измерения давления является определение высоты столба ртути, уравновешивающего давление газа. Прибор для измерения давления воздуха показан на рис. 4-2, *А*; он называется барометром. Мы можем сделать барометр сами Для этого надо наполнить длинную трубку, запаянную с одного конца, ртутью и затем опустить ее открытым концом в сосуд, также наполненный ртутью. Ртуть из трубки будет стекать в сосуд до тех пор, пока давление столба ртути в трубке не сравняется с давлением воздуха. В приведенном примере давление воздуха равно 755 миллиметрам ртутного столба (755 *мм рт. ст.*). Эта цифра выражает высоту столба ртути. (Заметим, что

в верхней части трубки находятся только пары ртути. При комнатной температуре давление этих паров невелико — приблизительно 10^{-3} *мм рт. ст.*)

Давление данного газа можно измерить с помощью прибора, аналогичного барометру; он называется манометром. На рис. 4-2, *Б* и *В* показаны манометры двух типов. На рис. 4-2, *Б* изображен U-образный манометр с закрытым концом, в котором давление столба ртути уравновешивается давлением газа, находящегося в колбе. Давление газа в данном случае равно 105 *мм рт. ст.* Так же, как и в барометре, в верхней части правого колена трубки находятся лишь пары ртути.

Прибор, показанный на рис. 4-2, *В*, отличается от этого манометра тем, что в нем правое колено трубки открыто. В манометре такого типа атмосферное давление направлено на столб ртути в правом колене. Таким

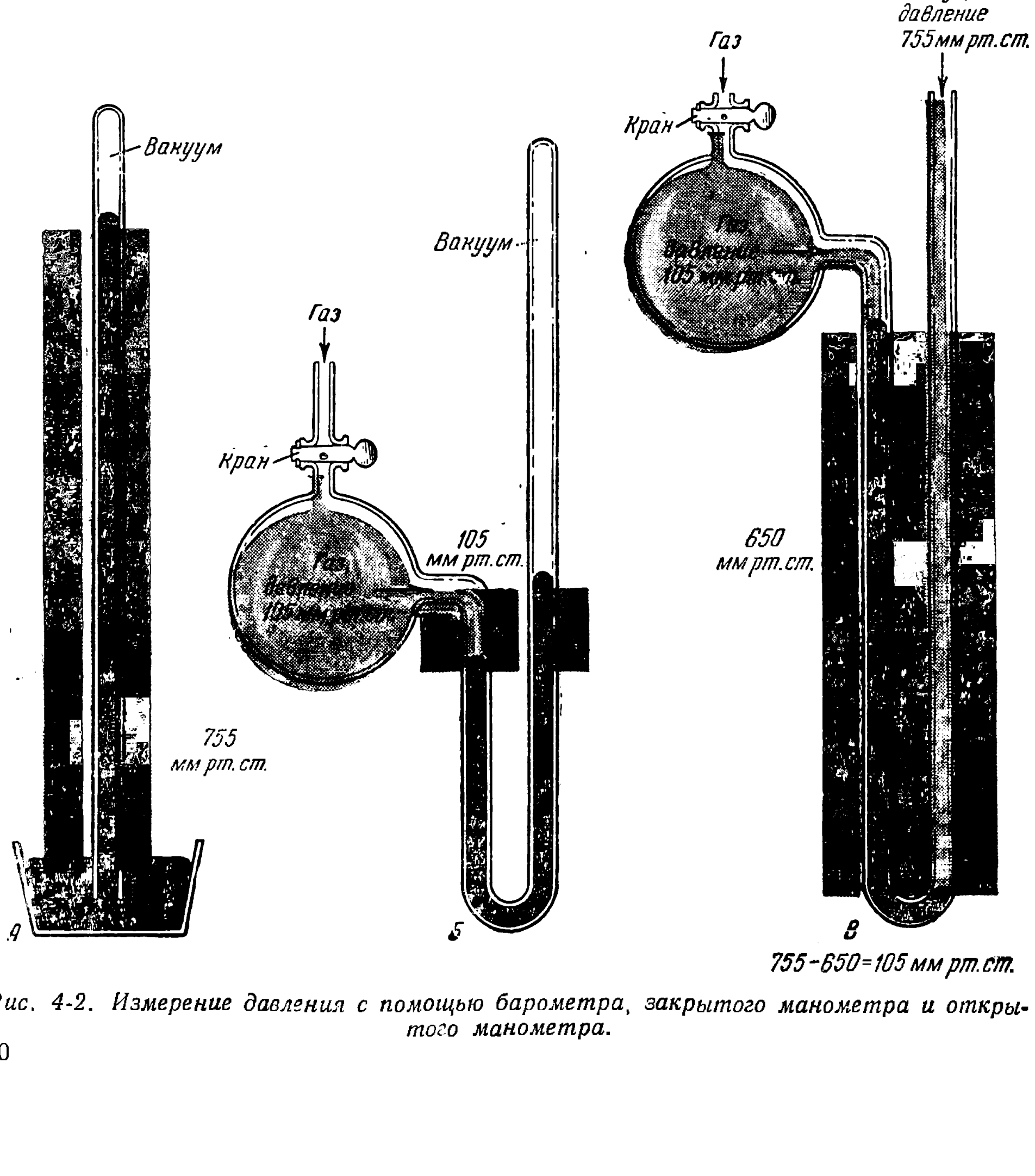


Рис. 4-2. Измерение давления с помощью барометра, закрытого манометра и открытого манометра.

образом, давление в колбе и давление столба ртути суммарно точно равны атмосферному давлению. В приведенном примере давление газа составляет 755—650 = 105 *мм рт. ст.*; при измерении с помощью манометра с закрытым концом было получено такое же давление.

Нормальные условия температуры и давления. В химических опытах часто надо знать два важнейших условия — температуру и давление. Поэтому во время опыта химики обычно измеряют температуру и давление и поддерживают их на определенном уровне. Кроме того, многие экспериментальные данные полезно привести к общепринятым нормальным условиям температуры и давления. Это облегчает сравнение различных результатов, полученных разными химическими лабораториями.

Температуру 0° С легко достичь и поддерживать с помощью бани с тающим льдом. Большинство термометров калибруется по этой температуре, что в свою очередь облегчает измерения. Температура, которую легко поддерживать и измерять, является хорошим стандартом температуры.

Давление воздуха в различные дни и в разных местах неодинаково. Тем не менее давление воздуха всегда близко к 760 *мм рт. ст.* Поэтому атмосферное давление является удобным, хотя и приблизительным, нормальным давлением. Однако для многих целей это давление недостаточно постоянно. По международному соглашению, *нормальным давлением для газов является давление столба ртути высотой 760 мм.* Это нормальное давление часто записывают просто как **одну атмосферу** (1 *атм*).

Таким образом, химики приняли температуру 0° С и давление 1 *атм* в качестве удобных нормальных условий. *Эти условия — **температура 0° С и давление 760 мм рт. ст.** — называются **нормальными температурой и давлением**.*

Нормальное давление определяется по показаниям стандартного барометра. В стандартном барометре принимается во внимание то, что гравитационное притяжение ртути Землей мало изменяется в зависимости от места и что при нагревании ртуть расширяется и становится менее плотной. Так, столб ртути в барометре при 20° С на несколько миллиметров выше, чем при 0° С. В стандартном барометре ртуть находится при 0° С. По опубликованным таблицам можно рассчитать, насколько различаются показания обычного и стандартного барометров. Поправка редко превышает 1—2 *мм рт. ст.* и часто пренебрежимо мала по сравнению с другими возможными ошибками. Если другие ваши измерения недостаточно точны, не следует вносить поправку в показания обычного барометра.

Причина возникновения давления газа. В главе 1 мы показали, что газ оказывает давление в результате столкновения его частиц со стенками сосуда. Такая модель давления газа составляет часть кинетической теории. Каждый раз, когда молекула газа сталкивается со стенкой (или с

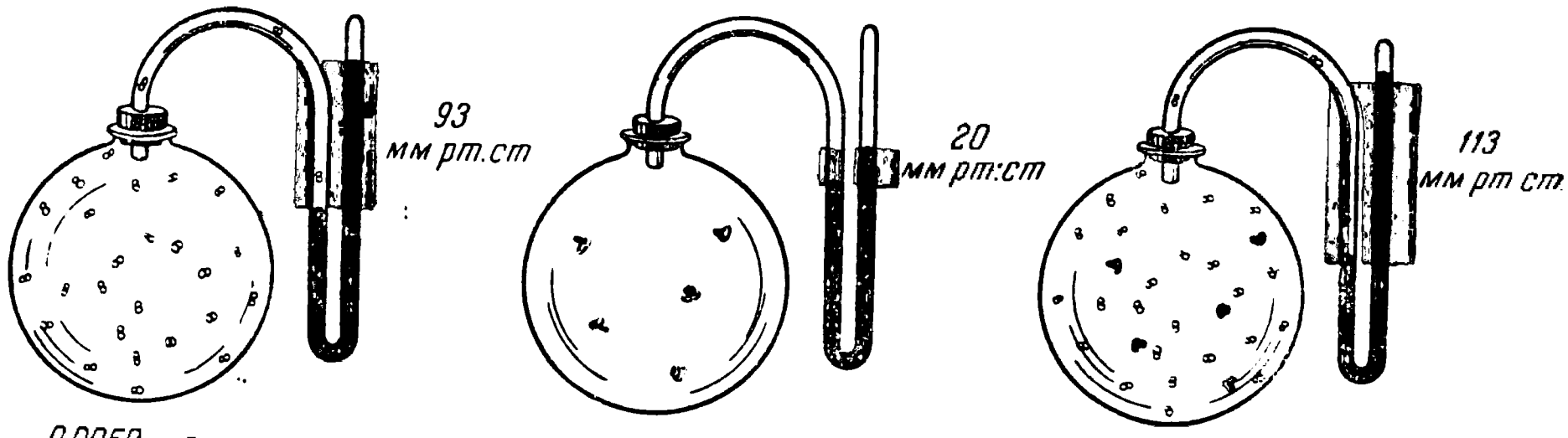


Рис. 4-3. Давление определенного объема газов

поверхностью ртути), она оказывает на стенку небольшое давление, подобно тому как давит на стену брошенный в нее мяч. Действующая на единицу поверхности сила, называемая **давлением**, прямо пропорциональна числу молекул, сталкивающихся с единицей площади поверхности. Если в данном объеме содержится вдвое больше молекул, то число столкновений на единицу поверхности также увеличится вдвое и, следовательно, давление возрастет в 2 раза по сравнению с первоначальным. Именно этим объясняется увеличение давления в автомобильной шине, когда в нее накачивается воздух. Если объем и температура шины не изменяются, то давление возрастает прямо пропорционально числу молей накачиваемого воздуха.

УПРАЖНЕНИЕ 4-3

Сосуд определенного объема содержит 2 моля газа при комнатной температуре. Давление в сосуде — 4 *атм*. В сосуд вводят еще 3 моля газа при той же температуре. На основании приведенных выше рассуждений покажите, что теперь давление равно 10 *атм*.

4-2.2. Парциальное давление

На рис. 4-3 изображены три колбы емкостью 1 *л* при 25° С. В первой колбе содержится 0,0050 моля воздуха. Манометр показывает, что давление равно 93 *мм рт. ст.* Во второй колбе находится 0,0011 моля паров воды. Давление в этой колбе равно 20 *мм рт. ст.* В третьей колбе содержится смесь 0,0050 моля воздуха и 0,0011 моля паров воды. Третий манометр показывает, что давление в этой колбе равно 113 *мм рт. ст.*

Этот опыт показывает, что давление смеси газов точно равно сумме давления воздуха и давления паров воды:

$$113 \text{ мм рт. ст.} = 93 \text{ мм рт. ст.} + 20 \text{ мм рт. ст.} \qquad (4)$$

Общее давление можно рассматривать как сумму давлений, создаваемых каждым компонентом смеси. *Давление, оказываемое каждым газом газовой смеси, называется* ***парциальным давлением*** *этого газа.* Парциальное давление — это такое давление, которое оказывал бы газ, если бы в сосуде находился он один. В примере, приведенном на рис. 4-3, общее давление в третьей колбе равно 113 *мм рт. ст.* Парциальное давление паров воды равно 20 *мм рт. ст.*, парциальное давление воздуха — 93 *мм рт. ст.*

УПРАЖНЕНИЕ 4-4

Предположим, что в 0,0050 моля воздуха содержится 0,0040 моля азота N_2 и 0,0010 моля кислорода O_2. Каково парциальное давление кислорода в первой колбе, показанной на рис. 4-3? Каково парциальное давление кислорода в третьей колбе?

Результаты опыта, иллюстрированного рис. 4-3, легко объяснить с помощью кинетической теории газов. Молекулы газа находятся на таком большом расстоянии друг от друга, что каждая из них ведет себя независимо, внося свою долю в общее давление в результате столкновений со стенками сосуда. Молекулы воды в третьей колбе редко сталкиваются друг с другом или с молекулами воздуха. Поэтому они оказывают точно такое же давление, как и во второй колбе, — давление, которое существовало бы в третьей колбе в отсутствие воздуха. Давление, создаваемое 0,0011 моля паров воды, будет равно 20 *мм рт. ст.* независимо от того, имеется ли в колбе воздух. 0,0050 моля воздуха создают давление 93 *мм рт. ст.* независимо от того, имеются ли в колбе пары воды. Сумма парциальных давлений 93 и 20 *мм рт. ст.* определяет общее давление в колбе.

4-2.3. Температура и кинетическая энергия

Если кинетическая теория применима к газам, то можно ожидать, что давление зависит не только от числа молей в единице объема. Например, масса молекул и скорость их движения также имеют большое значение. Как известно, волейбольный мяч ударяется в руку игрока с большей силой, чем мяч для настольного тенниса, летящий с той же скоростью. Быстро летящий мяч ударяет сильнее, чем мяч, летящий медленно. Для того чтобы выяснить, какое значение в кинетической теории имеют масса и скорость молекул, рассмотрим понятие о температуре.

Чтобы измерить температуру газа, мы погружаем в него термометр. Если термометр холоднее, чем система, то определенное количество тепла передается термометру до тех пор, пока газ и термометр не будут иметь одинаковую температуру. При этом термометр показывает числовое значение температуры. Если термометр нагрет сильнее, чем газ, то определенное количество тепла передается от него системе. Если же передачи тепла не

происходит, то говорят, что термометр находится в **тепловом равновесии** с газом.

Существует несколько типов термометров. В термометрах можно использовать любое вещество, которое обладает легко измеряемым свойством, чувствительным к изменению температуры. Действие обычного ртутного термометра основано на том, что при повышении температуры жидкость расширяется. Объем твердых веществ и газов также изменяется в зависимости от температуры. Поэтому и эти вещества можно использовать в термометрах. Если газ поддерживать при постоянном объеме, то с увеличением температуры возрастает давление. Такой метод наиболее часто используется для измерения температуры: объем газа поддерживают постоянным, при этом давление изменяется в зависимости от температуры.

Итак, измерим температуру газа *А*, приведя его в контакт с газом *Б* (наш термометр). Если эти два газа в начальный момент имеют различные температуры, то произойдет передача тепла. Тепло от более нагретого газа будет передаваться менее нагретому. Когда передача тепла прекратится, газы достигнут теплового равновесия. Теперь оба газа имеют одинаковую температуру.

То, что при этом происходит, можно представить с помощью кинетической теории газов. Предположим, что температура газа *А* выше, чем газа *Б*. Мы объясняем это тем, что молекулы газа *А* обладают большей энергией движения по сравнению с энергией движения молекул газа *Б* — молекулы газа *А* имеют более высокую кинетическую энергию (в среднем). Когда газы соприкасаются, быстро движущиеся молекулы газа *А* при соударении могут передавать кинетическую энергию медленно движущимся молекулам *Б*. В результате этого переноса кинетической энергии от газа *А* к газу *Б* повышается температура газа *Б* и понижается температура газа *А*. Когда переход кинетической энергии от одного газа к другому в результате теплового контакта между молекулами газов *А* и *Б* заканчивается, эти газы находятся в тепловом равновесии; они имеют одинаковую температуру.

Таким образом, теплообмен между двумя газами мы представляем как переход кинетической энергии. Этот процесс длится до тех пор, пока молекулы обоих газов не приобретут *одинаковую* среднюю кинетическую энергию. Результатом этого является достижение обоими газами одинаковой температуры. Это и есть основная предпосылка кинетической теории: *если газы находятся при одной и той же температуре, их молекулы имеют одинаковую среднюю кинетическую энергию.*

4-2.4. Абсолютная температура

Количественные соотношения между температурой и объемом газов впервые изучал французский ученый Жак Шарль в 1787 г. Он нашел, что первоначальные объемы всех газов при их нагревании в одном и том же интервале температур увеличиваются в одинаковой степени. (В этих

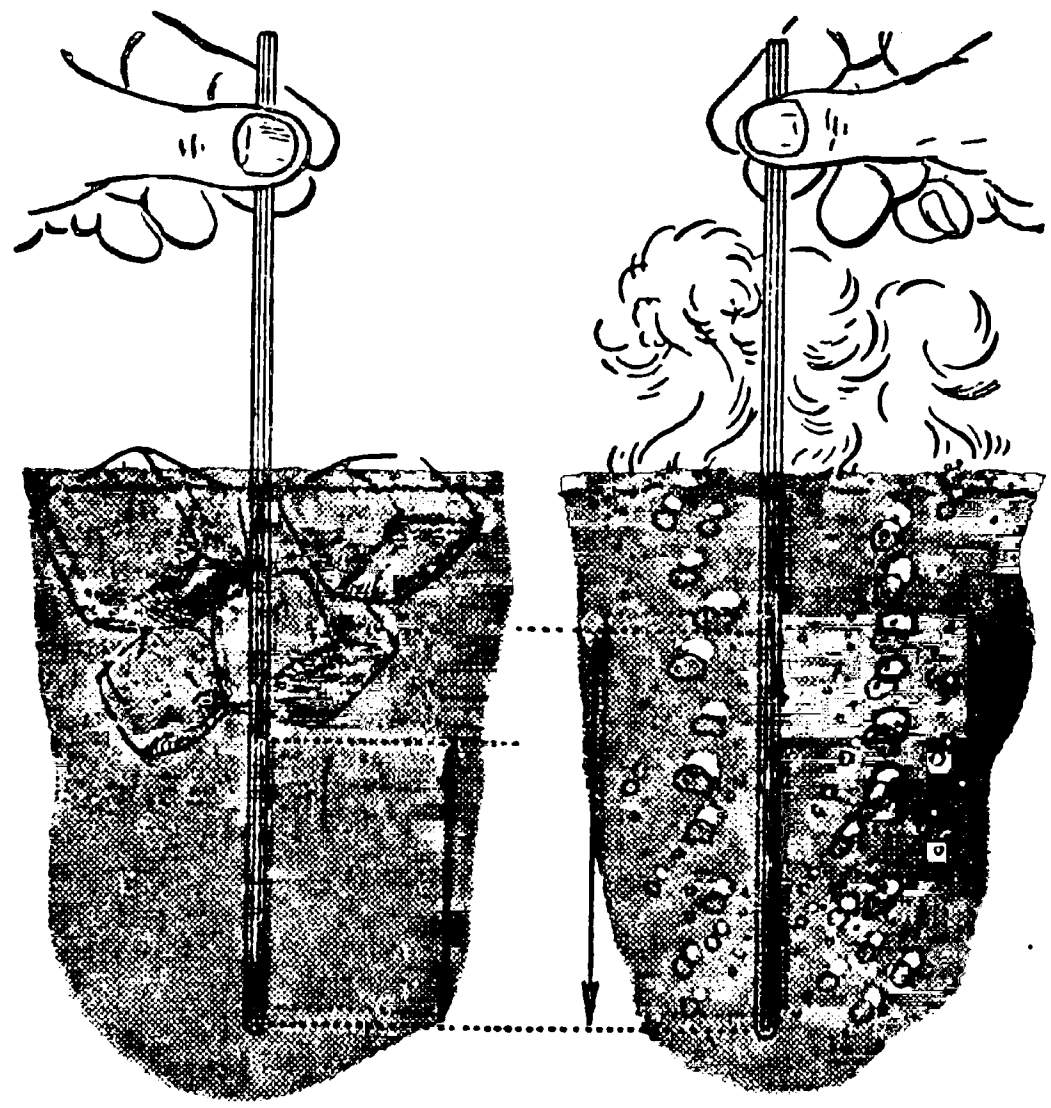


Рис. 4-4. Зависимость объема газа от температуры.

опытах давление сохранялось постоянным.) Эти соотношения выводятся на основании простого опыта. В узкую стеклянную трубку длиной 0,5 *м*, запаянную с одного конца, помещают каплю ртути. Эта капля удерживается воздухом на некоторой высоте (см. рис. 4-4). Поскольку трубка имеет равномерное сечение, мы можем принять высоту слоя воздуха до капли ртути за меру его объема. Ртутная пробка может перемещаться вверх или вниз, благодаря чему в трубке сохраняется постоянное давление.

Мы можем поместить трубку в ледяную воду (0° С) и измерить относительный объем воздуха. Если трубку перенести в кипящую воду (100° С при 1 *атм*), то относительный объем увеличится. По результатам этих из-

Таблица 4-III

Температура, °С	Относительный объем (измеренный по высоте слоя воздуха)
200	1,73
100	1,37
50	1,18
0	1,00

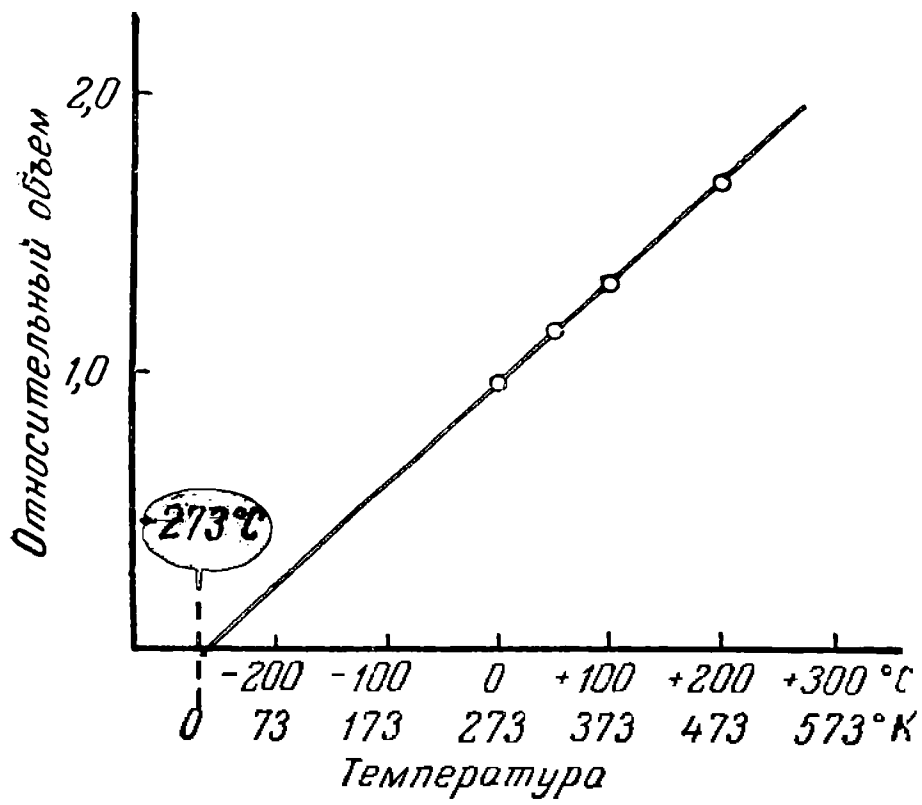


Рис. 4-5. Изменение объема газа в зависимости от абсолютной температуры.

мерений и результатам аналогичных измерений, полученным для других температур, можно составить приведенную ниже таблицу.

Если мы отложим значения относительного объема на оси ординат (вертикальная ось), а температуру на оси абсцисс (горизонтальная ось), то получим график, изображенный на рис. 4-5. Через экспериментальные точки проходит прямая линия. Если продолжить прямую линию вверх, то можно видеть, что объем воздуха при 273° С вдвое больше, чем при 0° С. Если продолжить эту линию вниз, то получается, что объем становится равным нулю при —273° С. Изменение объема при изменении температуры на 1° С составляет 1/273 объема при 0° С. В действительности все газы сжижаются еще до того, как их температура достигнет —273° С.

Если газ нагревать или охлаждать при постоянном объеме, то его давление тоже изменяется на 1/273 давления при 0° С. Давление газа становится равным нулю при —273° С. Согласно кинетической теории, при этой температуре движение молекул прекращается. Кинетическая энергия становится равной нулю.

Абсолютная шкала температур обладает тем преимуществом, что ее нуль соответствует —273° С. В то время как «нуль» стоградусной шкалы выбран произвольно (температура плавления льда), нулевая точка абсолютной шкалы имеет определенный смысл в кинетической теории. Если мы выражаем температуры в абсолютных градусах, то при этом *объем определенного количества газа (при постоянном давлении) прямо пропорционален температуре*. В соответствии с кинетической теорией кинетическая энергия молекул прямо пропорциональна абсолютной температуре. По этой причине мы часто выражаем температуру по абсолютной шкале.

Эта шкала температур, имеющая такую же единицу измерения (градус), что и стоградусная шкала, называется **шкалой Кельвина.** Температура по этой шкале выражается в градусах Кельвина (° К). На рис. 4-5 приведены значения температуры, выраженные в градусах Кельвина и по стоградусной шкале — в градусах Цельсия. Все числовые значения по шкале Кельвина на 273 градуса выше, чем соответствующие температуры, выраженные в градусах Цельсия.

УПРАЖНЕНИЕ 4-5

а) Выразите следующие температуры в градусах Кельвина:

Температура кипения воды 100°С
Температура замерзания ртути 38,9° С
Температура кипения жидкого азота — 196° С

б) Выразите следующие температуры в градусах Цельсия:

Температура плавления свинца 600 °К
Комнатная температура 298 °К
Температура кипения жидкого гелия 4 °К

УПРАЖНЕНИЕ 4-6

При реакции $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ моля металлического магния Mg с соляной кислотой HCl выделяется газообразный водород, который при 25° С и давлении 1 *атм* занимает объем 49,0 *мл*.

а) При реакции 1 моля магния с соляной кислотой выделяется 1 моль водорода. Вычислите объем 1 моля водорода при 25° С (298° К) и давлении 1 *атм*.

б) Вычислите объем 1 моля водорода при 0° С (273° К) и давлении 1 *атм*.

Как указывалось выше, при температуре 0° К всякое движение молекул прекращается. Кинетическая энергия становится равной нулю. При температурах, близких к 0° К, наблюдаются очень интересные явления (например, сверхпроводимость многих металлов и сверхтекучесть жидкого гелия). В связи с этим ученые весьма заинтересованы в достижении температур, как можно более близких к абсолютному нулю. Для охлаждения очень часто используют жидкий водород (кипящий при 20° К) и жидкий гелий (кипящий при 4° К). При пониженном давлении гелий кипит при еще более низкой температуре, и это обеспечивает достижение температур, близких к 1° К. Разработаны другие более сложные методы, с помощью которых может быть достигнута температура до 0,001° К. Однако в этих условиях термометрия становится такой же трудной, как и сам метод достижения низких температур.

4-2.5. Закон Авогадро и кинетическая теория

Кинетическая теория основана на предположении, что если два газа находятся при одной и той же температуре, то молекулы этих газов имеют одинаковую среднюю кинетическую энергию. То, что с помощью этой теории можно объяснить закон Авогадро, является одним из наиболее важных ее успехов.

Мы можем представить закон Авогадро в такой форме: если два газа при одной и той же температуре имеют одинаковое число частиц в данном объеме. то они должны оказывать одинаковое давление. Однако, как уже

отмечалось в разделе 4-2.3, масса молекулы, а также скорость ее движения должны влиять на давление. Если молекулы двух газов имеют различные массы, то у них должны быть и разные скорости, чтобы кинетическая энергия оставалась постоянной. Более легкие молекулы должны двигаться быстрее, поэтому они будут сталкиваться со стенками сосуда за 1 *сек* большее число раз. Более частые столкновения со стенками сосуда молекул с меньшей массой как раз и компенсируют более слабый «удар» этих молекул при каждом столкновении. Все это очень хорошо согласуется с законом Авогадро: два газа, занимающие одинаковый объем и находящиеся при одной и той же температуре, оказывают на стенки сосуда одинаковое давление, несмотря на то что массы их молекул различны.

Закон Авогадро легко можно доказать. Кинетическая энергия движущейся частицы выражается уравнением

$$КЭ = {}^1/_2\, mv^2 \tag{5}$$

где m — масса частицы; v — скорость движения частицы. Таким образом, для газов A и $Б$ с одинаковой температурой мы имеем

$$(КЭ)_A = (КЭ)_Б \tag{6}$$

$${}^1/_2\, m_A\ v_A^2 = {}^1/_2\, m_Б\ v_Б^2$$

или

$$m_A\ v_A^2 = m_Б\ v_Б^2$$

Теперь предположим, что мы поместили n молекул в кубический сосуд со стороной d. Давление определяется числом столкновений молекул со стенками в 1 *сек* на 1 *см*^{2}, умноженным на импульс, передаваемый за одно столкновение:

$$\text{Давление} = \left(\frac{\text{Число столкновений}}{\text{Секунда}}\right)\left(\frac{1}{\text{Площадь}}\right)\left(\frac{\text{Импульс}}{\text{Столкновение}}\right)$$

Импульс зависит от массы и скорости частицы. Частица приближается к стенке с импульсом mv и после удара отскакивает от нее с тем же по величине импульсом, но с противоположным знаком. Поэтому импульс, переданный стенке, равен

$$\text{Импульс} = 2mv$$

С другой стороны, число столкновений со стенкой в 1 *сек* зависит от размеров сосуда и скорости частицы (так как молекула отскакивает от одной стенки к другой и обратно). Мы можем предположить, что треть молекул движется взад и вперед в данном направлении между двумя противоположными стенками. Поэтому если в сосуде находится n молекул, то $n/3$ молекул ударяются в эти две стенки. Столкновение с одной из стенок происходит тогда, когда молекула пройдет расстояние между стенками d и обратно, т. е. общий путь равен $2d$.

$$\frac{\text{Число столкновений}}{\text{Секунда}} = \left(\frac{\text{Число частиц, перемещающихся в обоих направлениях}}{\text{Время, за которое частица проходит путь } 2d}\right)$$

$$\frac{\text{Число столкновений}}{\text{Секунда}} = \left(\frac{n/3}{2d/v}\right) = \left(\frac{n}{3}\right)\left(\frac{v}{2d}\right) = \frac{nv}{6d} \tag{10}$$

Комбинируя уравнения (8), (9) и (10), мы находим, что

$$\text{Давление} = \left(\frac{\text{Число столкновений}}{\text{Секунда}}\right)\left(\frac{1}{\text{Площадь}}\right)\left(\frac{\text{Импульс}}{\text{Столкновение}}\right) =$$

$$= \frac{1}{6}\frac{nv}{d}\,\frac{1}{d^2}\,2mv = \frac{1}{3}\left(\frac{n}{d^3}\right)(mv^2) \tag{11}$$

Применив уравнение (11) к каждому из двух газов, получим

$$P_A = \frac{1}{3}\left(\frac{n_A}{d^3}\right)(m_A\, v_A^2) \tag{12}$$

$$P_Б = \frac{1}{3}\left(\frac{n_Б}{d^3}\right)(m_Б\, v_Б^2) \tag{13}$$

Если газы имеют одинаковое давление ($P_A = P_Б$), мы можем приравнять уравнения (12) и (13):

$$\frac{1}{3}\left(\frac{n_A}{d^3}\right)(m_A\, v_A^2) = \frac{1}{3}\left(\frac{n_Б}{d^3}\right)(m_Б\, v_Б^2) \tag{14}$$

Если температура обоих газов одинакова, то справедливо уравнение (7). Тогда уравнение (14) принимает вид

$$\frac{n_A}{d^3} = \frac{n_Б}{d^3}$$

Таким образом, мы видим, что при одинаковых температуре и давлении два газа имеют равное число молекул в единице объема. А это и есть закон Авогадро.

4-2.6. Идеальный газ

Мы проверили экспериментальные данные о давлении и объеме для кислорода (табл. 1-II), аммиака (табл. 4-I) и хлористого водорода (табл. 2-II). В каждом случае в пределах ошибки опыта наблюдается определенная закономерность: $PV = \text{const}$. Многочисленные опыты подтвердили, что большинство газов подчиняется этой простой закономерности. Конечно, из этого общего правила есть и исключения, как и в случае других научных утверждений. Любое правило выводится на основании ряда измерений, каждое из которых допускает некоторую неточность, поэтому постоянство PV установлено только в определенных пределах ошибки. Более того, существуют пределы давления, в которых можно изучать поведение газов.

Например, рассмотрим данные для 17,0 *г* аммиака при 0° С, приведенные в табл. 4-I (стр. 76). По этим данным $PV = 24{,}5$, но для этой вели-

чины должны быть учтены ошибки измерения и пределы применимости этих данных. В этом случае ошибка равна $\pm 0{,}7$, а пределы давления составляют 0,2—2 *атм*. На основании этих данных можно сделать вывод, что произведение объема и давления — постоянная величина, выраженная четырьмя цифрами: $PV = 24{,}50$. Однако нельзя сказать с полной уверенностью, что это произведение будет постоянным за пределами 0,2—2 *атм*, установленными для давления. Напомним, что *правило справедливо лишь в тех пределах, в которых проводились опыты*. Если требуется более высокая точность измерений давления и объема при более высоком давлении, то необходимо проводить дополнительные опыты. В табл. 4-IV приведены результаты таких более точных измерений давления и объема.

Наиболее поразительным в табл. 4-IV является значительное отклонение от $PV = 24{,}5$, наблюдаемое при давлении выше 9,800 *атм*. Соотношение $PV = \text{const}$ больше не соблюдается. Это показывает, насколько осторожно нужно производить экстраполяцию полученных данных за установленные пределы.

Даже при более низком давлении, чем давление, при котором происходит конденсация, произведение давления и объема не совсем постоянно. Проводя измерения с достаточной тщательностью и точностью, мы убеждаемся, что произведение PV для аммиака при 25° С не является постоянным. Оно изменяется от 24,45 при 0,1000 *атм* до 23,10 при 9,800 *атм*, когда уже начинается конденсация. Подобные измерения с 28,0 *г* окиси углерода при 0° С показывают, что произведение PV равно 22,410 при 0,2500 *атм*, но при давлении 4,000 *атм* это произведение становится равным 22,308. Такой тип отклонения от постоянной величины является общим для всех газов. В результате тщательных измерений установлено, что *ни для одного газа* не соблюдается идеально соотношение $PV = \text{const}$ при всех давлениях. С другой стороны, *все газы* подчиняются этому правилу приблизительно, и соответствие улучшается при уменьшении давления. Таким образом, мы нашли, что при понижении давления каждый газ *приближается* к идеальному газу, для которого $PV = \text{const}$.

Для отклонения от правила имеется разумное объяснение. Кинетическая теория, «объясняющая» поведение газа, основана на предположении, что между частицами газа не существует взаимодействия. Но реальные молекулы *взаимодействуют* друг с другом! Конденсация любого газа при охлаждении показывает, что между частицами действуют силы притяжения. Эти силы не имеют существенного значения, когда молекулы находятся далеко друг от друга (т. е. при низких давлениях), но они становятся заметными при более высоких давлениях. Теперь мы убедились, что кинетическая теория справедлива для «идеализированного» газа, т. е. для газа, в котором отсутствует взаимодействие между молекулами. Каждый реальный газ приближается к такому идеальному поведению при достаточно низком давлении. В этих условиях молекулы в среднем настолько удалены друг от друга, что силы притяжения

Таблица 4-IV

Результаты точных измерений давления и объема для 17,0 *г* аммиака при 25°C

Давление, *атм*	Объем, *л*	*PV*
0,1000	244,5	24,45
0,2000	122,2	24,44
0,4000	61,02	24,41
0,8000	30,44	24,35
2,000	12,17	24,34
4,000	5,975	23,90
8,000	2,925	23,40
9,800	2,360	23,10[а]
9,800	0,020	0,20[б]
20,00	0,020	0,40[в]
50,00	0,020	1,0[в]

[а] Начинается конденсация.
[б] Газа не остается, только жидкость.
[в] Жидкость.

Таблица 4-V

Молярные объемы некоторых газов при температуре 0°C и давлении 1 *атм*

Газ	Формула	Молекулярный вес, *г*	Молярный объем, *л*
Водород	H_2	2,0160	22,430
Гелий	He	4,003	22,426
(«Идеальный» газ)	—	—	(22,414)
Азот	N_2	28,016	22,402
Окись углерода	CO	28,011	22,402
Кислород	O_2	32,000	22,393
Метан	CH_4	16,043	22,360
Двуокись углерода	CO_2	44,011	22,262
Хлористый водород	HCl	36,465	22,248
Аммиак	NH_3	17,032	22,094
Хлор	Cl_2	70,914	22,063
Двуокись серы	SO_2	64,066	21,888

незначительны. Газ, который ведет себя так, как будто между его молекулами не существует никакого взаимодействия, называется ***идеальным газом.***

Закон Авогадро согласуется с кинетической теорией. Следовательно, идеальный газ подчиняется закону Авогадро. При 0° С и давлении 1 *атм* 1 моль ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул) идеального газа занимает объем 22,414 *л*. Насколько близко реальные газы приближаются к идеальному газу при 0° С и 1 *атм*, показывают измерения **молярного объема** — *объема, занимаемого 1 молем этого газа.* В табл. 4-V приведены молярные объемы некоторых газов. Мы видим, что реальные газы при 0° С и 1 *атм* близки к идеальному газу (до трех значащих цифр). Каждый газ становится идеальным при уменьшении давления до нуля.

4-3. ВЫВОДЫ

Закономерности, наблюдаемые в поведении газов, в значительной мере помогают понять структуру вещества. Одной из наиболее важных закономерностей является гипотеза Авогадро: одинаковые объемы газов содержат равное число частиц (при одинаковых температуре и давлении). Эта зависимость используется при определении молекулярных формул веществ, которые необходимо знать для того, чтобы понять природу химической связи.

Мы выяснили смысл термина «температура». Согласно кинетической теории, если два газа находятся при одинаковой температуре, то молекулы этих газов обладают одинаковой средней кинетической энергией. При изменении температуры газа при постоянном давлении объем прямо пропорционален температуре, если температура выражена в градусах абсолютной шкалы. Температура плавления льда (0° С) по этой шкале (называемой шкалой Кельвина) равна 273° К. Температура кипения воды при 1 *атм* (100° С) равна 373° К. Предполагается, что при температуре, равной нулю по шкале Кельвина, прекращается всякое движение молекул.

Все эти данные подтверждают нашу уверенность в справедливости атомно-молекулярной теории и способствуют ее дальнейшему развитию. Как мы увидим, предположения, принятые нами при рассмотрении газов, применимы также и в случае конденсированных фаз — жидкостей и твердых веществ.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Сколько молекул содержится в молярном объеме газа при 100° С? При 0° С?
2. Определите молярный объем воды в каждом из следующих случаев:
   а) Твердое вещество, 0° С;
   плотность льда 0,915 *г/см*^{3}.

б) Жидкость, 0° С;
плотность воды (жидкость, 0° С) 1,000 *г/см*^{3}.
в) Газ, 100° С;
плотность паров воды (100° С, 1 *атм*) $5{,}88 \cdot 10^{-4}$ *г/см*^{3}.

3. Каков молекулярный вес газа, если при 0° С и 1 *атм* 1,00 *л* газа весит 2,00 *г*?

4. При реакции двуокиси серы с кислородом образуется трехокись серы:

$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \longrightarrow 2SO_3\ (г)$$

Какими будут следующие отношения:

а) $\dfrac{\text{Число образовавшихся молекул } SO_3}{\text{Число прореагировавших молекул } O_2}$

б) $\dfrac{\text{Объем образовавшейся } SO_3}{\text{Объем прореагировавшего } O_2}$

5. Стеклянная колба после удаления из нее воздуха весит 108,11 *г*. Наполненная кислородом при комнатной температуре и давлении 1 *атм* колба весит 109,56 *г*. Если эту колбу наполнить вулканическим газом при таких же условиях, то она будет весить 111,01 *г*. Какая из указанных формул для вулканического газа соответствует приведенным данным:

CO_2	NF_3
OCS	SO_3
Si_2H_6	S_8
SO_2	$CO_2 + Kr$ (1 : 1)

6. Сжатый газообразный кислород находится в стальном баллоне емкостью 40 *л* при давлении 130 *атм*.
а) Сколько молей кислорода содержится в полном баллоне?
б) Сколько это составляет килограммов?

. В огнетушителе емкостью 3 *л* находится 4,4 *кг* двуокиси углерода. Какой объем газа можно получить из такого огнетушителя в комнатных условиях?

8. Для наполнения метеорологических зондов часто применяют водород, полученный при реакции гидрида кальция CaH_2 с водой. При этом образуются гидроокись кальция и газообразный водород.
а) Напишите уравнение реакции и определите, сколько молей CaH_2 потребуется для наполнения водородом зонда емкостью 250 *л* при нормальных условиях температуры и давления.
б) Сколько расходуется воды для получения такого количества водорода?

9. В пустую камеру манометра с закрытым концом (см. рис. 4-2, *Б*) медленно вводится газ. Нарисуйте уровни ртути в манометре, отметив разность высот двух столбов ртути (в миллиметрах):
. а) До введения газа в камеру.

б) При давлении газа в камере 300 *мм рт. ст.*
в) При давлении газа в камере 760 *мм рт. ст.*
г) При давлении газа в камере 865 *мм рт. ст.*

10. Повторите задачу 9 для манометра с открытым концом (см. рис. 4-2, *В*). Атмосферное давление равно 760 *мм рт. ст.*
11. Размеры метеорологических зондов очень велики. Когда их выпускают над поверхностью земли, они содержат относительно небольшой объем газа по сравнению с объемом, который приобретают наверху. Как это можно объяснить?
12. 1,5 *л* сухого воздуха в цилиндре создают давление 3,00 *атм* при температуре 25° С. В результате перемещения поршня давление воздуха в цилиндре уменьшается до 1,00 *атм* при той же температуре. Какой объем занимает теперь газ?
13. Предположим, что общее давление в автомобильной шине равно 2,1 *кг/см*^{2}, а мы хотим увеличить давление до 2,8 *кг/см*^{2}. Как изменится количество воздуха в шине при условии, что температура и объем шины остаются постоянными?
14. Удельный вес жидкой двуокиси углерода при комнатной температуре равен 0,8 *г/см*^{3}. Сколько нужно испарить двуокиси углерода, чтобы наполнить спасательный пояс емкостью 4,0 *л* при нормальных условиях температуры и давления?
15. Газообразный водород собирают над водой. Определено, что в данном объеме содержится $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ моля водорода и $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ моля паров воды. Общее давление внутри сосуда равно 760 *мм рт. ст.* Определите парциальное давление каждого газа.
16. Газообразный азот собирают над водой при 18,5° С. Давление паров воды при этой температуре равно 16 *мм рт. ст.* Когда давление собираемого газа сравняется с атмосферным (756 *мм рт. ст.*), определите, каким будет парциальное давление азота. Как изменится парциальное давление азота, если объем уменьшить в отношении 740/760?
17. Свеча горит под стеклянным колпаком в течение некоторого времени и затем гаснет. Газообразная смесь в этом колпаке содержит $6{,}08 \cdot 10^{20}$ молекул азота, $0{,}76 \cdot 10^{20}$ молекул кислорода и $0{,}50 \cdot 10^{20}$ молекул двуокиси углерода. Общее давление равно 764 *мм рт. ст.* Определите парциальное давление каждого газа.
18. В цилиндре находятся газообразный азот и небольшое количество воды при температуре 25° С (давление паров воды при 25° С равно 23,8 *мм рт. ст.*). Общее давление равно 600,0 *мм рт. ст.* В результате перемещения поршня объем в цилиндре уменьшается вдвое. Каково конечное общее давление?
19. Рассмотрим два закрытых стеклянных сосуда одинакового объема. Один сосуд наполнен газообразным водородом, другой — двуокисью углерода при комнатной температуре и атмосферном давлении.

а) Определите число молей газов в обоих сосудах, число молекул и веса, выраженные в граммах.
б) Определите давление, объем, число молей и среднюю кинетическую энергию обоих газов при повышении температуры сосуда с водородом.

20. Ниже приведены температуры кипения и температуры плавления некоторых жидкостей в градусах Цельсия. Выразите эти значения по абсолютной шкале температуры (в градусах Кельвина).

Жидкий гелий, температура кипения	— 269° С.
Жидкий водород, температура замерзания	— 259° С.
Жидкий водород, температура кипения	— 253° С.
Жидкий азот, температура замерзания	— 210° С.
Жидкий азот, температура кипения	— 196° С.
Жидкий кислород, температура замерзания	— 219° С
Жидкий кислород, температура кипения	— 183° С

21. 100 *мл* газа, имеющего температуру 10° С, нагревают до 20° С (давление и число молекул остаются постоянными). Какой объем занимает газ при 20° С: 50 1000, 100, 375 или 103 *мл*?
22. Почему в кинетических расчетах для газов все температуры часто выражают в градусах Кельвина?
23. Реакцию между газообразными метаном CH_4 и кислородом O_2 проводят в закрытом сосуде. В результате реакции образуются водород H_2 и двуокись углерода CO_2 и выделяется тепло. Следовательно, температура во время реакции повышается.
а) Изменится ли конечное давление в сосуде по сравнению с первоначальным?
б) Как изменится давление при реакции 1 моля CH_4 и 1 моля O_2 (температура изменяется от 25 до 200° С)?
24. Автомобильные двигатели работают за счет тепла, выделяющегося при сгорании бензина (C_8H_{18}) внутри цилиндра. При перемещении поршня объем газа в цилиндре изменяется. Кислород воздуха реагирует с бензином, образуя двуокись углерода и воду. При этом выделяется количество тепла, достаточное для нагревания газов от 300 до 1500° К.

Запишите уравнение реакции. Чем в основном обусловлена работа, производимая газами в цилиндре,— увеличением давления вследствие изменения числа молей газов или увеличением давления в результате нагревания?

25. Почему давление в шинах в жаркие дни возрастает? Для ответа воспользуйтесь кинетической теорией газов.
26. В сосуде емкостью 50 *л* находится одинаковое число молекул кислорода и водорода. Давление в сосуде равно 760 *мм рт. ст.* Какое из следующих утверждений неверно:
а) Молекулы водорода в среднем движутся быстрее, чем молекулы кислорода.

б) Со стенкой в единицу времени сталкивается в среднем большее число молекул водорода, чем кислорода.

в) Если из системы удалить кислород, то давление уменьшится до 190 *мм рт. ст.*

г) В системе содержится равное число молей каждого газа.

д) Средняя кинетическая энергия кислорода и водорода одинакова.

27. Давление пара расплавленного металла можно измерить с помощью прибора, называемого ячейкой Кнудсена. Этот прибор представляет собой сосуд, закрытый сверху тонкой фольгой с небольшим точно измеренным отверстием. Прибор нагревают в вакууме до тех пор, пока пары расплавленного металла не начнут выходить через отверстие. Вес вещества, испарившегося за 1 *сек*, определяет скорость удаления атомов вещества в газообразном состоянии.

Две одинаковые ячейки Кнудсена нагреты до 1000° С. В одной из них находится свинец, в другой — магний.

а) Сопоставьте среднюю кинетическую энергию атомов свинца и атомов магния внутри ячеек.

8) Сопоставьте средние скорости удаления атомов свинца и атомов магния из ячеек.

в) Для данной температуры скорость удаления атомов из ячейки определяется двумя факторами — давлением пара и массой газообразных частиц. Как это можно объяснить?

28. В приведенной ниже таблице указаны температуры кипения и молярные объемы некоторых газов при 0° С и 1 *атм*. Какую закономерность можно отметить в соотношении между температурой кипения и молярным объемом? Объясните эту закономерность.

Газ	Формула	Температура кипения, °С	Молярный объем, *л*
Гелий	He	—269	22,426
Азот	N_2	—196	22,402
Окись углерода	CO	—190	22,402
Кислород	O_2	—183	22,393
Метан	CH_4	—161	22,360
Хлористый водород	HCi	—84,0	22,248
Аммиак	NH_3	—33,3	22,094
Хлор	Cl_2	—34,6	22,063
Двуокись серы	SO_2	—10,0	21,888

ГЛАВА 5

Жидкости и твердые вещества

Почти все химические процессы, встречающиеся в природе — в организмах животных, в растениях или в земной коре, где жизнь невозможна,... происходят в растворе.

В. Оствальд, 1890 г.

Из 103 элементов лишь очень немногие при нормальных условиях температуры и давления представляют собой газы. Большинство элементов при таких условиях существует в твердом состоянии, два — в жидком. В настоящее время химиками синтезировано более миллиона соединений. Более 99% соединений — твердые или жидкие, и каждое из них обладает характерными свойствами. Огромное разнообразие этих соединений не вызывает удивления. Но примечательно то, что их можно классифицировать на сравнительно небольшое число типов и что основные сведения обо всех этих соединениях могут быть объяснены на основании простых закономерностей. Мы начнем изучать эти закономерности с рассмотрения свойств чистых веществ в жидком и твердом состояниях.

УПРАЖНЕНИЕ 5-1

Двенадцать элементов существует при нормальных условиях в газообразном состоянии, в том числе азот, кислород, фтор, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и хлор. Укажите их место в периодической таблице элементов.

5-1. ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

При охлаждении газ переходит в жидкое состояние. Дальнейшее охлаждение приводит к затвердеванию. Сжижение аммиака под давлением, конденсация паров воды при охлаждении и превращение воды

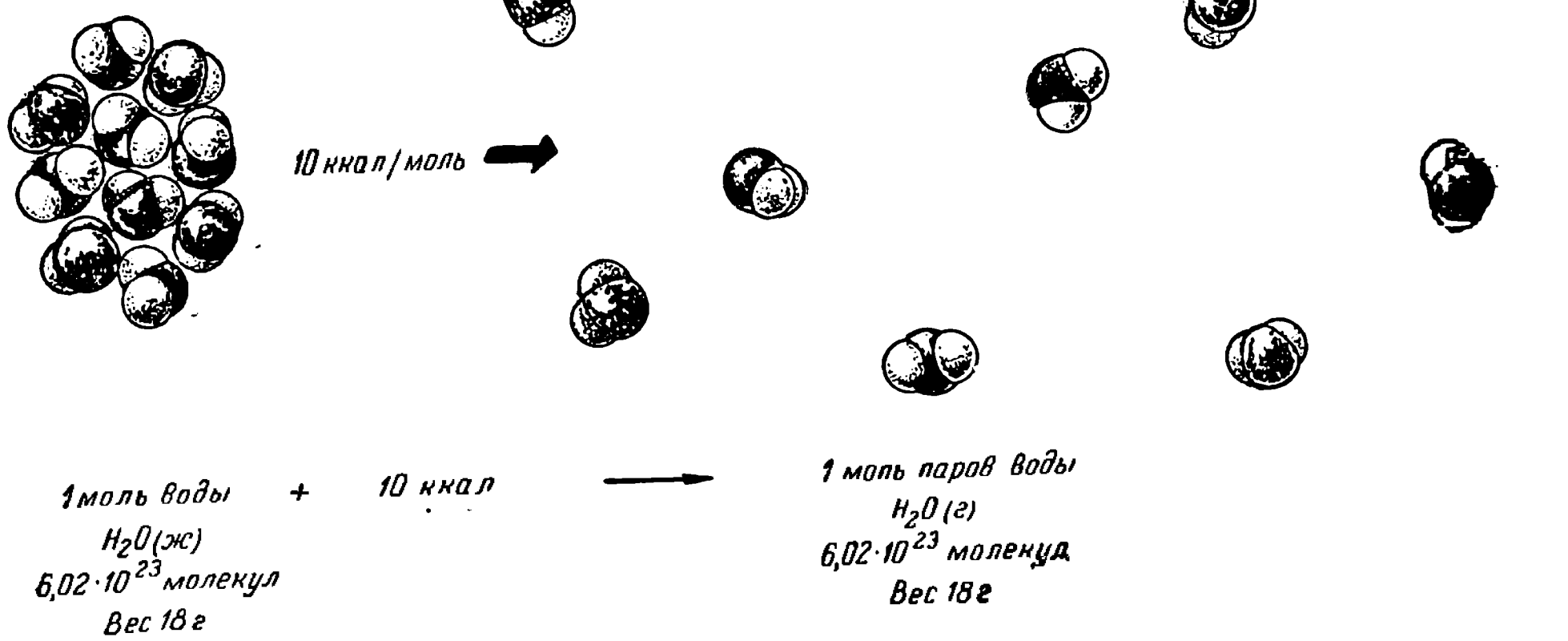


Рис. 5-1. Испарение воды

в лед — все эти примеры нам хорошо знакомы. Эти изменения называются фазовыми переходами. Рассмотрим в первую очередь переходы жидкость — пар, а затем переходы твердое вещество — жидкость.

5-1.1. Фазовые переходы жидкость — пар

Если нагревать кастрюлю с водой, то температура воды повышается. При определенной температуре вода закипает и начинает испаряться. Температура остается постоянной, пока имеется вода. Дальнейшее нагревание приводит лишь к образованию паров воды. При переходе воды из жидкого состояния в парообразное происходит поглощение энергии, но температура остается постоянной. Значит, энергия жидкости меньше, чем энергия равного по весу количества пара.

Рассмотрим, сколько энергии требуется для этого фазового перехода.

$$H_2O\ (ж) \longrightarrow H_2O\ (г) \qquad (1)$$

Предположим, нам нужно испарить 1 моль воды, как это записано в уравнении (1). 1 моль воды содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул воды, вес которых равен 18,0 *г*. С помощью калориметра можно измерить количество тепла, необходимого для испарения 1 моля воды. Оно составляет 10 *ккал/моль*. Эта величина называется **молярной теплотой испарения** воды. Молярная теплота испарения — это количество энергии, которое необходимо затратить для удаления друг от друга $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул воды (рис. 5-1).

УПРАЖНЕНИЕ 5-2

Какое количество тепла затрачивается на испарение 2 молей воды? ½ моля воды?

При конденсации паров воды выделяется то количество тепла, которое было затрачено при испарении. Следовательно, при конденсации 1 моля паров воды в жидкость при той же температуре выделяется 10 *ккал* тепла. Количество тепла, выделяющегося при конденсации, численно равно молярной теплоте испарения.

Другие фазовые переходы жидкость — пар происходят аналогичным образом; температуры, при которых они осуществляются, изменяются в очень широких пределах. В табл. 5-I приведены температуры кипения и теплоты испарения некоторых жидкостей. Во всех случаях, когда происходит переход из жидкого состояния в газообразное, поглощается тепло. В главе 17 мы увидим, что большие различия в теплотах испарения, приведенных в табл. 5-I, довольно просто объяснить. Это дает возможность предсказывать температуру кипения, теплоту испарения и другие свойства.

5-1.2. Равновесие жидкость — пар. Давление пара

Наши знания о свойствах газа помогают понять механизм испарения жидкости. До сих пор мы рассматривали испарение жидкости при температуре ее кипения. Но жидкости испаряются при всех температурах. Рассмотрим этот процесс тоже на примере с водой.

Таблица 5-I

Нормальные температуры кипения и теплоты испарения некоторых чистых веществ

Вещество	Фазовый переход (жидкость) ⟶ (газ)	Температура кипения		Молярная теплота испарения, *ккал/моль*
		°K	°C	
Неон	Ne (ж) ⟶ Ne (г)	27,2	—245,8	0,405
Хлор	Cl_2 (ж) ⟶ Cl_2 (г)	238,9	—34,1	4,88
Вода	H_2O (ж) ⟶ H_2O (г)	373	100	9,7
Натрий	Na (ж) ⟶ Na (г)	1162	889	24,1
Хлористый натрий	$NaCl$ (ж) ⟶ $NaCl$ (г)	1738	1465	40,8
Медь	Cu (ж) ⟶ Cu (г)	2855	2582	72,8

Если мы поместим некоторое количество воды при 20° С в колбу и затем закроем колбу, то часть молекул воды перейдет из жидкой фазы в паровую фазу. Парциальное давление паров воды в колбе будет возрастать, пока не достигнет 17,5 *мм рт. ст.* После этого парциальное дав-

ление уже не изменяется. Количество жидкости, перешедшее в паровую фазу, остается постоянным, и парциальное давление паров воды в колбе не меняется (17,5 *мм рт. ст.*) до тех пор, пока температура равна 20° С. Это парциальное давление называется **давлением пара** воды при 20° С. Вода и пары воды при этом давлении пара могут сосуществовать неопределенно долгое время при 20° С. Давление пара будет равно 17,5 *мм рт. ст.* независимо от того, присутствует воздух или нет, так как является свойством только воды. Если из колбы откачать воздух, то жидкость будет испаряться до тех пор, пока давление не возрастет от 0 до 17,5 *мм рт. ст.* Если в колбе находился сухой воздух при давлении 750 *мм рт. ст.*, то жидкость будет испаряться, пока давление в колбе не возрастет до 767,5 *мм рт.ст.* *Когда жидкость находится в контакте со своим паром при давлении этого пара, то говорят, что жидкость и пар находятся в состоянии равновесия.* **В состоянии равновесия не происходит изменений, поддающихся измерению.**

Влияние температуры. Давление паров воды при 20° С равно 17,5 *мм рт. ст.*, при 40° С— 55,3 *мм рт. ст.*, а при 60° С — 149,4 *мм рт. ст.* Давление паров воды возрастает с увеличением температуры.

Этиловый спирт при комнатной температуре, как и вода, представляет собой жидкость. При 20° С давление его пара равно 44 *мм рт. ст.*— больше, чем у воды при той же температуре. При 40° С давление пара этилового спирта равно 134 *мм рт. ст.*, а при 60° С — 352 *мм рт. ст.* Мы снова видим, что давление пара быстро возрастает с увеличением температуры. Это наблюдается во всех случаях. *Давление пара любой жидкости возрастает с увеличением температуры.*

Температура кипения. При любой температуре молекулы могут удаляться с поверхности жидкости (парообразование, или испарение) и переходить в газовую фазу в виде пара. Когда достигается определенная температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным атмосферному давлению, происходит новое явление. Пузырьки пара образуются *по всему объему жидкости.* При этой температуре жидкость закипает.

Мы видим, что температура кипения определяется давлением окружающей атмосферы. Например, если давление окружающей атмосферы равно 760 *мм рт. ст.*, вода кипит при 100° С. Это именно та температура, при которой давление паров воды равно 760 *мм рт. ст.* Обладая более высоким давлением пара по сравнению с водой, этиловый спирт достигает давления пара 760 *мм рт. ст.* при 78,5° С. При таком давлении окружающей атмосферы этиловый спирт кипит при 78,5° С. Но предположим, что атмосферное давление понизилось до 750 *мм рт. ст.* (это наблюдается перед штормом). Тогда пузырьки паров воды будут образовываться по всему объему жидкости при 99,6° С, так как давление пара воды при этой температуре равно 750 *мм рт. ст.* Если давление окружающей атмосферы равно 750 *мм рт. ст.*, вода кипит при 99,6° С.

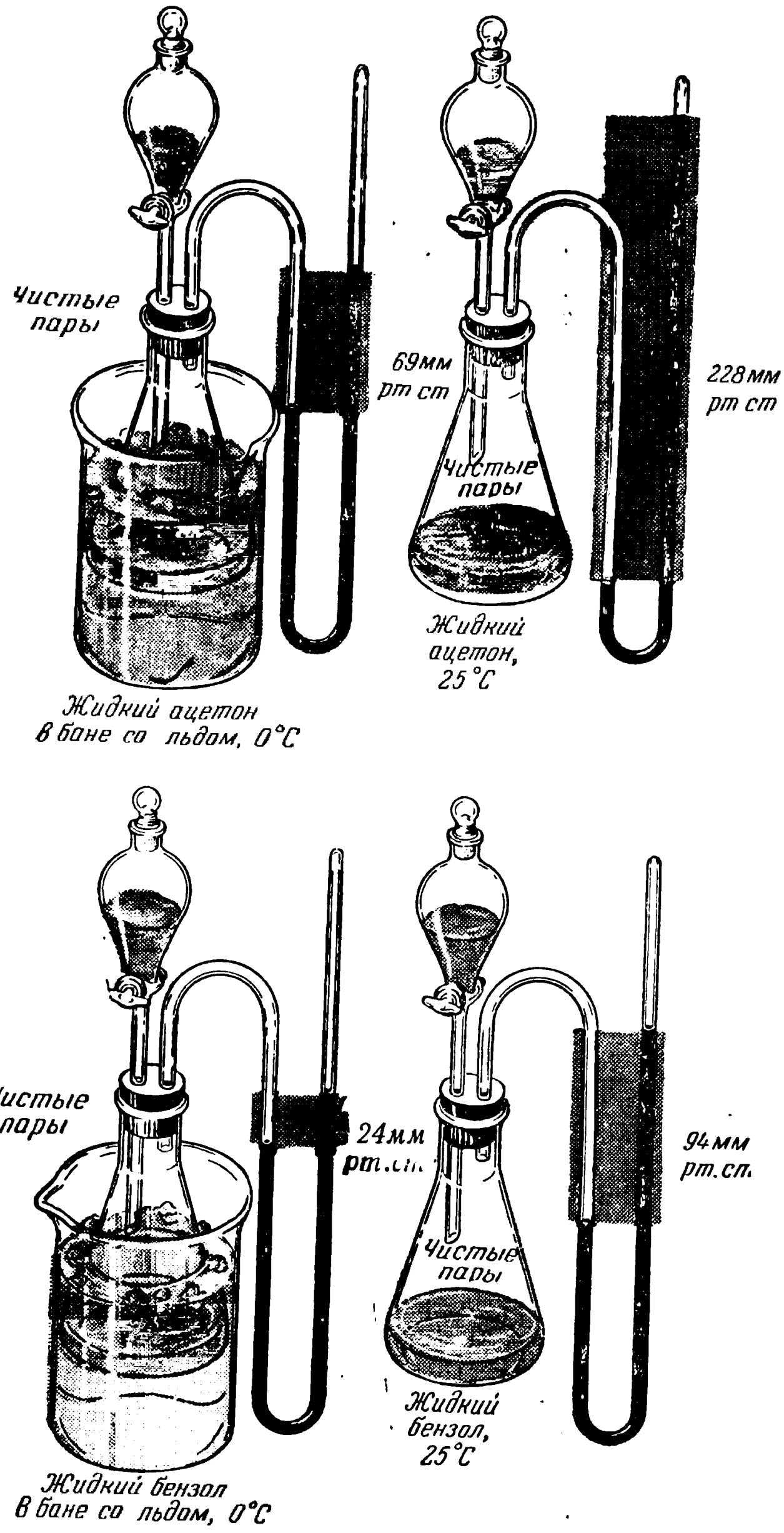


Рис. 5-2. Давление пара с повышением температуры возрастает

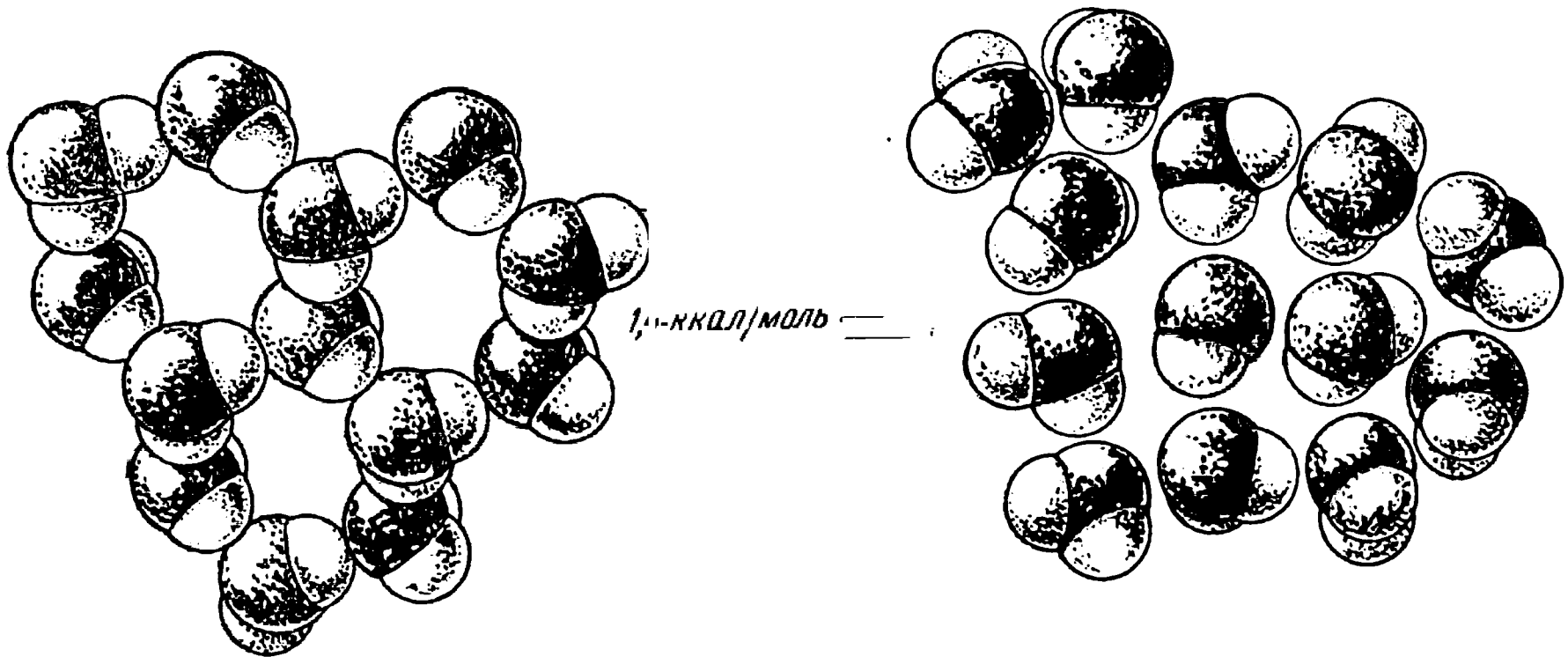


Рис. 5-3. Плавление льда

Нормальной температурой кипения жидкости считается температура, при которой давление пара этой жидкости точно равно 1 *атм*, или 760 *мм рт. ст.*

УПРАЖНЕНИЕ 5-3

Чему равна нормальная температура кипения этилового спирта?

УПРАЖНЕНИЕ 5-4

Предположим, что закрытая колба, в которую налита вода, соединена с вакуум-насосом, и давление в ней над жидкостью постоянно снижается. Температура воды равна 20° С. При каком давлении вода закипит?

УПРАЖНЕНИЕ 5-5

Ответьте на вопрос, поставленный в упражнении 5-4, если вместо воды взят этиловый спирт.

5-1.3. Фазовые переходы твердое вещество — жидкость

Твердые вещества и жидкости называются *конденсированными фазами*. В конденсированной фазе, как в твердом веществе, так и в жидкости, силы притяжения стремятся тесно сблизить молекулы. В жидкостях молекулы находятся на неодинаковых расстояниях друг от друга и произвольно ориентированы. В кристаллическом твердом веществе молекулы занимают определенные положения, что обусловливает его повышенную устойчивость по сравнению с жидкостью.

Различие между энергией вещества, находящегося в жидком состоянии, и энергией этого вещества в твердом состоянии обычно намного меньше, чем

разность энергий вещества в жидком и парообразном состояниях. Например, рассмотрим теплоту плавления 1 моля льда:

$$H_2O\ (тв) \longrightarrow H_2O\ (ж) \qquad (2)$$

Тепло, выделяющееся при этом фазовом переходе, составляет 1,44 *ккал/моль*. Это намного меньше молярной теплоты испарения воды, равной 10 *ккал/моль*. В табл. 5-II сопоставлены температуры плавления и теплоты плавления на 1 моль **(молярная теплота плавления)** для тех же чистых веществ, которые приведены в табл. 5-I.

Таблица 5-II

Температуры плавления и теплоты плавления некоторых чистых веществ

Вещество	Фазовый переход (твердое вещество) ⟶ (жидкость)	Температура плавления		Молярная теплота плавления, *ккал/моль*
		°K	°C	
Неон	$Ne\ (тв) \longrightarrow Ne\ (ж)$	24,6	—248,4	0,080
Хлор	$Cl_2\ (тв) \longrightarrow Cl_2\ (ж)$	172	—101	1,53
Вода	$H_2O\ (тв) \longrightarrow H_2O\ (ж)$	273	0	1,44
Натрий	$Na\ (тв) \longrightarrow Na\ (ж)$	371	98	0,63
Хлористый натрий	$NaCl\ (тв) \longrightarrow NaCl\ (ж)$	1081	808	6,8
Медь	$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu\ (ж)$	1356	1083	3,11

Мы видим, что теплоты плавления этих веществ тоже очень сильно различаются. Молярные теплоты плавления изменяются от 0,080 *ккал/моль* для неона до 6,8 *ккал/моль* для хлористого натрия, т. е. в 85 раз. В молекулах этих веществ действуют различные силы связи. Это влияет не только на температуру и теплоту плавления, но и на другие свойства, поэтому имеет большое значение для химиков.

5-2. РАСТВОРЫ

Хлористый натрий, сахар, этиловый спирт и вода представляют собой чистые вещества. Каждое из этих веществ характеризуется определенными свойствами, например давлением пара, температурой плавления, температурой кипения, плотностью. Предположим, что мы смешиваем некоторые из этих веществ. Хлористый натрий, внесенный в воду, растворяется в ней. Твердое вещество исчезает, переходя в жидкую фазу. Точно так же растворяется в воде сахар. Если добавить к воде этиловый спирт, то два чистых вещества смешиваются и образуют жидкость, по внешнему виду похожую на воду и спирт. Смеси соль — вода, сахар — вода, этиловый спирт — вода называются растворами. От чистых веществ растворы отличаются тем, что их свойства изменяются в зависимости от относительных

количеств растворителя и растворенного вещества. Растворы при фазовых переходах ведут себя совсем иначе, чем чистые вещества. Это позволяет провести строгое разграничение между растворами и чистыми веществами и служит основой для решения вопроса о том, является данное вещество чистым веществом или раствором.

5-2.1. Различия между чистыми веществами и растворами

Земная кора состоит из многих непохожих друг на друга частей — она *неоднородна*, или *гетерогенна*. Некоторые ее части *однородны*, или *гомогенны*. Хорошо известными примерами гетерогенных веществ являются гранит, состоящий из смеси различных минералов, приправа к салату, состоящая из капель масла, суспендированных в водной уксусной кислоте, и черный дым, состоящий из взвеси частиц сажи в воздухе. Примерами гомогенных веществ являются алмаз, чистая вода, соленая вода и чистый воздух. Гетерогенные вещества довольно трудно описать и классифицировать. Гомогенные вещества можно описать довольно точно.

Как чистые вещества, так и растворы являются гомогенными. *Гомогенное вещество, состоящее только из одного вещества, называется* ***чистым веществом***. ***Раствор*** *— это гомогенное вещество, состоящее из двух или нескольких веществ.*

Мы употребляем термины газовая фаза, жидкая фаза, твердая фаза. *Фаза* — это гомогенная часть системы, которая характеризуется одинаковыми свойствами и составом. В свою очередь *системой* называется область и вещество в ней, которое мы рассматриваем. Система может состоять из одной или нескольких фаз.

Для примера сравним два жидких образца — чистую воду и соленую воду. Оба образца — гомогенные системы, состоящие из одной фазы. Однако первая жидкость представляет собой чистое вещество, а вторая — раствор. Мы не можем только по внешнему виду сказать, какая из этих прозрачных жидкостей — чистое вещество и какая — раствор. Правда, между ними существует различие — например, соленая вода имеет больший удельный вес, чем чистая, но это свойство не показывает, какой из образцов — чистое вещество.

Сравним поведение этих двух систем при фазовом переходе. Сначала посмотрим, что происходит с водой при замерзании или испарении. Чистая вода замерзает при определенной температуре, равной 0° С. Заморозим половину воды, поместим образовавшийся лед в другой сосуд, расплавим его и сравним полученные образцы воды. Оказывается, их нельзя различить. Далее, если испарить половину воды, сконденсировать образовавшийся пар в другом сосуде и сравнить образцы воды, мы увидим, что их тоже нельзя отличить друг от друга. *Такое поведение при испарении (и конденсации), а также при замерзании (и плавлении) характеризует чистые вещества.* Растворы ведут себя совсем иначе.

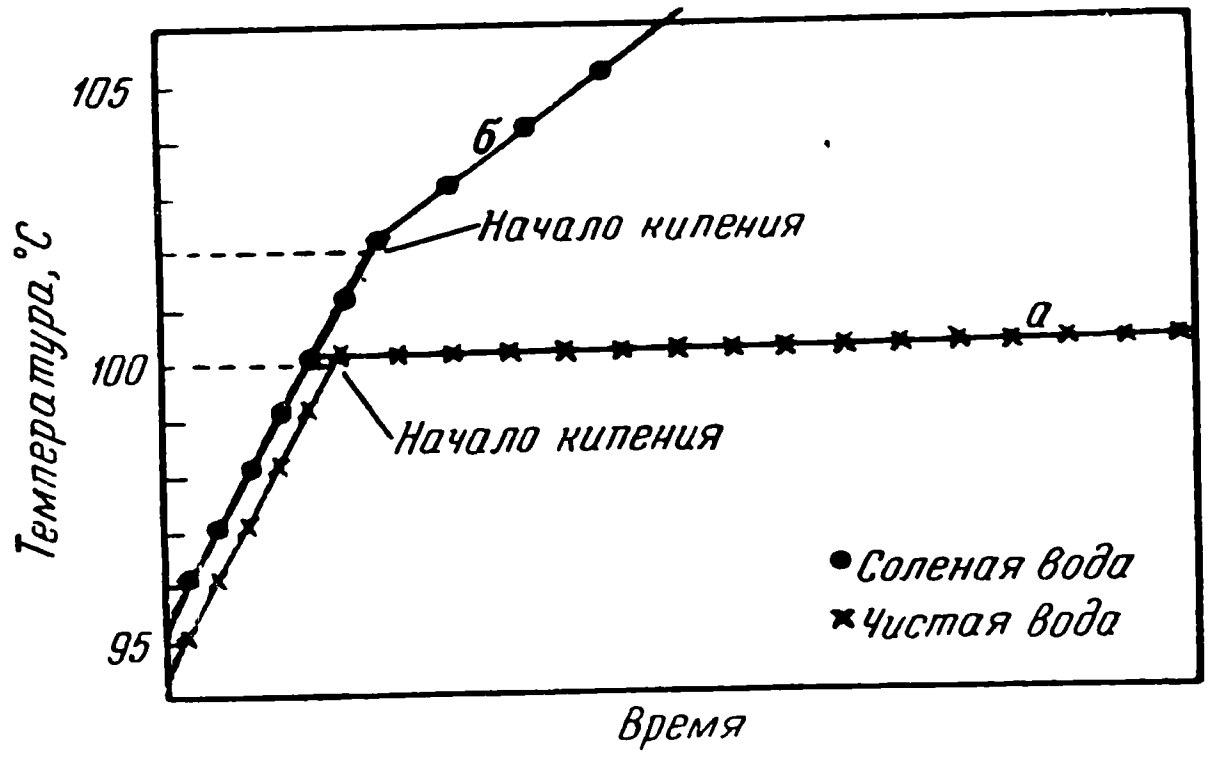


Рис. 5-4. Поведение чистого вещества и раствора при нагревании до температуры кипения и выше.

Предположим, что мы испарим часть соленой воды. Температура жидкости повышается, как показывает кривая *б* рис. 5-4, пока не начнется кипение. То, что с чистой водой этого не происходит, можно видеть по кривой *а* рис. 5-4: температура кипения соленой воды выше, чем чистой. Температура чистой воды при кипении остается постоянной, в то время как температура кипения соленой воды повышается. По мере повышения температуры кипения концентрация соли в воде увеличивается. Если собрать пар, образующийся при кипении соленой воды, и сконденсировать его в отдельном сосуде, то мы обнаружим, что эта жидкость по своим свойствам напоминает чистую воду, а не раствор, из которого она получена. После испарения всей воды остается твердая соль. Таким образом, путем ***перегонки***, т. е. *испарением и последующей конденсацией в другом сосуде*, можно отделить чистую жидкость от раствора, а путем ***кристаллизации***, т. е. *образования кристаллического* твердого вещества, можно получить чистое твердое вещество из раствора. Химики называют чистую жидкость, полученную при перегонке раствора, и чистое твердое вещество, полученное при кристаллизации, *компонентами* раствора. В нашем опыте, иллюстрированном рис. 5-4, компонентами являются соль и вода.

Чистый хлористый натрий, подобно чистой воде, имеет определенную температуру плавления (замерзания) при данном давлении. Операции разделения, например перегонка или вымораживание, не приводят к выделению компонентов соли. Состав соли, выраженный соотношением чисел атомов натрия и хлора или соотношением весов этих атомов, является постоянным и соответствует формуле NaCl. Хлористый натрий, как и вода, представляет собой чистое вещество.

С другой стороны, такие операции, как перегонка или вымораживание, обычно приводят к выделению из раствора чистых веществ, находившихся в растворе. Чем ближе по свойствам компоненты, тем труднее выделить их из раствора. Но даже в трудных случаях с помощью различных методов обычно можно осуществить разделение. В природе ра-

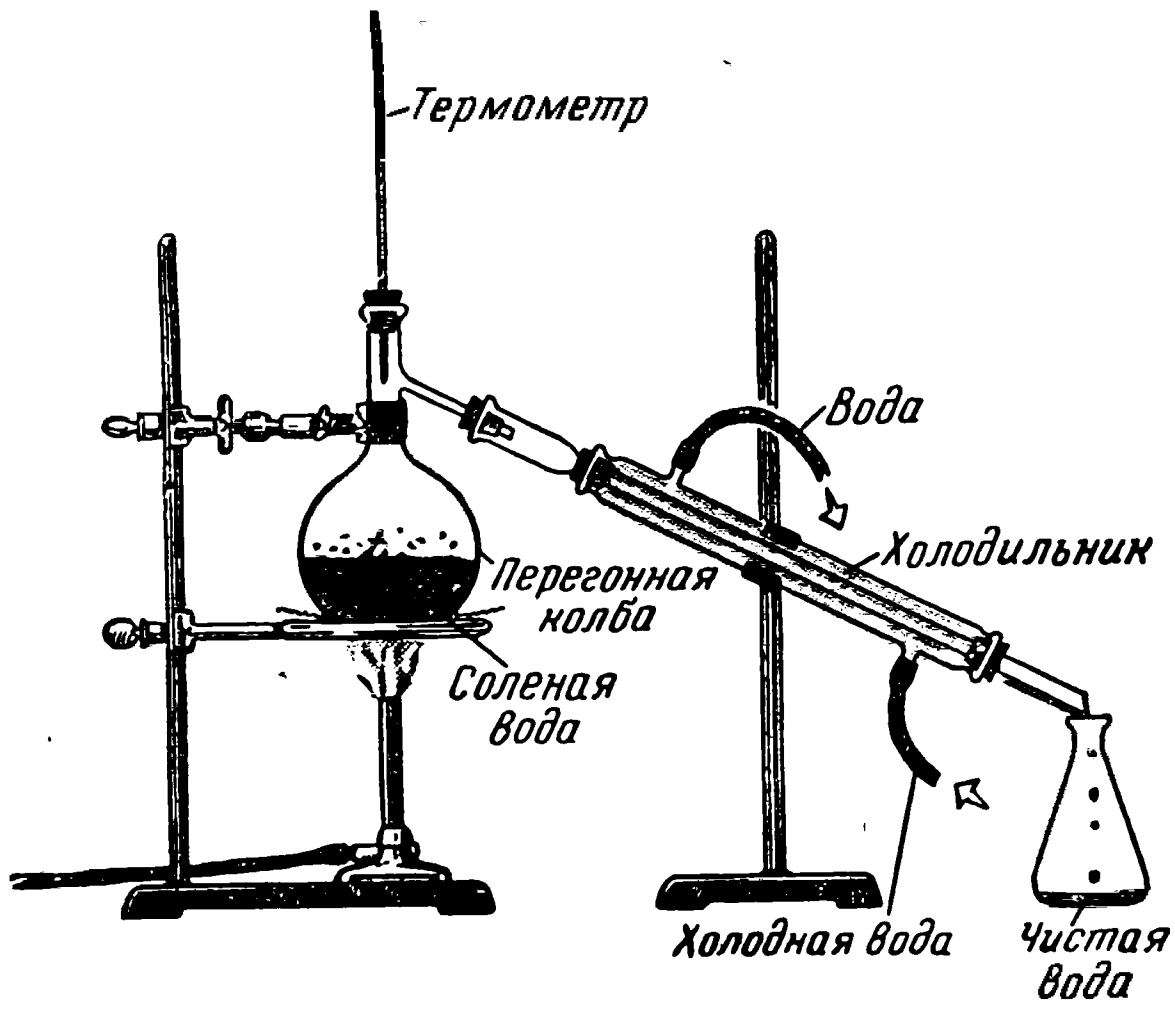


Рис. 5-5 Прибор для простой перегонки.

створы встречаются гораздо чаще, чем чистые вещества, а гетерогенные системы — чаще, чем растворы. Чистые вещества часто приходится получать из растворов, используя соответствующие фазовые переходы.

Всем нам хорошо известны жидкие растворы. Но существуют также газообразные и твердые растворы. Мы кратко рассмотрим их и затем вернемся к жидким растворам, наиболее важным с точки зрения химика.

5-2.2. Газообразные растворы

Все смеси газов гомогенны, поэтому все они являются растворами. Примером может служить воздух. Существует только одна фаза — газовая, когда все молекулы независимо от их происхождения ведут себя как молекулы газа. Сами молекулы могут быть получены из газообразных, жидких или твердых веществ, но независимо от их происхождения газовый раствор — воздух — является гомогенной фазой. Как и другие растворы, путем фазовых переходов воздух можно разделить на компоненты.

5-2.3. Твердые растворы

Твердые растворы встречаются реже. Устойчивость кристаллов определяется закономерностью в расположении атомов. Посторонний атом нарушает эту закономерность и, следовательно, уменьшает устойчивость кристалла. Поэтому при образовании кристалла наблюдается тенденция к удалению посторонних атомов из кристаллической решетки. Вот почему перекристаллизация является хорошим методом очистки вещества.

Однако металлы довольно часто образуют твердые растворы. Атомы одного элемента могут входить в кристалл другого элемента, если они

близки по размерам. Золото и медь образуют такие твердые растворы. Атомы золота могут замещать атомы меди в кристалле меди. Атомы меди тоже могут замещать атомы золота в кристалле золота. Подобные твердые растворы называются сплавами. Некоторые твердые металлы растворяют водород или углерод. Например, сталь — это железо, содержащее небольшое количество растворенного углерода.

Твердые растворы, в частности сплавы, будут рассмотрены в главе 17.

5-2.4. Жидкие растворы

В лабораторной практике мы имеем дело преимущественно с жидкими растворами. Они могут быть получены смешением двух жидкостей (например, спирта и воды), растворением газа в жидкости (например, двуокиси углерода в воде) или растворением твердого вещества в жидкости (например, сахара в воде). В результате образуется гомогенная система — раствор, который состоит более чем из одного компонента. В случае жидкого раствора компоненты взаимно разбавляются. В соленой воде соль разбавляет воду, а вода, разумеется, разбавляет соль. Этот раствор только частично состоит из молекул воды. Было показано, что давление пара раствора соответственно ниже, чем давление пара чистой воды. Если вода должна быть нагрета до 100° С, чтобы ее давление пара возросло до 760 *мм рт. ст.*, то для достижения такого же давления пара раствор соли необходимо нагреть до более высокой температуры. Следовательно, температура кипения соленой воды выше, чем температура кипения чистой воды. Степень повышения температуры кипения раствора зависит от относительных количеств воды и соли. Чем больше соли растворяют в воде, тем выше температура кипения раствора.

Аналогично этому соленая вода и раствор спирта в воде замерзают при более низких температурах, чем чистая вода. На этом основано действие антифризов, которые добавляют к воде, используемой в автомобильных радиаторах. Антифризы растворяются в воде, залитой в радиатор, и понижают ее температуру замерзания. Степень понижения температуры замерзания также зависит от относительных количеств воды и антифриза.

Таким образом, свойства растворов зависят от соотношения компонентов. Разумеется, очень большое значение имеет количественное определение *состава* раствора. Это можно проделать различными способами, но для наших целей достаточно одного из них.

5-2.5. Состав раствора

Компонентами раствора являются чистые вещества, которые при смешении образуют раствор. Если раствор двухкомпонентный, то один из компонентов называется *растворителем*, а другой — *растворенным веществом*. Эти термины приняты просто для удобства. Поскольку для

получения раствора необходимо смешать оба компонента, между ними нельзя провести четкого разграничения. Когда приготовляют раствор из чистой жидкости и твердого вещества, жидкий компонент обычно называют растворителем.

Чтобы выразить состав раствора, мы должны указать относительные количества и природу компонентов. Эти относительные количества называются **концентрациями**. Концентрации можно выражать по-разному. Мы рассмотрим здесь один из способов выражения концентрации.

Химики часто выражают концентрацию твердого вещества в водном растворе числом молей этого вещества в 1 *л* раствора. Это так называемая **молярная концентрация**. Одномолярный (1*M*) раствор *содержит 1 моль растворенного вещества в 1 л раствора*, двухмолярный (2*M*) — 2 моля растворенного вещества **в** 1 *л* и децимолярный (0,1*M*) — 0,1 моля растворенного вещества в 1 *л* раствора. Заметьте, что концентрация воды не указывается, хотя для приготовления раствора необходимо добавлять определенное количество воды.

1 *M* раствор хлористого натрия мы можем приготовить следующим образом. По формуле (NaCl) легко рассчитать, что 1 моль весит 58,5 *г* (23,0 *г* + 35,5 *г*). Эту соль мы растворяем в воде, налитой в мерную колбу емкостью 1 *л*, и затем добавляем воду до метки, соответствующей 1 *л*. Точно так же 1 *M* раствор NaCl можно приготовить в мерной колбе емкостью 100 *мл*. В этом случае конечный объем раствора будет равен 0,1 *л*. Мы должны взять 0,1 моля (5,85 *г*) соли, растворить ее в воде в мерной колбе и довести объем раствора до метки, соответствующей 100 *мл*.

5-2.6. Растворимость

Твердое вещество при внесении в жидкость начинает растворяться. При этом концентрация раствора увеличивается. После того как растворится все твердое вещество, концентрация раствора становится постоянной и определяется относительными количествами растворенного вещества и растворителя. Если теперь к раствору добавить еще некоторое количество твердого вещества, то его концентрация снова увеличится. Однако наступает такой момент, когда при дальнейшем добавлении растворяемого вещества концентрация раствора уже не будет увеличиваться. В результате растворения в определенном количестве жидкости всего твердого вещества, которое может в нем раствориться, достигается концентрация, соответствующая **растворимости** этого твердого вещества. Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворенного вещества, называется **насыщенным**.

Растворимость твердых веществ в жидкостях весьма различна. Например, хлористый натрий продолжает растворяться в воде при 20° С до тех пор, пока концентрация не станет равной примерно 6 *M*. Это значит, что растворимость NaCl в воде при 20° С равна 6 *моль/л*. Растворимость NaCl в этиловом спирте при той же температуре составляет лишь

0,009 *моль/л*. Даже для одной и той же жидкости растворимости различаются в широких пределах. Так, растворимость хлористого кальция $CaCl_2$ и азотнокислого серебра $AgNO_3$ в воде превышает 1 *моль/л*, а растворимость хлористого серебра AgCl составляет лишь 10^{-5} *моль/л*.

Поскольку растворимость может изменяться в широких пределах, термин *растворимый* не имеет количественного смысла. Даже наиболее растворимое твердое вещество имеет верхний предел растворимости, а наименее растворимое твердое вещество все же обладает некоторой растворимостью. Если соединение имеет растворимость выше 0,1 *моль/л*, его обычно называют *растворимым*. Если растворимость соединения ниже 0,1 *моль/л*, то такое соединение называют *слабо растворимым*. Соединения с растворимостью ниже 10^{-3} *моль/л* называют *очень слабо растворимыми*. Если же растворимость настолько мала, что практически соединения не растворяются, эти соединения называют *нерастворимыми*. Чистую воду мы храним в стеклянной посуде, так как стекло практически нерастворимо в воде.

5-2.7. Свойства растворов

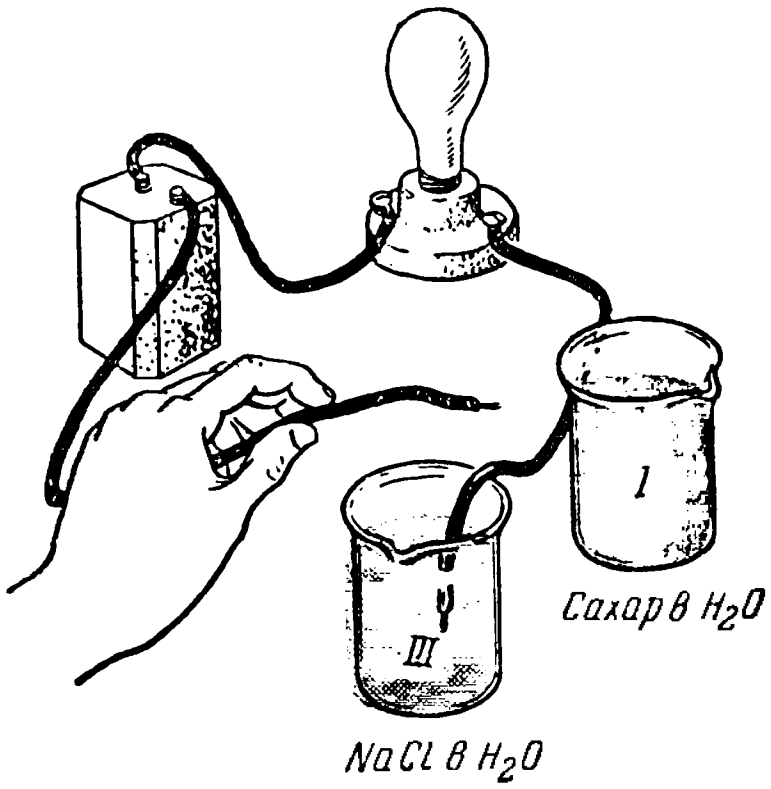
Хотя многие растворы бесцветны и по внешнему виду напоминают чистую воду, они очень сильно различаются по свойствам. Это можно показать на пяти чистых веществах — хлористом натрии, иоде, сахаре, этиловом спирте и воде. Этиловый спирт и вода при комнатной температуре — жидкости, остальные — твердые вещества. Познакомимся со свойствами растворов, которые образуют эти жидкости.

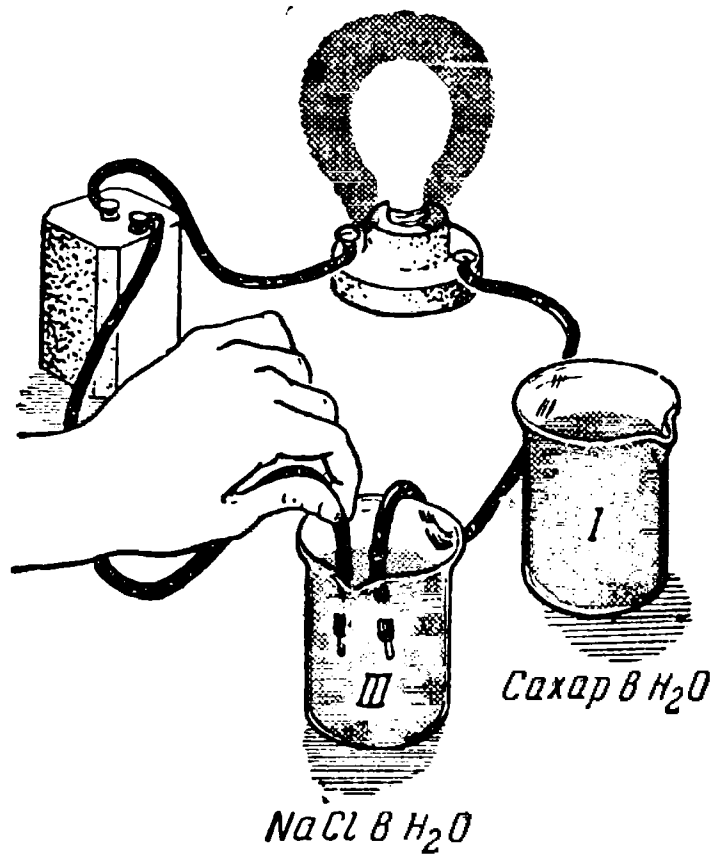
Сначала рассмотрим качественно растворимость твердых веществ в жидкостях. Добавляя небольшое количество каждого твердого вещества в 1 *мл* жидкости, мы легко обнаруживаем, что сахар растворяется в воде и в этиловом спирте, хлористый натрий хорошо растворяется в воде, но плохо — в этиловом спирте, а иод плохо растворяется в воде, но хорошо — в этиловом спирте. Таким образом, мы видим, что растворяющая способность двух выбранных нами растворителей весьма различна, по крайней мере по отношению к хлористому натрию, сахару и иоду.

В описанном выше опыте мы получаем четыре раствора, содержащих значительное количество растворенного вещества:

I	II	III	IV
Сахар в воде	Сахар в этиловом спирте	Хлористый натрий в воде	Иод в этиловом спирте

Раствор IV легко отличить от трех остальных. Этот раствор имеет темно-коричневую окраску, три других раствора бесцветны. Их легко различить на вкус, но химики располагают более безопасными и надежными способами. Эти растворы заметно различаются по способности проводить электрический ток. Растворы сахара I и II имеют фактически такую же электропроводность, как и чистые растворители,— они практически не проводят ток. Раствор III проводит ток намного лучше, чем чистая вода.





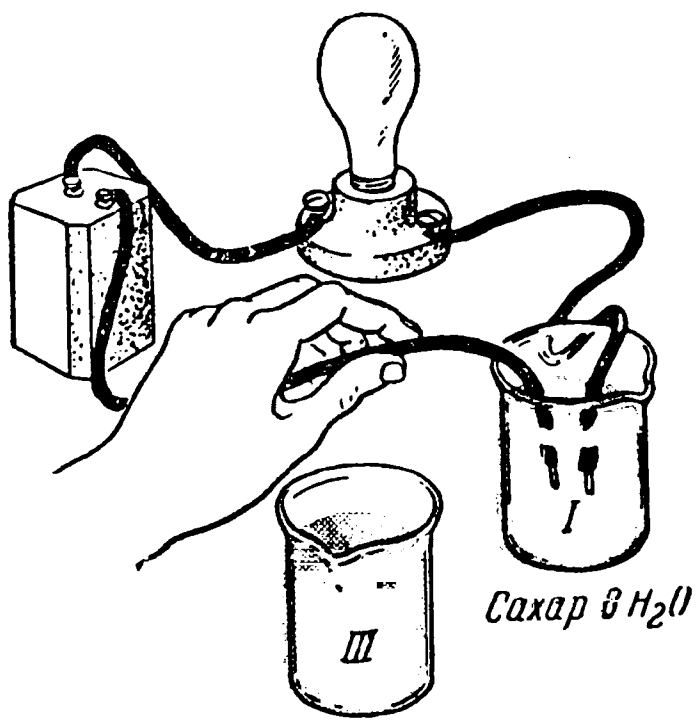


Рис. 5-6. Водный раствор соли хорошо проводит электрический ток. Раствор сахара не проводит электрического тока

Итак, мы обнаружили большое разнообразие растворов. Иод растворяется в этиловом спирте, окрашивая его в темно-коричневый цвет, но не растворяется в воде. Хлористый натрий плохо растворяется в этиловом спирте, но хорошо — в воде; его водный раствор проводит электрический ток. Сахар хорошо растворяется и в воде и в спирте, но оба раствора не проводят электрического тока. Эти различия весьма важны для химика. Изменение электропроводности растворов имеет наиболее важное значение. Позднее мы подробнее рассмотрим электропроводность, но прежде нам необходимо в общих чертах изучить электрическую природу материи.

5-3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАТЕРИИ

Мы уже упоминали, что по электропроводности можно различать растворы. Однако химику необходимо знать гораздо больше об электрической природе материи. Понимание свойств веществ, связанных с их электрической природой, явится ключом к объяснению химических свойств. Мы увидим, что знание природы электрических явлений позволяет предсказывать молекулярные формулы, объяснять течение химических реакций и понимать энергетические изменения, которые происходят при этих реакциях.

5-3.1. Электрические явления

Постарайтесь назвать несколько электрических явлений, которые вы часто наблюдали раньше. Прежде чем познакомиться с приведенным ниже перечнем этих явлений, подумайте, не назовете ли вы хотя бы пять из них. Входят ли ваши примеры в приведенный перечень?

1. Притяжение волос к гребню в сухой день.
2. Вспышка молнии.
3. Удар, который вы испытываете, если возьметесь за голый провод в радиоприемнике.
4. Тепло, выделяющееся при прохождении электрического тока через электронагреватель.
5. Свет, испускаемый нитью лампы накаливания при прохождении через нее электрического тока.
6. Магнитное поле, возбуждаемое при прохождении электрического тока через рамку, сделанную из проводящего материала.
7. Работа электромотора при прохождении тока через его обмотки.
8. Испускание «радиоволн» антенной радио- или телевизионной станции.

С электрическими явлениями мы сталкиваемся повсюду: электроэнергия, электрический свет, средства сообщения, бытовые электроприборы проникают во все сферы жизни. Что означает выражение «электрический ток проходит через» рамку из проводящего материала? Что такое

электрический ток? Чтобы ответить на эти вопросы, познакомимся сначала с прибором, предназначенным для обнаружения и измерения электрического заряда.

5-3.2. Обнаружение электрического заряда

На рис. 5-7 изображен простейший электрометр. Он состоит из двух очень легких шаров, покрытых тонкой металлической пленкой. Шары подвешивают близко друг к другу на тонких металлических нитях в закрытой коробке, чтобы исключить атмосферное влияние. Каждый из шаров присоединен к медной клемме. С коробкой соединена батарея — набор электрохимических элементов. У батареи имеются два полюса: P_1 и P_2. Если полюс P_1 соединить медной проволокой с левой клеммой электрометра, а полюс P_2— с правой, то мы заметим, что шары будут двигаться по направлению друг к другу. Очевидно, через проволоки шарам была сообщена способность к взаимному влиянию — сила притяжения. Эта сила продолжает действовать и в том случае, когда из электрометра с помощью вакуум-насоса откачивают воздух. Шары притягиваются друг к другу, будучи разделенными «пустым пространством». Они чувствуют «силу на расстоянии».

Если теперь разъединить проволоки, то сила притяжения сохраняется. Однако если две клеммы электрометра соединить медной проволокой, то шары возвращаются в первоначальное положение и снова висят вертикально. Притяжение исчезает.

Мы видим, что с помощью батареи можно сообщить шарам способность к взаимному притяжению. Естественно предположить, что от батареи что-то передавалось шарам. Это «что-то» называется электрическим зарядом. Перемещение этого электрического заряда от батареи по металлическим проволокам к шарам называется электрическим током. Электрический заряд исчезает, когда шары электрометра соединены медной проволокой.

Проведем еще один опыт с электрометром. Соединим один полюс батареи (например, P_1) с основанием электрометра, а другой (P_2) — с обеими клеммами прибора, как показано на рис. 5-8. Мы увидим, что шары расходятся: они отталкиваются друг от друга. Если обоим шарам сообщен электрический заряд от одного полюса батареи (P_2), то вместо того, чтобы притягиваться, шары отталкиваются. На рис. 5-7 мы видим, что когда один шар получает заряды от полюса P_1, а другой шар — от полюса P_2, то шары притягиваются. Значит, существует по крайней мере два вида зарядов.

Теперь соединим оба шара с полюсом P_1 батареи, а основание электрометра с полюсом P_2. Как мы видим, шары расходятся. *Если два шара соединены с одним и тем же полюсом батареи, то они отталкиваются друг от друга.*

Это наблюдение существенно расширяет наши знания об электрических зарядах. Заряд одного вида исходит от полюса P_1. Пока у нас нет

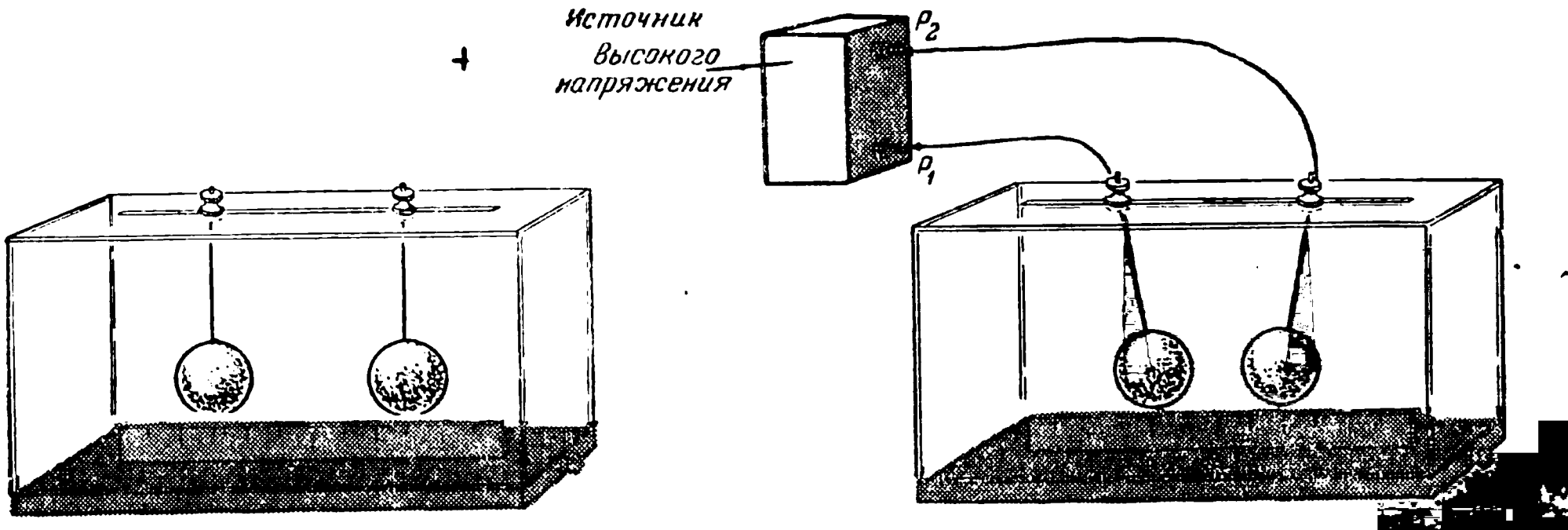


Рис. 5-7 Простейший электрометр

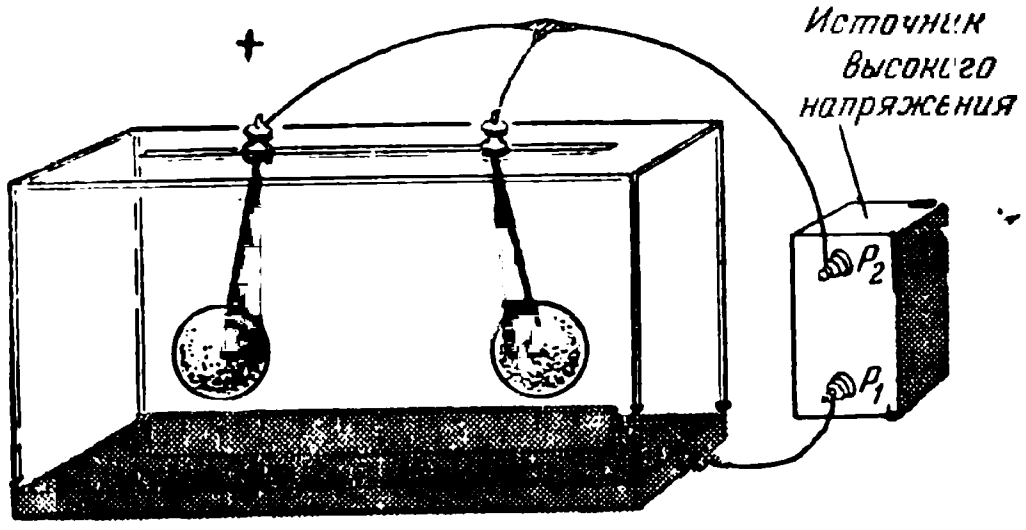


Рис 5-8. Оба шара электрометра заражены от полюса P_2 батареи

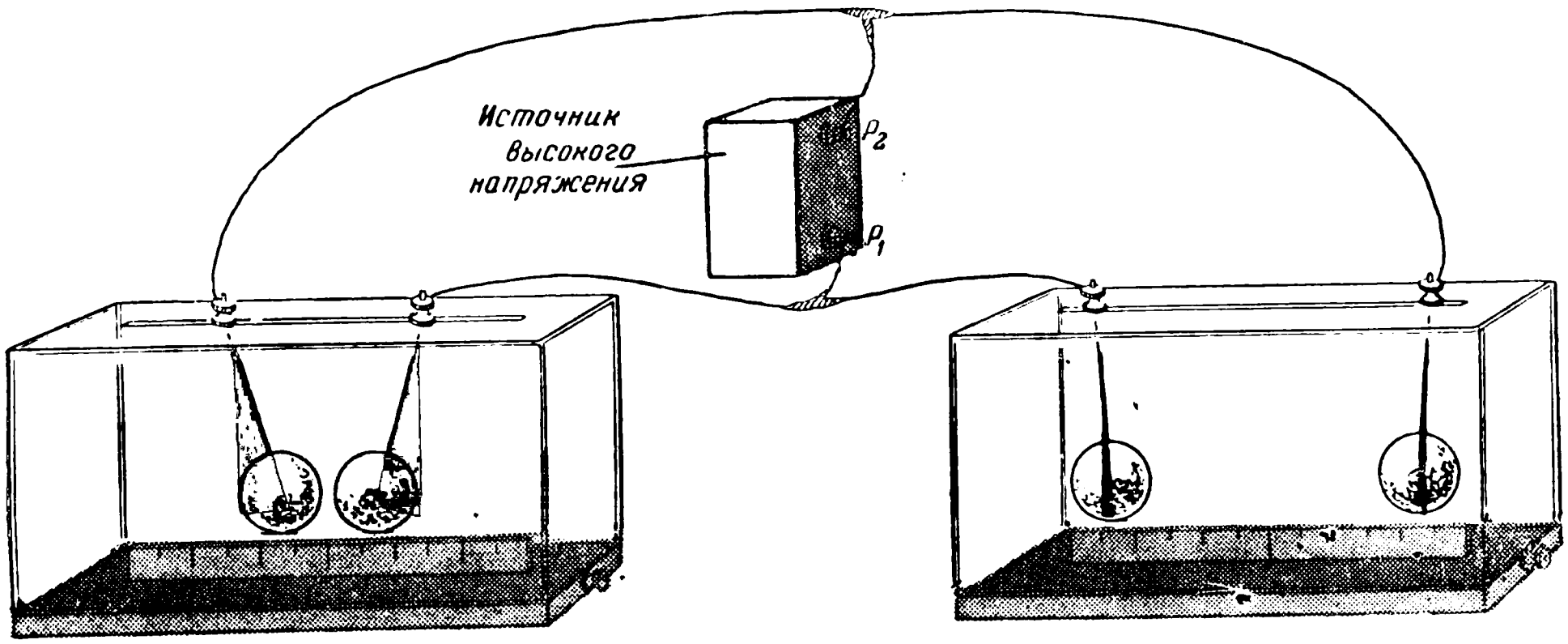


Рис. 5-9. Изменение взаимного влияния заряженных шаров электрометра в зависимости от расстояния между ними

причины поступать иначе, назовем такой заряд C_1. Заряд другого вида исходит от полюса P_2. Назовем такой заряд C_2. Если шары приобретают определенные заряды, они вступают во взаимодействие друг с другом. Возможны три варианта:

$$\begin{aligned} &C_1 \text{ притягивает } C_2 \text{ (разноименные заряды притягиваются)} \\ &C_1 \text{ отталкивает } C_1 \text{ (одноименные заряды отталкиваются)} \\ &C_2 \text{ отталкивает } C_2 \text{ (одноименные заряды отталкиваются)} \end{aligned} \qquad (3)$$

Проведем еще один опыт. Если шары приобретают разноименные заряды (см. рис. 5-7), эти заряды можно устранить, соединив две клеммы медной проволокой. После этого шары больше не притягиваются друг к другу. Наблюдаемое явление можно объяснить, если принять, что заряд C_1 или C_2 (или C_1 и C_2) прошел по проволоке таким образом, что вступил во взаимодействие с зарядом противоположного знака. При взаимодействии заряды C_1 и C_2 уничтожаются. Мы можем записать следующее:

$$C_1 + C_2 \longrightarrow \text{Заряд отсутствует} \qquad (4)$$

Имеющиеся данные показывают, что существует по крайней мере два вида электрических зарядов, которые мы обозначили C_1 и C_2. Этим видам зарядов присущи упомянутые выше свойства [(3) и (4)]. Возникает естественный вопрос, существуют ли другие виды зарядов. На этот вопрос можно ответить, если рассмотреть другие пути образования электрических зарядов. Химики могут предложить различные типы электрохимических элементов, но применение любого из них приведет к прежнему результату. При некоторых процессах трения происходит образование разноименных зарядов на двух трущихся поверхностях. Ваши волосы притягиваются к гребню, так как при трении волос о гребень происходит образование разноименных зарядов. Несколько десятилетий назад свойства электрического заряда изучали на зарядах, образующихся при трении эбонитовой палочкой о кошачью шкурку. Эбонитовая палочка приобретала заряд C_1, а шкурка — заряд C_2. Если стеклянную палочку потереть о шелк, то она приобретет заряд C_2, а шелк — заряд C_1.

Независимо от того, каким образом возникает электрический заряд, мы всегда сталкиваемся *только с двумя видами зарядов* — C_1 и C_2. При любом способе получения заряда C_1 появляется также эквивалентный заряд C_2. Мы делаем вывод, что *существует только два вида электрических зарядов.*

5-3.3. Влияние расстояния

На рис. 5-9 изображены два электрометра, которые отличаются друг от друга расстоянием между шарами. Хотя шары приобретают заряды от одной и той же батареи, ближе расположенные шары притягиваются сильнее, чем шары, находящиеся на большем расстоянии друг от друга. Поэтому мы приходим к выводу, что сила притяжения изменяется

с расстоянием, увеличиваясь с уменьшением расстояния между центрами их приложения. Точные количественные исследования показывают, что сила взаимодействия обратно пропорциональна квадрату расстояния r между двумя шарами:

Электрическая сила пропорциональная $1/r^2$

где r — расстояние между центрами двух шаров.

5-3.4. Электрон-протонная модель строения атома

Эти новые факты, относящиеся к электрическим явлениям, можно использовать в нашей гипотезе о строении материи. На основании этих фактов мы предполагаем, что *материя состоит из частиц, которые обладают электрическим зарядом*. Таким образом, атомы состоят из частиц двух видов, несущих на себе единичные заряды. Один вид частиц имеет заряд типа C_1, а другой — заряд типа C_2. Эти частицы называются *электронами и протонами*.

Предположение: Материя состоит из частиц, обладающих единичным электрическим зарядом. Каждый электрон обладает единичным зарядом C_1. Каждый протон обладает единичным зарядом C_2.

Эти частицы взаимодействуют, находясь на расстоянии друг от друга, в соответствии с их электрической природой таким образом, как мы уже наблюдали:

Поскольку	
C_1 отталкивает C_1,	электроны отталкивают электроны
C_2 отталкивает C_2,	протоны отталкивают протоны
C_1 притягивает C_2,	электроны притягивают протоны
$C_1 + C_2 =$ заряд отсутствует,	взаимодействие протона и электрона приводит к нейтрализации зарядов

Теперь модель атома приведена в соответствие с фактами, с которыми мы познакомились при изучении электрических зарядов. Если какая-нибудь часть материи (например, один из шаров электрометра) имеет одинаковое число электронов и протонов, то она несет одинаковое число зарядов типа C_1 и C_2. Поскольку при взаимодействии зарядов C_1 и C_2 происходит их нейтрализация, шар не будет иметь электрического заряда. *Тело, не обладающее зарядом* (с одинаковыми числами протонов и электронов), *называется* ***электрически нейтральным.*** Если же мы удалим от этого шара несколько электронов, то в шаре будет избыток протонов, и он приобретет заряд типа C_2. Если шар приобретет избыток электронов, то он будет иметь заряд типа C_1. *Величина заряда равна разности между величинами зарядов* C_1 и C_2.

Заряд удобно обозначать алгебраически. В соответствии с этим мы определяем заряд типа C_1 как отрицательный, а заряд типа C_2 как положительный. Следует отметить преимущества такого способа обозначения зарядов.

При соединении 5 единиц заряда C_1 и 3 единиц заряда C_2 остается избыточный заряд C_1, равный 2 единицам. Алгебраически это можно записать следующим образом:

$$5\,(1-) + 3\,(1+) = -5 + 3 = -2$$

УПРАЖНЕНИЕ 5-6

Предположим, что соединены десять протонов и одиннадцать электронов. Заряду скольких электронов равен образовавшийся заряд? Помните, что взаимодействие протона и электрона приводит к нейтрализации зарядов.

УПРАЖНЕНИЕ 5-7

Напишите ответ к упражнению 5-6 в алгебраической форме, используя для изображения зарядов числа с алгебраическими знаками.

5-3.5. Взаимодействие электрических зарядов — основное свойство материи

Мы видим, что с помощью батареи шарам электрометра можно сообщить электрические заряды. В этом случае шары оказывают друг на друга определенное воздействие. При обсуждении этого явления возникает вопрос: «Почему это так?» Почему появляется электрический заряд? Что вызывает перенос электрического заряда от батареи к электрометру? Этот вопрос мы подробно изучим в дальнейшем, так как принцип действия электрохимического элемента чрезвычайно важен для химии. Этому вопросу посвящена целая глава в этой книге (глава 12). В данный момент мы можем лишь сказать, что источником электрических зарядов является батарея. Тем самым мы как бы признаем, что вещество, находящееся в электрохимических элементах, содержит электрические заряды.

Возникает и второй, более глубокий вопрос: «Почему два шара электрометра после приобретения зарядов взаимодействуют друг с другом?» Как мы объясним это явление? Мы говорим, что шары имеют избыток электронов (или протонов) и эти электроны (или протоны) взаимодействуют друг с другом. Но это не дает реального объяснения действию электрических сил на расстоянии. Теперь нам предстоит ответить на аналогичные вопросы: «Почему два электрона (или два протона) взаимно отталкиваются? Почему электрон притягивает протон?» Отметим пока следующее: «Способность приобретать электрический заряд — *основное свойство* материи. Тело, получившее заряд, взаимодействует с другими заряженными телами». Такое утверждение может быть принято в качестве определения основного свойства — свойства, которое обычно наблюдается, но еще не получило успешного объяснения. Не объясняя само свойство, мы называем его основным. Весьма любопытно, что после

того как свойство, для которого длительное время трудно было найти объяснение, названо основным, его объяснение уже не кажется необходимым.

УПРАЖНЕНИЕ 5-8

Было время, когда атомы считались основными частицами, из которых состоит материя. В настоящее время известно, что атомы состоят из элементарных частиц, о которых мы только что говорили,— протонов и электронов, а также других частиц, называемых нейтронами. Почему атомы больше не считаются основными частицами? Полагаете ли вы, что нейтроны, протоны и электроны всегда можно будет рассматривать как основные элементарные частицы?

5-4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Теперь мы достаточно подготовлены, чтобы приступить к изучению свойств конденсированных фаз, которые свидетельствуют о существовании и движении в них электрических зарядов. Мы уже рассмотрели один из наиболее важных примеров — прохождение электрического тока через водные растворы.

5-4.1. Электропроводность водных растворов

Движение электрических зарядов называется электрическим током. Поэтому когда мы говорим, что через раствор проходит электрический ток, мы имеем в виду, что в растворе происходит перенос электрических зарядов. Из данного раздела мы узнаем, как происходит этот перенос.

Вода очень плохо проводит электрический ток. Однако водный раствор хлористого натрия является хорошим проводником. Увеличению электропроводности способствует растворенная соль. Каким образом растворение соли создает условия для переноса зарядов в жидкости? Одним из возможных объяснений может быть предположение, что при растворении соли в воде образуются частицы, несущие электрический заряд. В результате движения этих заряженных частиц через раствор возникает ток. В данном случае растворенная соль имеет формулу NaCl, т. е. на каждый атом натрия приходится один атом хлора. Химики пришли к выводу, что при растворении хлористого натрия в воде атомы хлора приобретают отрицательный заряд, равный заряду электрона, а атомы натрия — положительный заряд, равный заряду протона. *Атомы или молекулы, которые несут электрический заряд, называются* ***ионами***.

Отрицательный хлор-ион обозначается Cl^-, а положительный ион натрия — Na^+. Используя эти обозначения, можно записать уравнение для процесса растворения хлористого натрия в воде:

$$NaCl\ (тв) + H_2O \longrightarrow Na^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что при растворении хлористого натрия в воде в растворе образуются ионы натрия и хлор-ионы. Химики обычно придерживаются более краткой формы записи, так как она передает суть процесса:

$$NaCl\ (тв) \longrightarrow Na^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (1)$$

Вы уже могли заметить, что вместо NaCl (твердое вещество) пишут NaCl (тв). Точно так же сокращают и выражение «в воде». Это выражение обычно заменяют словом «водный» или сокращенно (водн). Таким образом, процесс растворения хлористого натрия в воде с образованием проводящего раствора обычно записывается следующим образом:

$$NaCl\ (тв) \longrightarrow Na^+\ (водн) + Cl^-\ (водн)$$

Итак, мы построили гипотезу о растворении соли, с помощью которой можно будет рассмотреть явление электропроводности. Соль растворяется, образуя в растворе заряженные частицы Na^+ и Cl^-, которые могут независимо перемещаться в растворе. Благодаря перемещению этих ионов через раствор может проходить электрический ток. Ионы Cl^- двигаются в одном направлении, вызывая перемещение отрицательных зарядов в этом направлении. Ионы Na^+ двигаются в противоположном направлении, способствуя перемещению в этом направлении положительных зарядов.

Сахар растворяется в воде, но образующийся раствор проводит электрический ток не лучше, чем чистая вода. Это значит, что при растворении сахара в воде не образуются заряженные частицы — ионы. Сахар сильно отличается по свойствам от хлористого натрия.

Хлористый кальций $CaCl_2$— другое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Раствор хлористого кальция проводит электрический ток, подобно раствору хлористого натрия. Следовательно, в этом отношении хлористый кальций похож на хлористый натрий и не похож на сахар. Растворение в воде происходит по следующему уравнению:

$$CaCl_2\ (тв) \longrightarrow Ca^{2+}\ (водн) + 2Cl^-\ (водн) \qquad (2)$$

Это уравнение показывает, что при растворении хлористого кальция образуются ионы Ca^{2+} и Cl^-. В этом случае каждый ион кальция имеет положительный заряд, соответствующий двум протонам. Следовательно, заряд иона кальция вдвое больше положительного заряда иона натрия. Хлор-ион, образующийся при растворении в воде хлористого кальция, ничем не отличается от отрицательного хлор-иона, образующегося при растворении в воде хлористого натрия. Поскольку $CaCl_2$ (тв) и NaCl (тв) растворяются в воде с образованием в растворе ионов, они считаются подобными.

Нитрат серебра $AgNO_3$— третье твердое вещество, которое растворяется в воде с образованием раствора, проводящего ток. Процесс растворения можно записать следующим образом:

$$AgNO_3\ (тв) \longrightarrow Ag^+\ (водн) + NO_3^-\ (водн) \qquad (3)$$

В этом случае образуются ионы серебра Ag^+ и нитрат-ионы NO_3^-. Ион. Ag^+, находящийся в водном растворе, представляет собой атом серебра с положительным зарядом, соответствующим протону. Этот ион несет такой же заряд, что и ион натрия в растворе. Нитрат-ион обладает отрицательным зарядом, равным заряду электрона,— таким же, как и хлор-ион. Однако в случае нитрат-иона отрицательный заряд переносится четырьмя атомами — атомом азота и тремя атомами кислорода. Поскольку группа NO_3^- устойчива и вступает в реакции как единое целое, мы даем ей определенное название — нитрат-ион.

Эти три твердых вещества — хлористый натрий, хлористый кальций и нитрат серебра — обладают сходными свойствами, поэтому их объединяют в одну группу. Все они растворяются в воде с образованием ионов и растворов, проводящих электрический ток. Такие вещества называются **ионными.**

Легкость, с которой водный раствор соли проводит электрический ток, определяется количеством растворенной соли, а также самим фактом образования ионов. Раствор с концентрацией 0,1 *М* обладает значительно большей электропроводностью, чем раствор с концентрацией 0,01 *М*. Таким образом, электропроводность определяется как концентрацией ионов, так и самим фактом их существования.

Хлористое серебро — твердое вещество, которое также проявляет это свойство. Хлористое серебро плохо растворяется в воде. При внесении в воду растворяется очень небольшое его количество и наблюдается лишь незначительное увеличение электропроводности. Однако увеличение электропроводности таково, что поддается измерению; значит, в этом растворе образуются ионы. Как показывают точные измерения, даже несмотря на то, что хлористое серебро гораздо менее растворимо в воде, чем хлористый натрий, оно подобно хлористому натрию тем, что все количество хлористого серебра, перешедшего в раствор, образует ионы. Растворение происходит в соответствии с уравнением

$$AgCl\ (тв) \longrightarrow Ag^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (4)$$

Хлористое серебро, как и хлористый натрий, — ионное вещество.

5-4.2. Реакции осаждения в водных растворах

В то время как нитрат серебра и хлористый натрий хорошо растворимы в воде, хлористое серебро растворяется в воде очень слабо. Что же произойдет, если смешать растворы нитрата серебра и хлористого натрия? Мы уже знаем, что хлористое серебро незначительно растворяется в воде, образуя ионы Ag^+ и Cl^-. Однако в нашем растворе эти ионы присутствуют в очень высоких концентрациях. Концентрации ионов Ag^+ и Cl^- намного превышают концентрации этих ионов, образующихся при растворении хлористого серебра. В результате из раствора выпадает осадок хлористого серебра. Такой процесс называется **осаждением:**

$$Ag^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \longrightarrow AgCl\ (тв) \qquad (5)$$

Это уравнение показывает превращение, которое происходит при смешении растворов нитрата серебра и хлористого натрия. Более полное уравнение имеет следующий вид:

$$Ag^+ \text{ (водн)} + NO_3^- \text{ (водн)} + Na^+ \text{ (водн)} + Cl^- \text{ (водн)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow AgCl \text{ (тв)} + NO_3^- \text{ (водн)} + Na^+ \text{ (водн)}$$

Однако ионы NO_3^- и Na^+ не участвуют в реакции и не влияют на ее ход. Поэтому они не включены в уравнение реакции (5). *В уравнении химической реакции должны быть указаны только те вещества, которые принимают участие в этой реакции.* Эти вещества называются ***реагирующими веществами или реагентами.***

Уравнения реакций (1)—(5) включают заряженные частицы — ионы. При составлении уравнений химических реакций (см. раздел 3-2.1) мы имели дело с реакциями, в которых принимали участие электрически нейтральные частицы. Тогда мы руководствовались правилом, что атомы сохраняются в ходе химической реакции. Этот же принцип применим и к реакциям, включающим ионы. Однако необходимо также соблюдать и баланс зарядов. При химических реакциях электрические заряды не возникают и не исчезают. Следовательно, сумма электрических зарядов реагирующих веществ должна быть равна сумме электрических зарядов продуктов реакции. В реакции (2) хлористый кальций растворяется, образуя ионы Ca^{2+} и Cl^-. Как показывает сбалансированное уравнение реакции, при растворении нейтрального твердого вещества $CaCl_2$ на каждый ион кальция Ca^{2+} приходится два иона Cl^-. Суммируем эти электрические заряды:

$$\begin{bmatrix}\text{Заряд} \\ CaCl_2 \text{ (тв)}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Заряд} \\ \text{иона } Ca^{2+}\end{bmatrix} + 2\begin{bmatrix}\text{Заряд} \\ \text{иона } Cl^-\end{bmatrix}$$

$$0 = (2+) + 2\ (1-) \qquad (6)$$

$$0 = 0$$

В сбалансированном уравнении химической реакции заряд сохраняется.

УПРАЖНЕНИЕ 5-9

Уравняйте реакции, записанные ниже. Для каждой из них подсчитайте сумму зарядов реагирующих веществ и сравните ее с суммой зарядов продуктов реакции.

а) $PbCl_2 \text{ (тв)} \longrightarrow Pb^{2+} \text{ (водн)} + Cl^- \text{ (водн)}$

б) $K_2Cr_2O_7 \text{ (тв)} \longrightarrow K^+ \text{ (водн)} + Cr_2O_7^{2-} \text{ (водн)}$

в) $Cr_2O_7^{2-} \text{ (водн)} + H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-} \text{ (водн)} + H^+ \text{ (водн)}$

5-4.3. Электропроводность твердых веществ

В этой главе мы познакомились с некоторыми свойствами твердых веществ. В табл. 5-II мы видели, что температуры плавления и теплоты плавления различных твердых веществ изменяются в очень широких пределах. Так, для того чтобы расплавить 1 моль твердого неона, надо затратить 80 *кал* тепла, а для расплавления 1 моля меди требуется больше 3000 *кал*. Одни твердые вещества растворяются в воде, образуя растворы, проводящие электрический ток (например, хлористый натрий), другие растворяются в воде, но образующийся раствор не проводит ток (например, сахар). Некоторые твердые вещества растворяются в этиловом спирте, но нерастворимы в воде (например, иод). Твердые вещества различаются также по внешнему виду. Мало общего между прозрачным куском стекла и блестящим куском алюминиевой фольги или между куском угля и прозрачным кристаллом хлористого натрия.

Огромное разнообразие твердых веществ привело к необходимости их классификации. Этот вопрос будет рассматриваться в главе 17. Здесь мы начнем такую классификацию по электропроводности твердых веществ.

Высокая электропроводность таких веществ, как медь или серебро, известна всем. Измерения электропроводности многих других твердых веществ показывают, что все вещества, которые проводят электрический ток так же хорошо, как медь и серебро, напоминают их и по внешнему виду. Почти все эти хорошие проводники — металлы. *Наиболее характерным свойством металла является высокая электропроводность.*

Изучая твердые вещества, не имеющие характерного металлического блеска, мы замечаем, что их электропроводность очень низкая. К ним относятся вещества, которые мы называем ионными,— хлористый натрий, хлористый кальций, нитрат серебра и хлористое серебро, а также *молекулярные кристаллы*, например лед. Лед, изображенный на рис. 5-3, состоит из тех же молекул, которые существуют в газовой фазе, но упорядоченно расположенных в кристаллической решетке. Эти плохие проводники электрического тока сильно отличаются от металлов почти по всем свойствам. Таким образом, электропроводность может быть использована для классификации веществ, которая является одной из наиболее обоснованных.

5-4.4. Твердые ионные вещества

Возвращаясь к табл. 5-I и 5-II, мы находим, что и хлористый натрий и медь имеют очень высокие температуры плавления и температуры кипения. У этих твердых веществ мало других общих свойств. Хлористый натрий не обладает свойствами, характерными для металла. Он не имеет блеска, образует прозрачные кристаллы. Хлористый натрий не проводит электрический ток и плохо проводит тепло. Силы, удерживающие ионы в кристалле, отличаются от сил, действующих в металле.

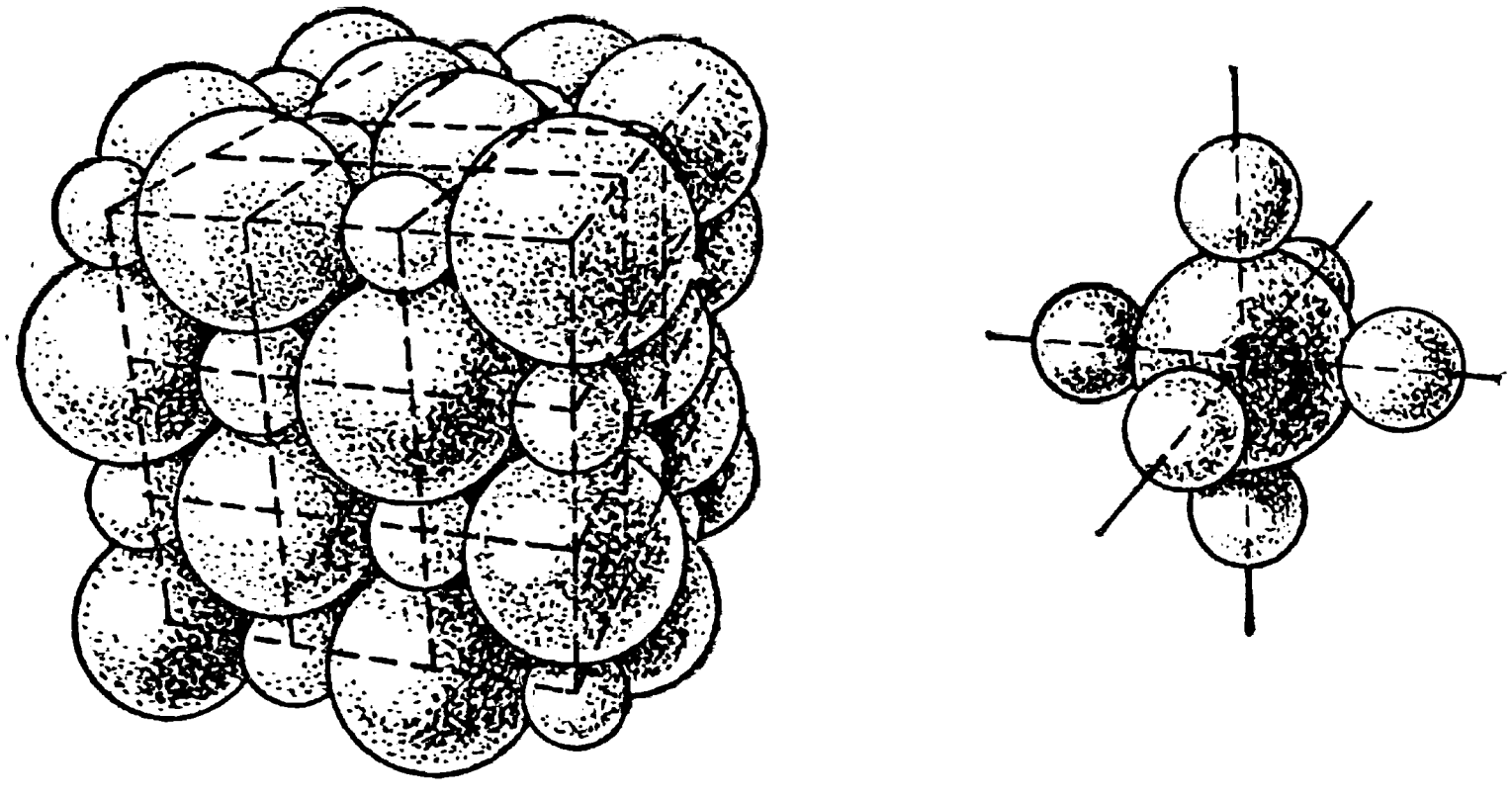


Рис 5-10 Упаковка ионов в кристалле хлористого натрия

Кристалл хлористого натрия состоит из равного числа атомов натрия и хлора, но они не объединены в молекулы. На основании многочисленных экспериментальных данных химики пришли к выводу, что кристаллы хлористого натрия построены из ионов натрия Na^+ и ионов хлора Cl^-, а не из нейтральных атомов или молекул. Числа ионов Na^+ и Cl^- должны быть равны, так как кристалл в целом электрически нейтрален. Между противоположно заряженными частицами существует электростатическое притяжение. Это притяжение между положительными и отрицательными ионами обусловливает образование ионного твердого вещества.

Чтобы представить состав такого вещества, рассмотрим формулу NaCl. Разумеется, эта формула не указывает на присутствие в кристалле молекул NaCl, это не молекулярная формула. Поскольку формула NaCl показывает только состав, она называется **эмпирической формулой**.

На рис. 5-10 изображено расположение ионов в кристалле хлористого натрия. Ионы располагаются слоями. Слой внутри кристалла имеет такой же слой перед собой и такой же слой позади. Эти слои расположены так, что перед каждым ионом Na^+ и за ним расположены ионы Cl^-. Таким образом, каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака. Это расположение ионов мы называем *решеткой хлористого натрия*. Вследствие близкого расположения противоположно заряженные ионы в этой решетке взаимно притягиваются, поэтому решетка весьма устойчива и кристалл обладает высокой температурой плавления.

Расплав ионного твердого вещества, подобного хлористому натрию, проводит электрический ток. Природа электропроводности расплава та же, что и природа электропроводности водного раствора соли: в расплаве присутствуют ионы Na^+ и Cl^-. Очень высокая температура плавления (808° С) свидетельствует о том, что на разрушение упорядоченной крис-

таллической решетки NaCl с освобождением образующих ее ионов необходимо затратить значительное количество энергии.

В отличие от этого хлористый натрий хорошо растворяется в воде при комнатной температуре, причем при растворении выделяется лишь небольшое количество тепла. Это значит, что вода сильно взаимодействует с ионами — настолько сильно, что гидратированные ионы почти так же устойчивы, как ионы в кристалле. Поэтому при растворении некоторых молекулярных кристаллов образуются растворы, проводящие ток. Например, хлористый водород в твердом состоянии HCl (тв) представляет собой молекулярные кристаллы, сходные с кристаллами льда. Кристалл состоит из молекул HCl, а не из ионов, как кристалл ионного вещества — хлористого натрия. Тем не менее твердый хлористый водород растворяется в воде, образуя проводящий раствор, в котором содержатся ионы H^+ и ионы Cl^-. Следовательно, проводимость водного раствора нельзя с уверенностью объяснить тем, что растворенное вещество в твердом состоянии обладало ионными связями. Можно утверждать лишь обратное: при растворении в воде ионного твердого вещества получается раствор, проводящий электрический ток.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Жидкость нагрета до температуры кипения. Хотя расход энергии на нагревание жидкости продолжается, ее температура не повышается. Объясните, почему это происходит.
2. Какое максимальное количество тепла вы можете потерять при испарении с поверхности кожи 1 *г* воды?
3. Отметьте зависимость между температурами кипения и теплотами испарения при нормальных условиях, приведенными в табл. 5-I для ряда жидкостей. Приведите возможные объяснения этой закономерности.
4. Что вызовет более сильный ожог: 1 *г* воды при 100° С или 1 *г* паров воды при той же температуре?
5. Жидкости, используемые в качестве ракетных топлив, прежде чем попасть в камеру сгорания, проходят по ее внешним стенкам. Какие преимущества дает такая система?
6. На какой процесс затрачивается большее количество энергии?
   а) Испарение 1 моля воды.
   б) Разложение 1 моля воды путем электролиза.
7. Из каждой пары жидкостей выделите ту, которая имеет более высокое давление пара. Все жидкости находятся при комнатной температуре.
   а) Ртуть, вода.
   б) Бензин, машинное масло.
   в) Духи, мед.

8. Почему в горной местности вода кипит при более низкой температуре, чем на равнине?
9. Четыреххлористый углерод CCl_4 (находит применение в огнетушителях и для сухой чистки одежды) и ртуть — жидкости, при вдыхании паров которых происходит отравление. Если пролит CCl_4, то опасность можно полностью устранить проветриванием комнаты. Если же разлита ртуть, то необходимо тщательно собрать капли с помощью приспособления для «вакуумной очистки». Объясните, почему приходится принимать различные меры.
10. Расплавленный натрий имеет очень высокую теплопроводность, поэтому он нашел применение в качестве охлаждающей жидкости в ядерных реакторах.
    а) Выше какой температуры можно использовать натрий в системе охлаждения, рассчитанной на давление 1 *атм* и ниже?
    б) Сколько тепла затрачивается на расплавление 1 *кг* металлического натрия при пуске системы охлаждения?
    в) Сколько тепла поглощает 1 *кг* натрия, если температура становится настолько высокой, что натрий испаряется? Используйте данные, приведенные в табл. 5-I и 5-II.
11. Обычно для охлаждения в силовых установках используют воду. Произведите расчет, как в задаче 10, взяв вместо натрия воду. Сравните полученные результаты.
12. Сколько тепла выделяется при замерзании 500 *г* воды, взятой при 0° С?
13. Приведите примеры трех гетерогенных систем, которые не упоминались в разделе 5-2.1.
14. Приведите примеры трех гомогенных систем, которые не упоминались в разделе 5-2.1.
15. Какое из высказываний о морской воде ошибочно:
    а) Морская вода кипит при более высокой температуре, чем чистая вода.
    б) Замерзшая морская вода расплавляется при более низкой температуре, чем чистый лед.
    в) Температура кипения морской воды повышается по мере ее испарения.
    г) Температура плавления замерзшей морской воды уменьшается по мере ее замерзания.
    д) Плотность морской воды равна плотности чистой воды.
16. Сколько граммов метилового спирта CH_3OH нужно добавить к 2,0 молям воды, чтобы образовался раствор, содержащий равное количество молекул воды и спирта? Сколько молекул воды и спирта будет содержать полученный раствор?
17. Сколько граммов хлористого аммония NH_4Cl содержится в 0,3 *л* 0,4 *М* раствора NH_4Cl?

18. Как приготовить следующие водные растворы:
    а) 1 *л* 1,0 *М* раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$.
    б) 2 *л* 0,5 *М* раствора хлористого аммония NH_4Cl.
    в) 0,5 *л* 2,0 *М* раствора хромата калия K_2CrO_4.
19. В скольких литрах 0,25 *М* раствора K_2CrO_4 содержится 38,8 *г* K_2CrO_4?
20. Назовите три свойства раствора, которые, как это можно ожидать, будут изменяться с изменением концентрации растворенного вещества.
21. Назовите две различные силы, помимо электрических сил, которые действуют на расстоянии.
22. Что произойдет, если один из шаров электрометра зарядить от ваших волос, а другой — от гребенки, которой вы расчесывали волосы?
23. На чем основывается утверждение ученых, что существуют только два вида электрических зарядов?
24. Известно, что электрические заряды притягиваются друг к другу или отталкиваются с силой, обратно пропорциональной квадрату расстояния между ними. Если два шара, подобно шарам электрометра (рис. 5-7), заряжены отрицательно, как изменится сила отталкивания при увеличении расстояния между ними в 4 раза?
25. Почему два электрически нейтральных тела, обладающих конечной массой, притягиваются друг к другу?
26. Каждое из указанных ионных веществ растворяется в воде с образованием раствора, проводящего электрический ток. Напишите соответствующие уравнения реакций.
    а) Хлористый калий KCl.
    б) Нитрат натрия $NaNO_3$.
    в) Бромистый кальций $CaBr_2$?
    г) Иодистый литий.
27. Хлорное железо $FeCl_3$ растворяется в воде с образованием раствора, проводящего электрический ток. Раствор содержит ионы Fe^{3+} и Cl^-.
    а) Напишите уравнение этой реакции.
    б) Определите концентрацию ионов Fe^{3+} и Cl^- при растворении 0,10 моля $FeCl_3$ в 1,0 *л* воды. Чему будет равна концентрация Fe^3 и Cl^-?
28. Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ растворяется в воде, образуя раствор, проводящий электрический ток. Раствор содержит ионы аммония NH_4^+ и сульфат-ионы SO_4^{2-}.
    а) Напишите уравнение для процесса растворения этого ионного вещества в воде. Подберите коэффициенты.
    б) Проверьте сохранение заряда, сравнив сумму зарядов реагирующих веществ с суммой зарядов продуктов реакции.

в) 1,32 *г* сульфата аммония растворяют в воде и объем раствора доводят до 0,5 *л*. Определите концентрации ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} в водном растворе.

29. В 1,0 *л* раствора содержится 0,1 моля $FeCl_3$ и 0,1 моля NH_4Cl. Определите концентрации ионов Fe^{3+}, Cl^- и NH_4^+.

30. Напишите уравнение реакции, протекающей при смешении растворов нитрата свинца и иодистого натрия. Укажите только основные реагирующие ионы.

31. Напишите уравнения реакций между бром-ионами, находящимися в растворе, и следующими ионами:
а) Ионами свинца, находящимися в растворе.
б) Ионами серебра, находящимися в растворе.
Бромистый свинец $PbBr_2$ и бромистое серебро AgBr лишь слабо растворимы в воде.

32. При смешении растворов хлористого бария $BaCl_2$ и хромата калия K_2CrO_4 происходит следующая реакция:

$$2K^+ \text{ (водн)} + CrO_4^{2-} \text{ (водн)} + Ba^{2+} \text{ (водн)} + 2Cl^- \text{ (водн)} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow BaCrO_4 \text{ (тв)} + 2K^+ \text{ (водн)} + 2Cl^- \text{ (водн)}$$

а) Покажите, что заряды при этой реакции сохраняются.
б) Перепишите уравнение реакции, указывая только основные реагирующие ионы.
в) Смешивают 1,0 *л* 0,5 *М* раствора $BaCl_2$ и 1,0 *л* 0,2 *М* раствора K_2CrO_4. Принимая, что $BaCrO_4$ практически нерастворим в воде, определите концентрации ионов в растворе после образования осадка.

ГЛАВА 6

Строение атома и периодическая таблица элементов Менделеева

Каждый восьмой элемент периодической таблицы в определенном отношении повторяет свойства первого, подобно восьмой ноте октавы в музыке.
Дж. А. Р. Ньюлендс, 1864 г.

Нам уже известно исключительное многообразие природы. В повседневной жизни мы встречаемся с газами, жидкостями и твердыми веществами. Так, мы знаем, что воздух сжижается при охлаждении примерно до —180° С. Эта температура намного ниже температуры в самый жестокий мороз. А для того чтобы расплавить минерал, его нужно нагреть примерно до 1000° С. Такая температура может развиваться в кратере действующего вулкана. При изучении реакционной способности химических соединений мы сталкиваемся с еще большим разнообразием свойств. Зажженная свеча горит тихо и спокойно, но до того, как она была зажжена, никаких заметных изменений не наблюдалось. Железо также реагирует с кислородом воздуха медленно (ржавеет), однако не настолько медленно, чтобы это взаимодействие нельзя было заметить. Водород, напротив, реагирует с кислородом со взрывом уже от искры. В отличие от приведенных выше примеров гелий вообще *никогда* не реагирует с кислородом.

В настоящее время известно 103 элемента. Атомы каждого из этих элементов отличаются от атомов других элементов. Из этих элементов химики получили около полутора миллионов различных соединений, каждое из которых обладает специфическими свойствами. Ежегодно появляются сообщения о получении примерно 100 000 новых соединений. И снова мы сталкиваемся с огромным многообразием природы.

В главе 1 мы уже отметили, что «простое накопление фактов еще не является наукой». Мы никогда не сумели бы понять самые разнообразные явления природы, если бы не использовали закономерности при систе-

матизации наших знаний. Уже тот факт, что химикам удалось синтезировать свыше миллиона соединений, свидетельствует о большом успехе в систематизации. Этому успеху в значительной мере способствуют закономерности, вытекающие из *периодической таблицы элементов.*

В периодической таблице элементы группируются по общности химических свойств. Эта таблица имеет очень большое значение при установлении свойств. Но периодическая таблица приобретет еще большее значение, если нам будет известно строение атома. Поэтому прежде чем перейти к изучению зависимостей, устанавливаемых периодической таблицей, рассмотрим строение атомов химических элементов.

6-1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Ученые создали весьма сложную теорию строения атома. Модель, принятая в настоящее время, называется «ядерной». Мы рассмотрим эту модель пока без экспериментальных доказательств, которые привели к ее созданию. Экспериментальные доказательства будут приведены в главе 14.

6-1.1. Ядерная модель строения атома

Атомы состоят из протонов и электронов. Поскольку все вещества обладают массой, естественно предположить, что атомы, из которых они состоят, также обладают массой. Любой образец вещества занимает определенный объем, поэтому можно предположить, что каждый атом имеет некоторый объем. Почти вся масса атома сосредоточена в области, которая очень мала по сравнению с его общим объемом. Эта область называется ядром атома. *Остальной объем атома занимают электроны.*

Ядро атома имеет положительный электрический заряд. Атомы водорода — самые легкие, и ядра этих атомов имеют наименьший положительный заряд. В ядре каждого атома водорода находится один протон. Заряд ядра атома водорода равен заряду протона (17). Ядра всех других элементов обладают положительными зарядами, которые точно в целое число раз больше заряда протона. Ядро может иметь заряд 2+, 3+, 4+ и т. д. Каждое ядро содержит определенное число протонов, и заряд ядра определяется их числом. *Все атомы данного элемента обладают одинаковым зарядом ядра.* Так, заряд всех ядер атомов водорода равен 1+, гелия 2+, лития 3+ и т. д. В дальнейшем мы увидим, что *заряд ядра атома определяет химические свойства элемента.*

Поскольку ядро имеет положительный заряд, оно притягивает электроны (каждый электрон заряжен отрицательно). Если ядро притягивает число электронов, точно равное заряду ядра, то образуется электрически нейтральный атом. Рассмотрим ядро гелия, содержащее два

протона. Когда в состав атома гелия входят также два электрона (заряд 2—), образуется электрически нейтральный атом гелия:

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ протона} + 2 \text{ электрона} & = & \text{Электрически нейтральный атом} \\ (2+) \qquad + (2-) & = & 0 \end{array}$$

Нейтральный атом может отдавать или принимать электроны. При этом образуются ионы. Например,

$$\begin{array}{ccccc} \left[\begin{array}{l}\text{Нейтральный}\\ \text{атом гелия}\\ \\ 2 \text{ протона}\\ 2 \text{ электрона}\end{array}\right] & + \text{Энергия} \longrightarrow & \left[\begin{array}{l}\text{Положительно}\\ \text{заряженный}\\ \text{ион гелия}\\ \\ 2 \text{ протона}\\ 1 \text{ электрон}\end{array}\right] & + (\text{Электрон}) & \blacksquare \\ \text{He}^0 & + \text{Энергия} \longrightarrow & \text{He}^+ & + e^- & \end{array}$$

или

$$\begin{array}{ccccc} \left[\begin{array}{l}\text{Нейтральный атом}\\ \text{фтора}\\ \\ 9 \text{ протонов}\\ 9 \text{ электронов}\end{array}\right] & + \text{Энергия} \longrightarrow & \left[\begin{array}{l}\text{Положительно}\\ \text{заряженный ион}\\ \text{фтора}\\ \\ 9 \text{ протонов}\\ 8 \text{ электронов}\end{array}\right] & + (\text{Электрон}) & (2) \\ \text{F}^0 & + \text{Энергия} \longrightarrow & \text{F}^+ & + e^- & \end{array}$$

Как известно, разноименные заряды притягиваются, поэтому трудно оторвать электрон, находящийся в поле положительно заряженного ядра гелия или фтора. Ученые говорят, что «необходимо совершить работу» или «затратить энергию», чтобы из нейтрального атома образовался положительный ион. «Работа» и «энергия», которые являются здесь синонимами, указывают на то, что необходимо приложить извне силу, чтобы удалить электрон из атома. Можно провести аналогию между притяжением ядра и электронов и растянутой резиновой полосой, соединяющей две частицы. С увеличением растяжения эта полоса в конечном счете разрывается, освобождая две частицы, но для этого надо затратить работу.

Некоторые нейтральные атомы могут принимать электроны, образуя при этом отрицательные ионы. Например, нейтральный атом фтора *присоединяет* электрон, образуя отрицательный ион F^-. В этом случае не требуется затрачивать энергию; наоборот, происходит *освобождение* энергии:

$$\begin{array}{ccccc} \left[\begin{array}{l}\text{Нейтральный}\\ \text{атом фтора}\\ \\ 9 \text{ протонов}\\ 9 \text{ электронов}\end{array}\right] & + (\text{Электрон}) \longrightarrow & \left[\begin{array}{l}\text{Отрицательный}\\ \text{ион фтора}\\ \\ 9 \text{ протонов}\\ 10 \text{ электронов}\end{array}\right] & + \text{Энергия} & (3) \\ \text{F}^0 & + e^- \longrightarrow & \text{F}^- & + \text{Энергия} & \end{array}$$

6-1.2. Масса атомов и входящих в его состав частиц

Протоны входят в состав ядра, а электроны окружают ядро. Основная масса атома сосредоточена в ядре. Это значит, что электрон намного легче протона. Это действительно так. В специальных экспериментах были определены веса отдельных электронов и протонов (см. главу 14). Как показали эти эксперименты, масса электрона составляет $\frac{1}{1840}$ массы протона.

Следовательно, основная масса атома должна быть сосредоточена в ядре. Однако масса ядра не определяется только числом протонов. Так, ядро атома гелия имеет два протона, ядро атома водорода — один протон. Однако атом гелия в 4 раза тяжелее, чем атом водорода. Каково строение ядра гелия? Ответ на этот вопрос был получен после открытия третьей элементарной частицы — нейтрона. Нейтрон не несет электрического заряда, он является нейтральной частицей. Его масса почти равна массе протона. Таким образом ядро атома гелия должно состоять из двух нейтронов и двух протонов. В этом случае заряд ядра равен 2+, а его масса в 4 раза больше массы атома водорода.

Теперь мы имеем удовлетворительную модель ядра и можем представить строение атомов всех элементов. Каждый атом имеет ядро, состоящее из протонов и нейтронов. Протоны определяют заряд ядра и составляют часть его массы. Остальную массу ядра составляют нейтроны. Нейтрон играет важную роль в формировании ядра, проявляя, по-видимому, склонность к притяжению протонов, преобладающему над стремлением протонов к электростатическому отталкиванию*.

Таблица 6-1

Заряд и масса основных элементарных частиц

Элементарная частица	Заряд (по отношению к заряду электрона)	Масса (по отношению к массе протона)
Электрон	1−	$\frac{1}{1840}$
Протон	1+	1
Нейтрон	0	1

Вокруг ядра находится соответствующее заряду ядра число электронов, так что атом в целом электрически нейтрален. Заряд и масса трех основных элементарных частиц приведены в табл. 6-1.

* Эта модель еще не объясняет, какие силы объединяют ядро в единое целое, несмотря на электростатическое отталкивание протонов. Мы знаем, что ядро атома гелия устойчиво, но модель не объясняет, *почему* оно устойчиво. Тем не менее мы используем эту модель, так как она помогает нам объяснить хотя и не все, но многие важные факты.

6-1.3. Размеры атомов

Каковы размеры атома? Для отдельно взятого атома мы не можем ответить на этот вопрос. Можно, разумеется, поставить эксперименты, чтобы выяснить, на каком расстоянии друг от друга расположены атомы. При сближении атомов между положительно заряженными атомными ядрами возникают силы отталкивания. Электроны двух соседних атомов также отталкиваются друг от друга, хотя они и притягиваются ядрами. Расстояние между атомами зависит от соотношения сил притяжения и отталкивания, а также от энергии движения атомов в момент сближения. Если принять, что атомы имеют сферическую форму, то их диаметр колеблется от $1 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ *см*. Ядра имеют гораздо меньшие размеры. Обычно диаметр ядра составляет 10^{-13} *см*, т. е. примерно $\frac{1}{100\,000}$ диаметра атома.

Представим, что модель атома соответствует по размерам стадиону на 67 000 мест. Тогда ядро атома будет величиной с булавочную головку. Как мы знаем, атом водорода содержит только один протон. Он будет локализован в центре стадиона. Единственный электрон, присутствующий в нейтральном атоме, движется в различных направлениях по всему остальному пространству стадиона. Ядро атома гелия может быть заменено четырьмя булавочными головками, соответствующими двум протонам и двум нейтронам. Тогда два электрона нейтрального атома гелия будут перемещаться по всему остальному пространству огромного стадиона. Если учесть, что четыре булавочные головки, занимающие ничтожное пространство в центре поля, составляют почти всю массу стадиона, становится понятным, почему строение атома так трудно представить с помощью подобных аналогий.

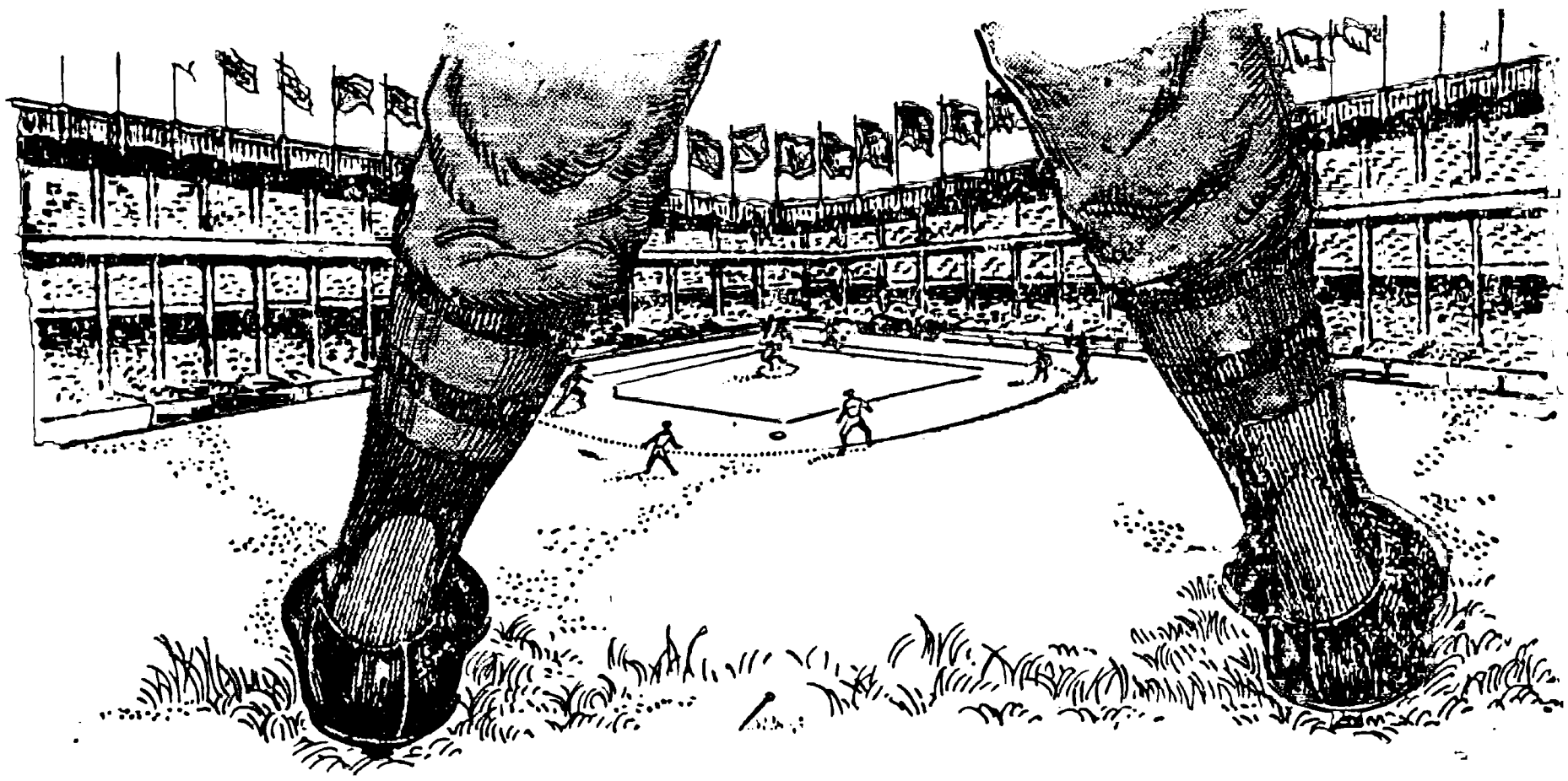


Рис. 6-1 Ядро атома значительно меньше, чем сам атом. По сравнению с атомом ядро так же мало, как булавочная головка по сравнению с огромным стадионом

6-1.4. Порядковый номер

Чем отличаются атомы одного элемента от атомов всех других элементов? Заряд ядра каждого атома водорода равен 1+. Каждый нейтральный атом водорода имеет один электрон с зарядом 1—, находящийся в относительно большом объеме атома за пределами его ядра. Каждый атом гелия имеет ядро с зарядом 2+, а каждый нейтральный атом имеет два электрона, которые движутся вокруг ядра. Атомы лития тяжелее, чем атомы водорода и гелия. Заряд ядра каждого атома лития равен 3+. Чтобы образовался нейтральный атом лития, вокруг ядра должны располагаться три электрона.

Таким образом, все химические элементы состоят из атомов, ядра которых содержат определенное число протонов и, следовательно, имеют определенный положительный заряд. *Число протонов в ядре называется* ***порядковым (атомным) номером*** *элемента.* Разумеется, все порядковые номера — целые числа. Так, порядковый номер кислорода 8 означает, что в ядре атома кислорода находится восемь протонов (заряд ядра 8+). Нейтральный атом кислорода должен иметь также восемь электронов (заряд каждого электрона 1—).

Порядковые номера всех элементов указаны в таблице, помещенной в конце книги.

Как видно из таблицы, каждый элемент имеет название, символ и порядковый номер. Любой элемент можно определить по какой-либо его характеристике. Например, гелий можно охарактеризовать по его названию, символу He или порядковому номеру, равному 2.

В периодической таблице — это мы увидим в дальнейшем — элементы располагаются в порядке увеличения порядкового номера. Цифра, которая указана справа над символом элемента, и есть его порядковый номер.

6-1.5. Массовое число и изотопы

Все атомы элемента имеют один и тот же заряд атома. Обладают ли все атомы элемента одинаковой массой? Почти все атомы водорода действительно обладают одинаковой массой, равной сумме массы протона и массы электрона. Ядро этих атомов содержит единственный протон. Однако небольшое количество (0,016%) атомов водорода имеет ядра, масса которых примерно вдвое больше массы протона (сравните с ядром гелия). Мы объясняем это тем, что каждое из этих ядер состоит из одного нейтрона (заряд 0, масса 1) и одного протона (заряд 1+, масса 1). Этот вид атомов водорода носит название *водород-2*, или *дейтерий.* Два вида атомов водорода (с одним порядковым номером, но с различными массами) называются **изотопами.** Изотоп определяется, во-первых, символом или названием соответствующего элемента и, во-вторых, общим числом протонов и нейтронов в его ядре. Это *число называется массовым числом.* Разумеется, массовое число всегда целое.

Таким образом, порядковый номер — число протонов в ядре (определяет заряд ядра), массовое число — число протонов и нейтронов в ядре (определяет массу ядра).

Большинство химических элементов представляет собой смесь изотопов. Кислород (порядковый номер 8) имеет три устойчивых изотопа. Изотоп с массовым числом 16 наиболее распространен. На его долю приходится примерно 99,76% атомов кислорода. Лишь 0,04% атомов кислорода имеют массовое число 17 и примерно 0,20% — массовое число 18. Ядро атома O^{16} состоит из восьми протонов и восьми нейтронов — заряд 8+, масса 16. Ядро атома O^{17} состоит из восьми протонов и девяти нейтронов — заряд 8+, масса 17. Ядро атома O^{18} состоит из восьми протонов и десяти нейтронов — заряд 8+, масса 18. В табл. 6-II приведены данные о строении атомов некоторых известных изотопов.

Таблица 6-II

Характеристики наиболее распространенных изотопов

Название изотопа	Распространенность в природе, %	Порядковый номер	Атомный вес	Ядро			Число электронов в нейтральном атоме
				состав[a]	масса	заряд	
Водород-1	99,984	1	1	1 p	1	+1	1
Водород-2	0,016	1	2	1 p, 1 n	2	+1	1
Гелий-3	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$	2	3	2 p, 1 n	3	+2	2
Гелий-4	100	2	4	2 p, 2 n	4	+2	2
Литий-6	7,4	3	6	3 p, 3 n	6	+3	3
Литий-7	92,6	3	7	3 p, 4 n	7	+3	3
Бериллий-9	100	4	9	4 p, 5 n	9	+4	4
Бор-10	18,83	5	10	5 p, 5 n	10	+5	5
Бор-11	81,17	5	11	5 p, 6 n	11	+5	5
Углерод-12	98,892	6	12	6 p, 6 n	12	+6	6
Углерод-13	1,108	6	13	6 p, 7 n	13	+6	6
Азот-14	99,64	7	14	7 p, 7 n	14	+7	7
Азот-15	0,36	7	15	7 p, 8 n	15	+7	7
Кислород-16	99,76	8	16	8 p, 8 n	16	+8	8
Кислород-17	0,04	8	17	8 p, 9 n	17	+8	8
Кислород-18	0,20	8	18	8 p, 10 n	18	+8	8
Фтор-19	100	9	19	9 p, 10 n	19	+9	9
Хлор-35	75,4	17	35	17 p, 18 n	35	+17	17
Хлор-37	24,6	17	37	17 p, 20 n	37	+17	17
Золото-197	100	79	197	79 p, 118 n	197	+79	79
Уран-235	0,71	92	235	92 p, 143 n	235	+92	92
Уран-238	99,28	92	238	92 p, 146 n	238	+92	92

[a] p — протон, n — нейтрон.



Рис. 6-2. Инертные газы.

Заряд ядра и число электронов, притягиваемых ядром, определяют взаимодействие различных атомов друг с другом. Различия в массе вызывают лишь незначительные химические эффекты. Поскольку изотопы одного элемента имеют одинаковый заряд ядра и одинаковое число электронов в нейтральном атоме, они вступают в реакции одинаковым образом. Поэтому мы можем говорить о химических реакциях кислорода, не подчеркивая, какой из трех устойчивых изотопов участвует в этих реакциях. Только очень точные измерения позволяют установить весьма незначительную разницу в их химическом поведении.

6-2. ГРУППА ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Теперь мы достаточно подготовлены, чтобы рассмотреть, почему элементы располагаются в периодической таблице именно так, а не иначе. С этой целью мы изучим известные элементы. Это поможет нам выяснить значение периодической таблицы, которая настолько важна, что приводится почти во всех учебниках химии.

Элементы в периодической таблице располагаются в порядке увеличения их атомных весов. Каждый следующий элемент отличается по своим химическим свойствам от соседних элементов. Однако некоторые элементы имеют сходные свойства. Например, из ста трех элементов только двенадцать при нормальных условиях температуры и давления являются газами. Шесть из этих двенадцати элементов имеют настолько близкие свойства, что их целесообразно рассматривать вместе. В дальнейшем они объединяются общим названием «инертные газы».

Рассматривая свойства других элементов, мы замечаем, что повторяемость химических свойств закономерна. Поэтому все элементы удобно объединять в группы по их химическому сходству. Элементы определенной группы имеют близкие химические свойства. Зная свойства одного из элементов группы, легче понять химию других элементов этой группы. В периодической таблице все группы элементов расположены вертикально. Ключом к такому расположению являются элементы, называемые инертными газами. Как ни удивительно, именно эти элементы дают ключ к систематизации наших знаний химии, так как они характеризуются почти полным *отсутствием реакционной способности*. Первый из инертных газов — гелий.

6-2.1. Гелий

Гелий, второй элемент периодической таблицы, имеет порядковый номер 2. Это значит, что в состав его ядра входят два протона; следовательно, заряд ядра равен 2+. Нейтральный атом гелия имеет также два электрона. Существуют два устойчивых изотопа гелия: He^4 и He^3, но в природе встречается в основном гелий с массовым числом 4. Гелий обнаружен в месторождениях некоторых природных газов, и его получают в качестве побочного продукта. Источники природного гелия встречаются очень редко.

Гелий — одноатомный газ. *Устойчивые соединения гелия до сих пор не обнаружены.* Силы притяжения между атомами He очень слабые, что подтверждается низкой температурой кипения при нормальных условиях. Для сжижения гелий необходимо охладить до —268,9° C (4,2° K). Нет никакого другого элемента или соединения, температура кипения которого была бы такой низкой. Силы притяжения между атомами гелия настолько слабы, что этот газ не может затвердевать при атмосферном давлении ни при одной температуре. Гелий — единственное вещество, обладающее этим свойством. Он становится твердым при 1,1° K и давлении 26 *атм*.

Химические реакции происходят преимущественно с образованием из атомов более устойчивых веществ. Гелий вообще не вступает в химические реакции. *Атомы гелия должны быть чрезвычайно устойчивыми.*

6-2.2. Неон, аргон, криптон, ксенон и радон

Из ста трех элементов всего пять напоминают по своим химическим свойствам гелий. Мы уже отмечали, что эти элементы — *неон*, *аргон*, *криптон*, *ксенон и радон* — вместе с *гелием* образуют группу **инертных газов.** Только в 1962 г. химикам удалось получить *всего несколько химических соединений* этих элементов. Эти соединения очень реакционноспособны и легко разлагаются с выделением соответствующего инертного газа в элементарном состоянии. Все, что известно о химии инертных газов, свидетельствует о том, что *атомы инертных газов должны быть чрезвычайно устойчивы.*

Физические свойства инертных газов приведены в табл. 6-III. Таблица содержит большое количество важных данных, и мы рассмотрим ее подробнее.

Температура кипения. Все инертные газы при комнатной температуре существуют в газообразном состоянии. Гелий имеет самую низкую из известных температуру кипения, равную 4,2° K. Неон стоит на третьем месте — он кипит при 27,2° K (на втором месте — водород H_2, который кипит при 20,4° K). Температура кипения аргона все еще очень низкая (87,3° K), но уже не такая, чтобы его можно было отличить от некоторых двухатомных газов (температура кипения азота N_2 77,4° K, фтора F_2

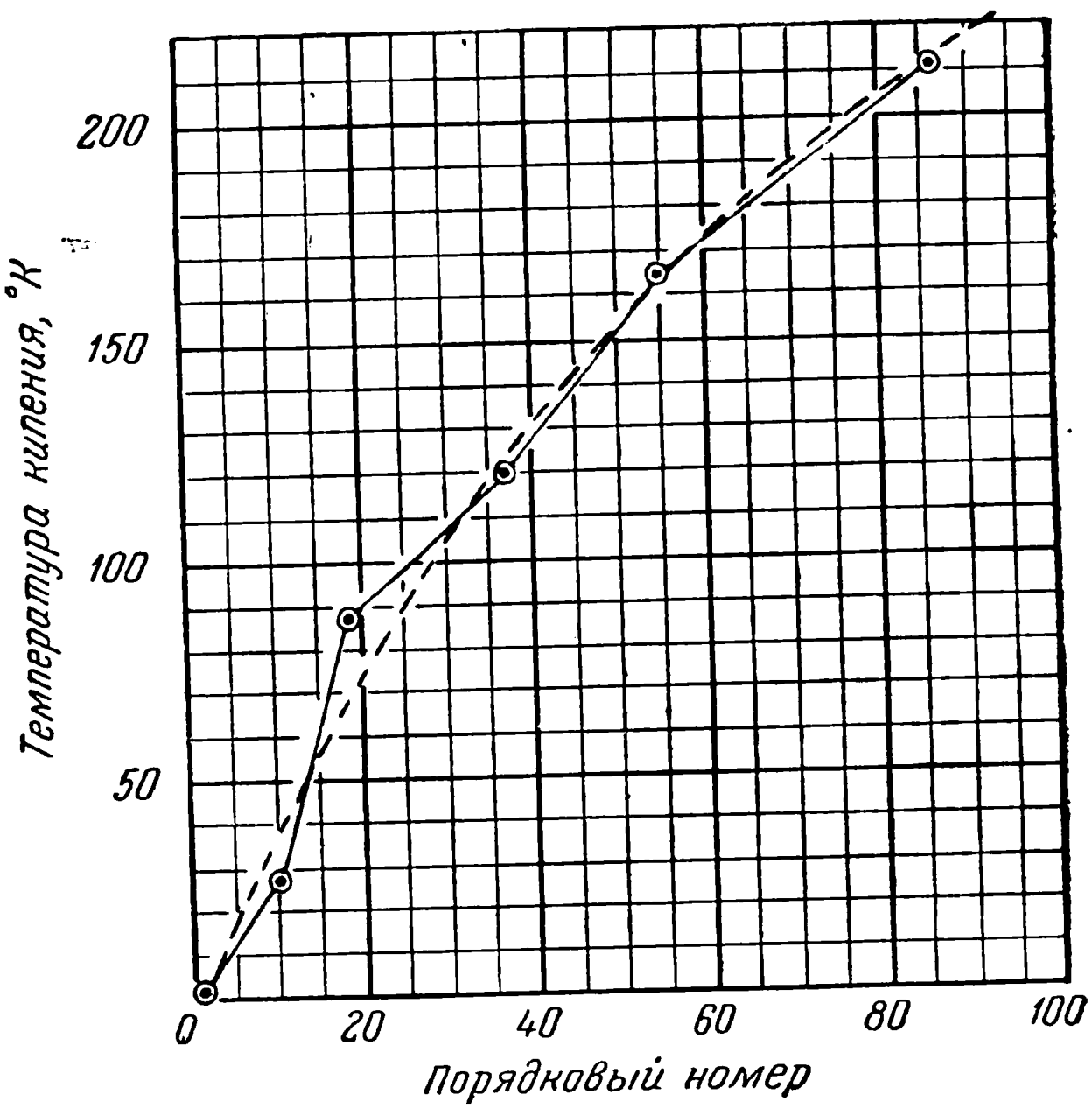


Рис. 6-3. Изменение температуры кипения инертных газов в зависимости от порядкового номера и числа электронов в их атомах.

85,2° К, кислорода O_2 90,2° К). Криптон, ксенон и радон имеют соответственно более высокие температуры кипения. Температура кипения повышается с возрастанием порядкового номера. На рис. 6-3 приведены температуры кипения инертных газов и их порядковые номера. Поскольку порядковый номер соответствует числу протонов в ядре, он определяет также число электронов, имеющихся в атоме. Чем более высокую температуру кипения имеет вещество, тем большее количество энергии необходимо затрачивать для нарушения жидкого состояния. Та-

Таблица 6-III

Свойства инертных газов

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Порядковый номер	2	10	18	36	54	86
Атомный вес	4,0	20,2	39,9	83,7	131	222
Температура кипения, °К	4,2	27,2	87,3	120	165	211
Температура плавления, °К	—	24,6	83,9	116	161	202
Атомный объем в жидком состоянии, *см³/моль* атомов	31,8	16,8	28,5	32,2	42,9	50,5

ким образом, слабые силы притяжения между атомами, обусловливающие сжижение инертных газов, возрастают с увеличением числа электронов в атоме.

Температура плавления. При температурах, которые лишь немного ниже температур сжижения, жидкости затвердевают. В твердом состоянии инертные газы образуют простые кристаллы, в которых атомы плотно упакованы в кубической кристаллической решетке. Узкий температурный интервал, в котором могут существовать все эти жидкости, подтверждает, что силы, удерживающие атомы в кристалле, аналогичны силам, действующим в жидкости.

Атомный объем. Представим, что атомы в жидкости и твердом веществе расположены довольно тесно. Такое расположение является неупорядоченным в жидкости и упорядоченным в твердом веществе. Поэтому от объема, занимаемого 1 молем атомов, можно перейти к объему, занимаемому одним атомом. Как показывает табл. 6-III, гелий отличается по своему атомному объему, а также и по другим свойствам, приведенным в этой таблице. С другой стороны, мы видим, что объем 1 моля атомов возрастает с увеличением порядкового номера, т. е. с увеличением числа электронов вокруг ядра. Следует отметить, что объем 1 моля атомов неона (16,8 *мл*) лишь немного меньше соответствующего объема атомов воды (18 *мл*). Молекула воды занимает немного больший объем, чем атом неона.

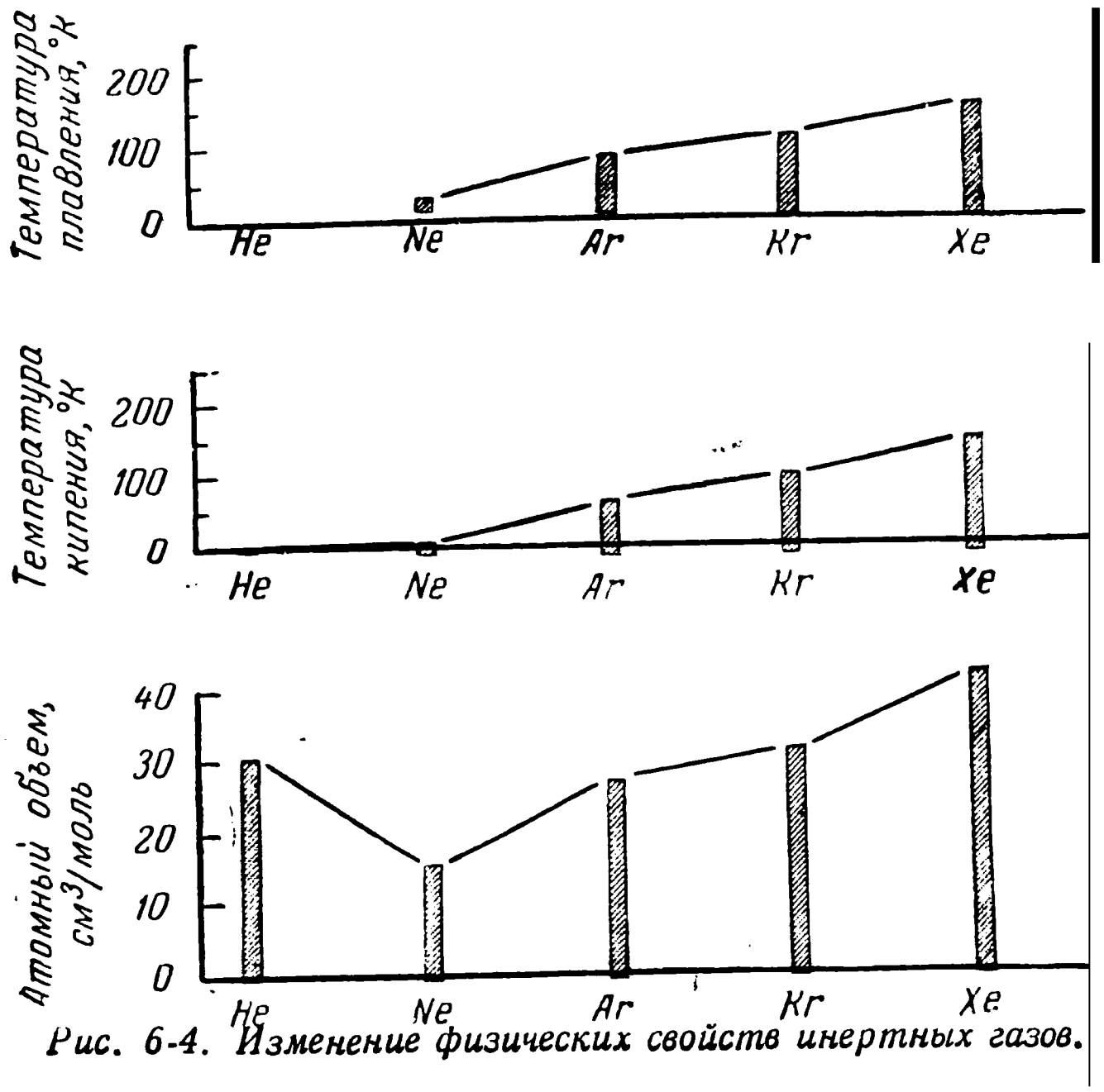


Рис. 6-4. Изменение физических свойств инертных газов.

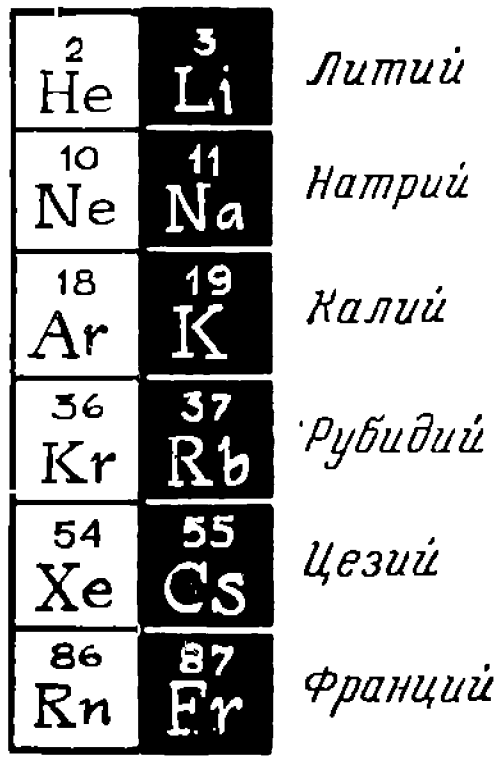


Рис. 6-5. Щелочные металлы.

Физические свойства. Общие замечания. Выше мы сравнивали физические свойства инертных газов и соответствующие свойства некоторых простых двухатомных молекул. Установлено, что силы притяжения между атомами действительно слабые, хотя они и сравнимы с силами притяжения, действующими между некоторыми устойчивыми молекулами. Однако физические свойства не позволяют выделить эту группу элементов. *Особым свойством инертных газов* по сравнению со всеми другими элементами *является то, что они наименее склонны к образованию устойчивых соединений.*

6-2.3. Число электронов и устойчивость

Инертный характер устойчивых соединений инертных газов представляет для нас особый интерес. Можно составить таблицу чисел электронов, входящих в состав атомов инертных газов. (Вспомните, как организовал сбор информации заблудившийся ребенок.) Эти числа электронов будут иметь особое значение при изучении химии.

Табл. 6-IV содержит много интересных данных. Во-первых, все эти чрезвычайно устойчивые атомы имеют четное число электронов. Далее мы видим определенную закономерность в разности между числом электронов в атоме данного инертного газа и числом электронов в атоме предшествующего элемента. Если бы существовал еще один инертный газ, то число электронов в его атоме было бы равно 118 (86 + 32)? В чем состоит особое значение чисел 8, 18, 32? Справедливо ли и для других элементов, что электронные конфигурации гелия, неона, аргона и т. д. особенно устойчивы? В дальнейшем мы увидим, что это справедливо для *всех* элементов.

6-2.4. Хлористый натрий; атомы стремятся принять конфигурацию атомов инертных газов

Хлористый натрий — соединение, состоящее из элемента хлора, предшествующего инертному газу, и элемента натрия, который следует за инертным газом. Натрий имеет порядковый номер (заряд ядра) 11 — на единицу больше, чем неон, порядковый номер которого 10. Следо-

вательно, нейтральный атом натрия имеет на один электрон больше, чем атом неона, электронная конфигурация которого особенно устойчива. Порядковый номер (заряд ядра) хлора 17 — на единицу меньше, чем у аргона. Нейтральному атому хлора до устойчивой конфигурации атома аргона не хватает одного электрона. Мы видим, что натрий и хлор соединяются в соотношении 1 : 1 с образованием очень устойчивого соединения NaCl (тв).

Таблица 6-IV

Электронные конфигурации инертных газов

Инертный газ	Общее число электронов	Изменение числа электронов
Гелий	2	—
Неон	10	10— 2= 8
Аргон	18	18—10= 8
Криптон	36	36—18=18
Ксенон	54	54—36=18
Радон	86	86—54=32

В главе 5 мы уже обсуждали строение твердого хлористого натрия. Было указано, что на основании многочисленных экспериментальных данных химики пришли к выводу, что *кристаллы хлористого натрия состоят из заряженных частиц*, а не из нейтральных атомов. Дальнейшее обсуждение привело к установлению того факта, что в решетке ионы Cl^- плотно расположены вокруг ионов Na^+ (см. рис. 5-10). Но сколько электронов имеет ион хлора Cl^-? Приняв один электрон, хлор имеет 18 электронов, т. е. точно такое же число электронов, что и соседний инертный газ аргон. Аналогичным образом атом натрия приобрел 10-электронную конфигурацию атома соседнего с ним инертного газа неона. Атомы принимают эти устойчивые электронные конфигурации в результате образования химического соединения. Поэтому химическое соединение приобретает в известной мере устойчивость инертных газов.

Имея это в виду, рассмотрим химию всех элементов, которые являются непосредственными соседями инертных газов. Эти две вертикальные колонки в периодической таблице объединяют *щелочные металлы* и *галогены*.

6-3. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Шесть элементов, непосредственно следующие за инертными газами,— *литий*, *натрий*, *калий*, *рубидий*, *цезий* и *франций*. Эти элементы, обладающие сходными химическими свойствами, называются **щелочными металлами.** На рис. 6-5 показано, что эти элементы являются соседя-

ми инертных газов. Химию щелочных металлов можно понять, если исходить из представления об особой устойчивости ионов с зарядом 1+, имеющих электронную конфигурацию инертных газов.

Все щелочные металлы проявляют резко выраженные металлические свойства. Чистая поверхность металла обладает ярким серебристым блеском. Металлы очень хорошо проводят электрический ток и тепло. Они мягкие, ковкие и имеют низкие температуры плавления (по сравнению почти со всеми другими металлами).

В главе 5 мы определяли металлы как элементы с высокой электропроводностью. Теперь мы можем объяснить, почему они так хорошо проводят электрический ток. Это происходит потому, что в кристаллической решетке металлов всегда имеется некоторое количество чрезвычайно подвижных электронов. Эти «электроны проводимости» двигаются по всему кристаллу металла, не принадлежа ни одному из атомов в отдельности. Щелочные металлы обладают резко выраженными металлическими свойствами, так как они легко отдают по одному электрону на атом, что обеспечивает запас «электронов проводимости». Легкость отдачи этих электронов проводимости обусловлена устойчивостью электронных конфигураций, которые приобретают атомы после отдачи одного электрона.

6-3.1. Физические свойства щелочных металлов

В табл. 6-V, составленной аналогично табл. 6-III, приведены некоторые свойства щелочных металлов.

Температура плавления и температура кипения. Все щелочные металлы при комнатной температуре находятся в твердом состоянии,

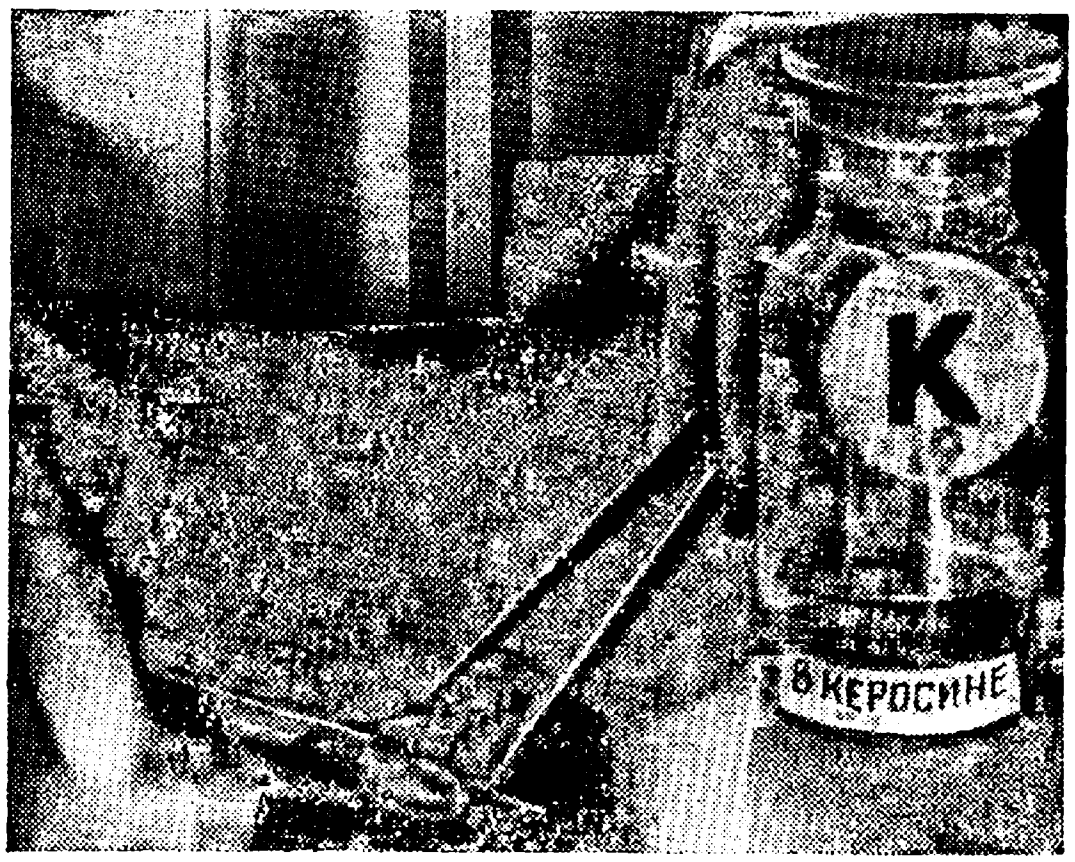


Рис. 6-6. Калий настолько мягок, что легко режется ножом.

хотя температура плавления цезия лишь немного выше комнатной. Как температура плавления, так и температура кипения уменьшаются с увеличением порядкового номера (в противоположность поведению инертных газов). На рис. 6-7 приведены температуры плавления, температуры кипения и атомный объем щелочных металлов как функции порядкового номера. Здесь же приведены изменения соответствующих величин для инертных газов, что позволяет легко сопоставить свойства.

Таблица 6-V

Свойства щелочных металлов

Свойство	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
Порядковый номер	3	11	19	37	55
Атомный вес	6,94	23,0	39,1	85,4	133
Температура кипения					
°K	1599	1162	1030	952	963
°C	1326	889	757	679	690
Температура плавления					
°K	453	371	336,4	311,8	301,7
°C	180	98	63,4	38,8	28,7
Атомный объем в твердом состоянии, *см³/моль* атомов	13,0	23,7	45,4	55,8	70,0
Плотность в твердом состоянии при 20°C	0,535	0,971	0,862	1,53	1,90

Следует отметить также, что в расплавленном состоянии щелочные металлы устойчивы в широком интервале температур. Например, натрий плавится при 371° K и кипит при 1162° K, т. е. почти на 800° выше. Неон плавится при 24,6° K, а кипит только на 2,6° выше — при 27,2° K. Вот насколько различны температуры плавления и температуры кипения щелочного металла и инертного газа, хотя их порядковые номера отличаются всего на единицу.

Атомный объем. Атомные объемы щелочных металлов, как и инертных газов, возрастают с увеличением порядкового номера. Отметим, однако, что объем, занимаемый атомом щелочного металла, больше объема атома соседнего инертного газа (за исключением лития и гелия; гелий — причина этой аномалии). Атом натрия в твердом металле занимает на 30% больший объем, чем атом неона. Объем, занимаемый атомом цезия, почти вдвое превышает объем атома ксенона.

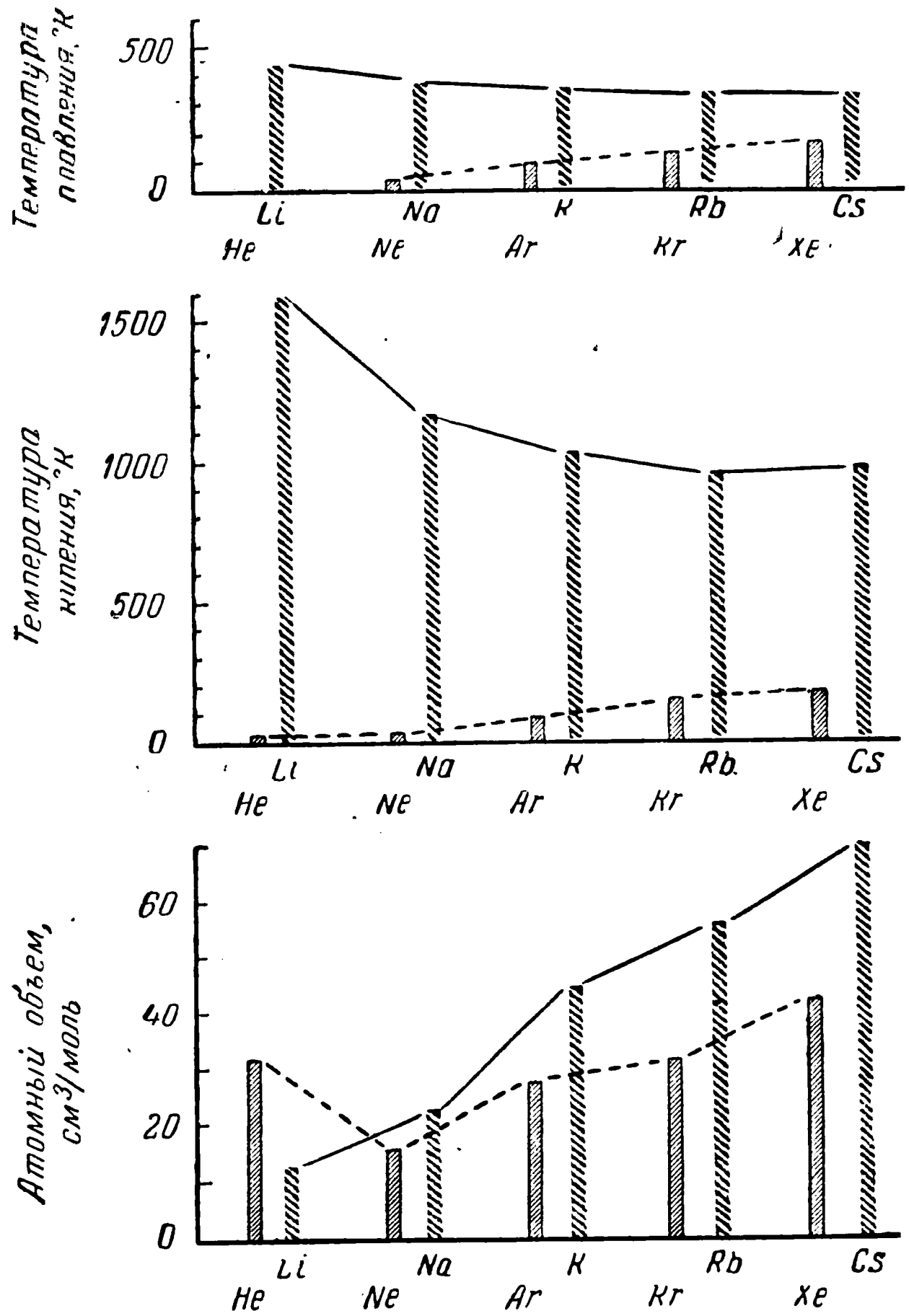


Рис. 6-7. Изменение физических свойств щелочных металлов.

6-3.2. Химия щелочных металлов

По своей реакционной способности щелочные металлы противоположны инертным газам. Эти металлы бурно реагируют с кислородом и хлором и даже с таким сравнительно неактивным соединением, как вода. Рассмотрим некоторые из этих реакций.

Взаимодействие щелочных металлов с хлором. При взаимодействии хлора с металлическим натрием образуется хлористый натрий:

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow NaCl\ (тв) + Тепло \qquad (4)$$

Кристаллическая решетка хлористого натрия построена из ионов натрия Na^+ и хлора Cl^-. Следовательно, при реакции (4) происходит перенос электронов от атомов натрия к атомам хлора. Образовавшиеся ионы притягиваются друг к другу, так как они обладают разноименными зарядами. Разумеется, на отрыв электрона от атома натрия затрачивается определенная энергия, но эта энергия не очень велика, так как образующийся ион Na^+ имеет электронную конфигурацию инертного газа неона. Электрон, потерянный атомом натрия, присоединяется к атому хлора с образованием иона хлора Cl^-. Эта реакция сопровождается *выделением* небольшого количества тепла, так как образовавшийся ион Cl^- тоже обладает электронной конфигурацией инертного газа.

Итак, затратив сравнительно небольшое количество энергии, можно оторвать электрон от атома натрия и передать его атому хлора с образованием ионов Na^+ и Cl^-. Эти два иона могут сблизиться, при этом происходит значительное уменьшение общей энергии системы, т. е. выделяется большое количество тепла. Можно сказать, что устойчивость кристалла хлористого натрия определяется электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов. Кристалл образуется за счет **ионных связей.**

Такой тип взаимодействия характерен для всех щелочных металлов. Все они реагируют с хлором одинаково:

$$Li\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow LiCl\ (тв) + Тепло \qquad (5)$$

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow NaCl\ (тв) + Тепло \qquad (6)$$

$$K\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow KCl\ (тв) + Тепло \qquad (7)$$

$$Rb\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow RbCl\ (тв) + Тепло \qquad (8)$$

$$Cs\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow CsCl\ (тв) + Тепло \qquad (9)$$

В каждом случае щелочной металл реагирует с образованием устойчивого ионного вещества, в котором металл присутствует в виде иона с электронной конфигурацией инертного газа. Продукт реакции во всех случаях — кристаллическое твердое вещество, хорошо растворимое в воде.

Взаимодействие щелочных металлов с водой. Натрий бурно реагирует с водой. В результате реакции образуются газообразный водород и водный раствор гидроокиси натрия (едкого натра) NaOH:

$$2Na\ (тв) + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+\ (водн) + 2OH^-\ (водн) + H_2\ (г) + Тепло \qquad (10)$$

При этой реакции выделяется тепло, и реакция часто протекает настолько быстро, что температура повышается и в результате бурного взаимодействия образующегося водорода с кислородом воздуха происходит взрыв. Таким образом, металлический натрий довольно опасен и требует осторожного обращения. Описанное химическое свойство характерно для всех щелочных металлов.

Итак, мы видим, что щелочные металлы проявляют сходство по отношению к воде. Кроме того, в продуктах реакции всегда присутствуют гидратированные ионы щелочного металла, у которого удален один электрон, т. е. ионы с зарядом 1+.

УПРАЖНЕНИЕ 6-1

Напишите уравнения реакций между водой и щелочным металлом (литием, калием, рубидием, цезием).

6-4. ГАЛОГЕНЫ

Рассмотрим теперь элементы, расположенные непосредственно перед инертными газами. В периодической таблице они составляют группу, в которую входят *фтор*, *хлор*, *бром*, *иод* и *астат*. Каждый из этих элементов имеет на один электрон меньше, чем соседний инертный газ. Эти элементы называются **галогенами** или **галоидами** (мы не рассматриваем астат, так как он встречается очень редко).

6-4.1. Физические свойства галогенов

В табл. 6-VI приведены некоторые свойства галогенов. В элементарном состоянии галогены образуют устойчивые двухатомные молекулы. Их устойчивость подтверждается тем фактом, что молекулы галогенов расщепляются на атомы только при очень высоких температурах. Известно, например, что хлор вблизи поверхности Солнца при температуре около 6000° С существует в атомарном состоянии. При более низких температурах атомы хлора соединяются, образуя молекулы:

$$2Cl\ (г) \longrightarrow Cl_2\ (г) \qquad (11)$$

Дальнейшего взаимодействия между молекулами хлора не наблюдается.

По-видимому, двухатомные молекулы галогенов уже обладают устойчивой электронной конфигурацией инертного газа. Как это

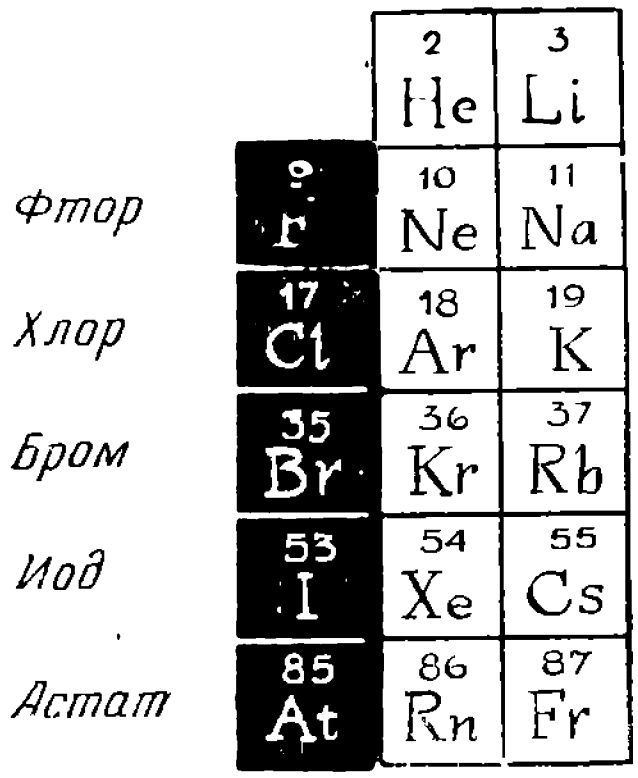


Рис. 6-8 Галогены.

Таблица 6-VI

Свойства галогенов

Свойство	Фтор	Хлор	Бром	Иод	Астат
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Атомный вес	19,0	35,5	79,9	127	
Молекулярная формула	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	
Температура кипения					
°K	85	238,9	331,8	457	
°C	—188	—34,1	58,8	184	
Температура плавления					
°K	55	172	265,7	387	
°C	—218	—101	—7,3	114	
Атомный объем в твердом состоянии, *см³/моль* атомов	14,6	18,7	23,5	25,7	

происходит? Как может один атом хлора удовлетворить свою потребность еще в одном электроне (т. е. как он приобретает устойчивую конфигурацию аргона) за счет соединения с таким же атомом хлора? На этот вопрос можно ответить, если предположить, что два атома, входящие в состав молекулы хлора, имеют *обобщенные* два электрона. Если два атома располагаются близко друг к другу и между ними находится обобщенная пара электронов, то каждый из атомов ведет себя так, как если бы он имел высокую устойчивость инертного газа. В результате из атомов хлора образуется устойчивая молекула Cl_2. Таким же образом можно объяснить образование двухатомных молекул других галогенов. Поскольку в каждой из этих молекул атомы связаны между собой *обобщенной парой электронов*, такая связь называется **ковалентной связью.**

Температура кипения и температура плавления. Мы уже сравнивали физические свойства галогенов и инертных газов. Сравнение приводит к предположению, что после образования двухатомных молекул способность атомов галогенов к взаимосвязыванию «исчерпывается». Остаточные силы притяжения, действующие между двумя такими двухатомными молекулами, отчасти обусловливают сжижение инертных газов. Действительно, температуры плавления галогенов возрастают с увеличением порядкового номера (вспомните, что для щелочных металлов наблюдается обратная зависимость), и в жидком состоянии они устойчивы лишь в узком интервале температур. Фтор и хлор при нормальных условиях представляют собой газы, бром — жидкость, иод — твердое вещество. Различия в физическом состоянии связаны с «нормальными условиями», которые не везде одинаковы. Так, на планете с «нормальной» температурой 25° K все галогены находились бы в твердом состоянии, в то время как неон представлял бы собой жидкость, гелий — газ, а аргон, криптон и ксенон — твердые вещества.

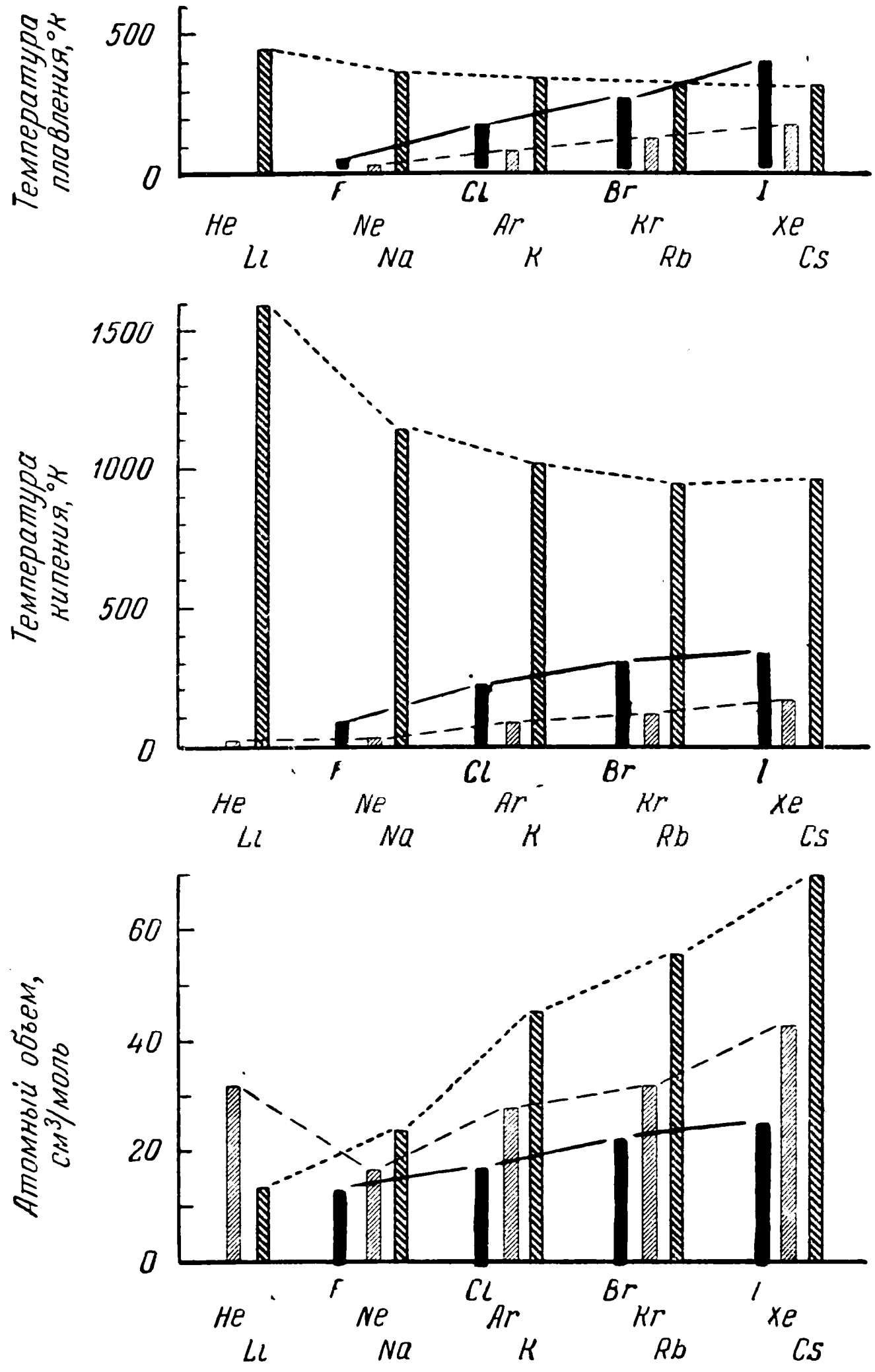


Рис. 6-9. Изменение физических свойств галогенов.

Атомные объемы. Продолжим рассмотрение свойств инертных газов и щелочных металлов. Сравним атомные объемы трех соседних элементов в твердом состоянии:

Фтор 14,6 $см^3$	Неон 20,2 $см^3$	Натрий 23,7 $см^3$
Хлор 18,7 $см^3$	Аргон 24,2 $см^3$	Калий 45,4 $см^3$
Бром 23,5 $см^3$	Криптон 41,9 $см^3$	Рубидий 55,8 $см^3$

Атомный объем увеличивается в ряду галоген — инертный газ — щелочной металл, как показано на рис. 6-9. На рис. 6-10 изображены в одном и том же масштабе модели, которые показывают относительные размеры атомов, определенные по атомным объемам с учетом характера упаковки ионов в ионных веществах.

6-4.2. Химия галогенов

Мы рассмотрели реакции щелочных металлов с хлором с целью выявления сходства щелочных металлов. Подобным же образом взаимодействие галогенов с одним из щелочных металлов, например натрием, сви-

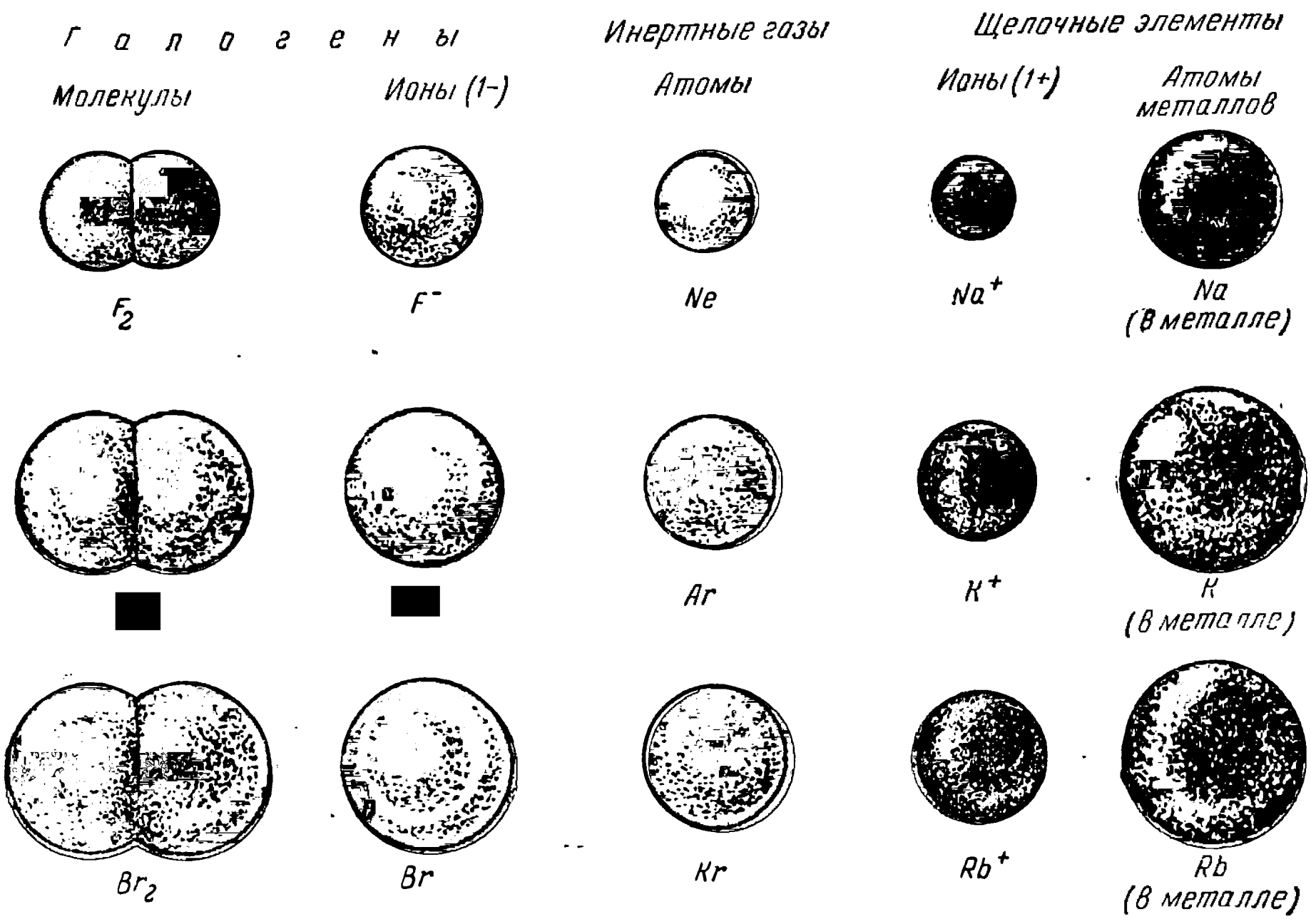


Рис. 6-10. Модели атомов галогенов, инертных газов и щелочных металлов

детельствует о том, что они имеют общие свойства. Между галогенами и металлическим натрием происходят следующие реакции:

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ F_2\ (г) \longrightarrow NaF\ (тв) + Тепло \quad (12)$$

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow NaCl\ (тв) + Тепло \quad (13)$$

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ Br_2\ (г) \longrightarrow NaBr\ (тв) + Тепло \quad (14)$$

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ I_2\ (г) \longrightarrow NaI\ (тв) + Тепло \quad (15)$$

Все эти реакции протекают очень легко и приводят к образованию ионных твердых веществ с общей формулой NaX. Кристаллическая решетка каждого из этих веществ состоит из положительно заряженных атомов натрия и отрицательно заряженных атомов галогена. Отрицательные ионы F^-, Cl^-, Br^- и I^- называются **галоген-ионами.** Устойчивость этих ионов можно связать с устойчивостью электронной конфигурации соответствующего инертного газа.

Галогены взаимодействуют также с водородом с образованием галогеноводородов:

$$H_2\ (г) + F_2\ (г) \longrightarrow 2HF\ (г)$$
Фтористый водород (16)

$$H_2\ (г) + Cl_2\ (г) \longrightarrow 2HCl\ (г)$$
Хлористый водород (17)

$$H_2\ (г) + Br_2\ (г) \longrightarrow 2HBr\ (г)$$
Бромистый водород (18)

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) \longrightarrow 2HI\ (г)$$
Иодистый водород (19)

Ни одна из этих реакций не протекает легко при комнатной температуре. Это происходит потому, что сначала должны разорваться связи, удерживающие атомы в молекулах водорода и галогена, а затем образуются новые связи между атомами водорода и атомами галогена. Разрыву связей способствует высокая температура, и начавшись эти реакции протекают быстро, а иногда даже со взрывом.

6-4.3. Химия галоген-ионов

Большинство элементов образует устойчивые галогениды. Так, кальций образует соединения CaF_2, $CaCl_2$, $CaBr_2$ и CaI_2 — все ионного строения. В кристаллах этих соединений ион кальция несет заряд 2+, а галоген-ионы — заряд 1—. Галогениды кальция имеют эмпирическую формулу CaX_2.

Галогениды (галоидные соли) щелочных металлов — относительно инертные соединения. Они хорошо растворяются в воде и очень плохо — в спирте.

Мы уже знаем, что хлористое серебро имеет малую растворимость в воде. Так же растворяются бромистое серебро и иодистое серебро. На малой растворимости этих соединений основано определение хлор-, бром-

и иод-ионов, присутствующих в водных растворах. Если к раствору, содержащему иод-ионы I^-, прилить раствор азотнокислого (нитрата) серебра, содержащий ионы серебра Ag^+ и нитрат-ионы NO_3^-, то образуется желтый осадок иодистого серебра:

$$Ag^+ \text{ (водн)} + I^- \text{ (водн)} \longrightarrow \underset{\text{Желтый осадок}}{AgI} \qquad (20)$$

В присутствии бром- или хлор-ионов протекают следующие реакции:

$$Ag^+ \text{ (водн)} + Br^- \text{ (водн)} \longrightarrow \underset{\text{Светло-желтый осадок}}{AgBr} \qquad (21)$$

$$Ag^+ \text{ (водн)} + Cl^- \text{ (водн)} \longrightarrow \underset{\text{Белый осадок}}{AgCl} \qquad (22)$$

Фтористое серебро растворяется в воде. Поэтому при добавлении ионов Ag^+ к раствору фтор-ионов осадок фтористого серебра не образуется.

Почти все галогеноводороды при комнатной температуре существуют в газообразном состоянии. Исключение составляет фтористый водород, который переходит в жидкое состояние при 19,9° С и давлении 1 *атм*. Наиболее важна химия водных растворов галогеноводородов. Все галогеноводороды растворяются в воде с образованием водных растворов, проводящих электрический ток, что свидетельствует о присутствии в растворе ионов. Реакции можно записать следующим образом:

$$HF \text{ (г)} + H_2O \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + F^- \text{ (водн)} \qquad (23)$$

$$HCl \text{ (г)} + H_2O \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + Cl^- \text{ (водн)} \qquad (24)$$

$$HBr \text{ (г)} + H_2O \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + Br^- \text{ (водн)} \qquad (25)$$

$$HI \text{ (г)} + H_2O \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + I^- \text{ (водн)} \qquad (26)$$

Эти растворы, имеющие сходные свойства, называются растворами кислот. Во всех растворах присутствуют ионы H^+, которые и придают особый характер водным растворам кислот. Растворы кислот рассматриваются в главе 11.

6-5. ВОДОРОД

Возможно, вас удивит, почему водород не включен в группу галогенов. Ведь в конечном счете у него лишь на один электрон меньше, чем у ближайшего к нему инертного газа гелия. С другой стороны, атом водорода имеет всего один электрон, чем в известном смысле он напоминает щелочные металлы. Удаление одного электрона от атома щелочного металла ведет к образованию чрезвычайно устойчивой электронной конфигурации — конфигурации инертного газа. При удалении электрона атом водорода вообще *лишается* электронов, что исключает возможность образования устойчивого иона. Мы рассмотрим, как эти особенности проявляются в химии водорода, который имеет некоторое сходство с галогенами и щелочными металлами.

6-5.1. Физические свойства

Водород при нормальных условиях представляет собой двухатомный газ. Его температура плавления равна 15,9° К, а температура кипения при нормальных условиях 20,4° К. При более низкой температуре, чем водород, кипит только гелий. Некоторые физические свойства водорода приведены в табл. 6-VII.

Таблица 6-VII

Свойства водорода

Порядковый номер	1
Атомный вес	1,008
Молекулярная формула	H_2
Температура кипения	
°К	20,4
°С	—252,8
Температура плавления	
°К	14,0
°С	—259,2
Атомный объем в твердом состоянии, *см³/моль* атомов	13,1

Мы видим, что по физическим свойствам водород напоминает галогены. Водород, подобно галогенам,— двухатомный газ, а не металл, чем он и отличается от щелочных металлов. Он имеет очень низкую температуру плавления и узкий интервал температур, в котором устойчив в жидком состоянии. Однако, поскольку взаимосвязь между элементами одной группы основывается на всех их свойствах, прежде чем охарактеризовать этот единственный в своем роде элемент, необходимо изучить все его реакции.

6-5.2. Некоторые химические свойства водорода

Одна из наиболее характерных реакций как щелочных металлов, так и галогенов — это их реакция друг с другом. В качестве такого примера мы подробно рассматривали реакцию между натрием и хлором с образованием хлористого натрия. Хлористый натрий — твердое ионное вещество, которое при растворении в воде образует положительно заряженные ионы Na^+ и отрицательно заряженные ионы Cl^-:

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow NaCl\ (тв) \qquad (27)$$

$$NaCl\ (тв) + H_2O \longrightarrow Na^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (28)$$

Может ли водород реагировать, как натрий или хлор в реакции (27)? Эксперименты показывают, что водород может вступать в реакцию и с натрием, и с хлором:

$$Na\ (тв) + {}^1/_2\ H_2\ (г) \longrightarrow NaH\ (тв) \qquad (29)$$

$${}^1/_2\ H_2\ (г) + {}^1/_2\ Cl_2\ (г) \longrightarrow HCl\ (г) \qquad (30)$$

$$HCl\ (г) + H_2O \longrightarrow H^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (31)$$

Гидрид натрия, образующийся по реакции (29),— кристаллическое соединение, по физическим свойствам напоминающее хлористый натрий. Однако химические свойства этих соединений совсем разные. Натрий легко сгорает в хлоре, тогда как с водородом он реагирует лишь при температуре около 300° С. Хлористый натрий — устойчивое вещество, образующее при растворении в воде ионы Na^+ и Cl^-. Гидриды щелочных металлов горят на воздухе, а некоторые из них воспламеняются самопроизвольно. Гидриды щелочных металлов энергично взаимодействуют с водой с выделением водорода:

$$NaH\ (тв) + H_2O \longrightarrow H_2\ (г) + Na^+\ (водн) + OH^-\ (водн) \qquad (32)$$

Таким образом, в реакции (29) водород реагирует с металлическим натрием, подобно галогену [как в реакции (27)], но продукт реакции — гидрид натрия — сильно отличается по своим химическим свойствам от хлористого натрия.

Реакция (30) показывает, что водород реагирует так же, как щелочной металл. Хотя продукт реакции — хлористый водород — не является твердым веществом с ионными связями, при растворении в воде он образует гидратированные ионы. Образование гидратированных ионов H^+ и Cl^- совершенно аналогично образованию гидратированных ионов Na^+ и Cl^- при растворении в воде хлористого натрия. Способность водорода образовывать в воде положительно заряженные ионы H^+ (существование в растворе отрицательно заряженных ионов H^- не доказано) является одним из наиболее резких различий между водородом и галогенами.

По совокупности всех химических свойств водород следует рассматривать отдельно как самостоятельную химическую группу. Водород по некоторым важным свойствам сходен с галогенами — как мы знаем, он является устойчивым двухатомным газом, но по химическим свойствам он ближе к щелочным металлам. Поэтому водород обычно располагают в левой части периодической таблицы, как и щелочные металлы, но отдельно от них, чтобы подчеркнуть его особые свойства.

6-6. ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА

Свойства элементов, которые мы подробно рассмотрели в этой главе, в основном обусловлены особой устойчивостью электронных конфигураций инертных газов. Можно ожидать, что с этим мы столкнемся также при изучении свойств элементов, расположенных в других частях периоди-

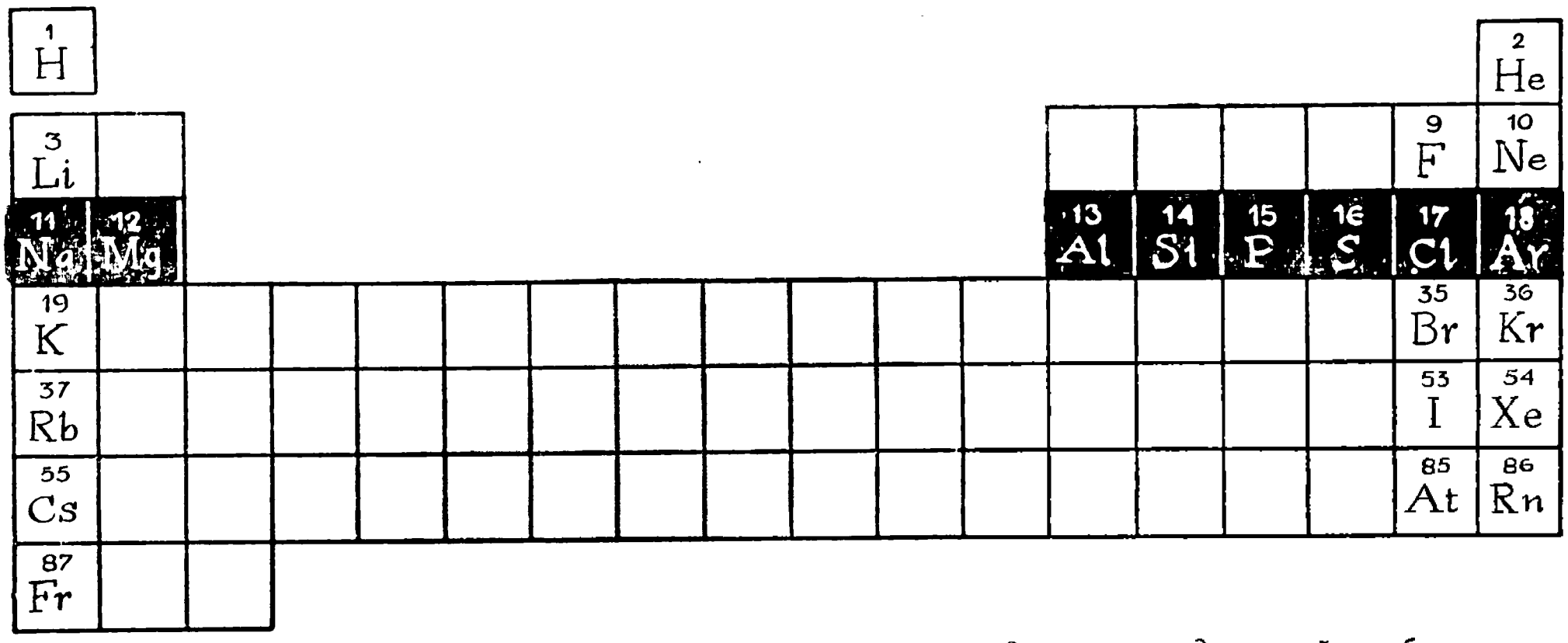


Рис. 6-11. Расположение элементов третьего периода в периодической таблице

ческой таблицы. Посмотрим, как изменяются свойства элементов при последовательном переходе вдоль горизонтального периода периодической таблицы. Рассмотрим третий период, в который входят *натрий*, магний, алюминий, кремний, фосфор, сера, хлор и аргон.

6-6.1. Физические свойства элементов третьего периода

В табл. 6-VIII приведены некоторые свойства рассматриваемых элементов. Три первых элемента — натрий, магний и алюминий — являются

Таблица 6-VIII

Свойства элементов третьего периода периодической таблицы

Свойство	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Порядковый номер	11	12	13	14	15	16	17	18
Атомный вес	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9
Молекулярная формула	Металл	Металл	Металл	Кристаллический	P_4	S_8	Cl_2	Ar
Температура кипения								
°K	1162	1393	2600	2628	553	718	238,9	87
°C	889	1120	2327	2355	280	445	—34,1	—186
Температура плавления								
°K	371	923	933	1683	317,2	392	172	84
°C	98	650	660	1410	44,2	119	—101	—189
Атомный объем в твердом состоянии, *см³/моль* атомов	23,7	14,0	9,99	12,1	16,9	15,6	18,7	24,2

металлами. Они имеют высокие температуры плавления и температуры кипения, которые повышаются при переходе от элемента к элементу. Эта тенденция отражает упрочнение связей в кристалле. Одновременно с повышением температур плавления и температур кипения наблюдается уменьшение атомного объема.

Четвертый элемент — кремний — твердое вещество, в котором каждый атом кремния связан с четырьмя соседними атомами кремния, расположенными на одинаковом расстоянии друг от друга (в вершинах правильного тетраэдра). Такое расположение атомов приводит к образованию трехмерной структуры; эти твердые соединения называются **сетчатыми.** Твердое вещество с такой структурой характеризуется высокой температурой плавления и высокой температурой кипения.

Остальные четыре элемента образуют молекулярные твердые вещества Атомы белого фосфора, серы и хлора прочно связаны в небольшие молекулы (они имеют формулы P_4, S_8 и Cl_2), но притяжение между молекулами незначительно. Разумеется, изменение свойств у этих элементов не носит простого характера, так как их молекулы построены весьма различно

6-6.2. Соединения элементов третьего периода

Для того чтобы лучше изучить изменение химических свойств элементов, расположенных в горизонтальном ряду, рассмотрим три типа соединений: гидриды, хлориды и окислы.

Гидриды. Гидриды — это соединения элементов с водородом. Горячий, расплавленный металлический натрий реагирует с газообразным водородом, образуя твердый, солеобразный гидрид с эмпирической формулой NaH. Предполагают, что в твердом гидриде натрия присутствуют ионы Na^+ и H^-. Ион H^- существует в твердом гидриде или в расплаве, но не может существовать в водном растворе. Магний образует аналогичный солеобразный гидрид, имеющий эмпирическую формулу MgH_2. Нейтральный атом магния отдает два электрона, превращаясь в положительно заряженный ион Mg^{2+} (с устойчивой электронной конфигурацией инертного газа).

Алюминий образует гидрид молекулярного, а не солеобразного характера. Однако его эмпирическая формула AlH_3. Остальные элементы образуют гидриды, которые представляют собой молекулярные газообразные соединения. Они имеют формулы SiH_4, PH_3, H_2S и HCl соответственно. Эти формулы и число атомов водорода на атом элемента в молекуле гидрида H/M приведены в табл. 6-IX. Мы видим закономерность в соотношениях взаимодействующих атомов. Элементы натрий и магний (и до некоторой степени алюминий) приобретают электронную конфигурацию неона, отдавая электроны атомам водорода — по одному электрону каждому атому водорода. Следует отметить, что при этом каждый атом водорода приобретает электронную конфигурацию гелия. Начиная с кремния, образование мо-

Таблица 6-IX

Формулы соединений элементов третьего периода периодической таблицы

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Гидриды								
Формула	NaH	MgH_2	AlH_3	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	—
H/M	1	2	3	4	3	2	1	0
Хлориды Формула	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5, PCl_3	S_2Cl_2	Cl_2	—
Cl/M	1	2	3	4	5, 3	1	1	0
Окислы Формула	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7, Cl_2O	—
2 (O/M)	1	2	3	4	5	6	7, 1	0

лекулярных соединений указывает на то, что элементы принимают электронную конфигурацию последующего инертного газа (аргона) путем образования обобщенных электронных пар с атомами водорода. В этих соединениях связь с атомами водорода напоминает скорее ковалентную связь в молекуле Cl_2, чем ионную связь в молекуле хлористого натрия. Однако независимо от природы химической связи реакционная способность каждого элемента зависит от склонности атома к приобретению электронной конфигурации предшествующего или последующего инертного газа.

Хлориды и окислы. Такую же зависимость реакционной способности от строения мы можем обнаружить при рассмотрении хлоридов и окислов. Мы снова находим, что химическую связь можно объяснить отдачей электронов или образованием обобщенной пары электронов, в результате чего приобретается устойчивая конфигурация инертного газа. Единственной аномалией является способность серы к образованию соединения S_2Cl_2. Однако аномалия эта чисто внешняя, так как структура этого соединения показывает, что валентность серы в нем равна 2. Структура хлористой серы приведена на рис. 6-12. Атомы в этой молекуле расположены таким образом, что каждый атом серы обладает одной обобщенной парой электронов совместно с атомом хлора, а другой — совместно со вторым атомом серы, благодаря чему достигается электронная конфигурация аргона.

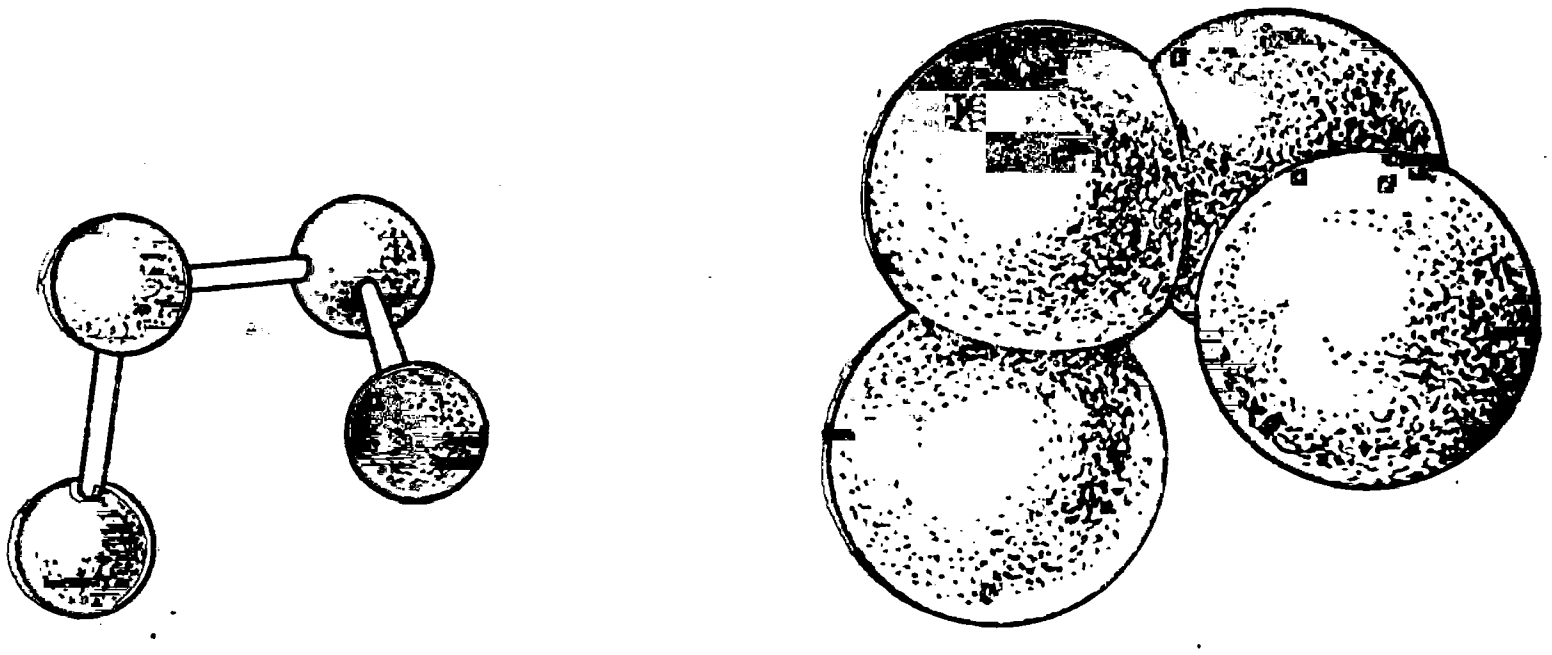


Рис. 6-12. Строение молекулы S_2Cl_2.

Выводы. Изменение типа строения молекул (молекулярных формул) при переходе от щелочного металла к инертному газу, наблюдаемое у элементов третьего периода, показывает важность электронной конфигурации инертного газа. Ценность этих закономерностей вполне очевидна. По положению двух атомов в периодической таблице элементов можно предсказывать наиболее вероятные молекулярные формулы. В главах 16 и 17 мы увидим, что по молекулярной формуле часто можно предсказать свойства вещества. Таким образом, мы будем пользоваться периодической таблицей постоянно на протяжении всего курса для установления взаимосвязи и предсказания свойств веществ.

6-7. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ

Мы уже установили исключительно большое значение периодического закона для химии. При расположении элементов в определенном порядке (см. периодическую таблицу элементов в начале книги) значительно облегчается понимание многообразия химических соединений и реакций, встречающихся в природе. Элементы, сгруппированные по вертикали, имеют очень близкое сходство. Можно сделать важные выводы о химических свойствах элементов и о соединениях, которые они образуют. Кроме того, формулы этих соединений и характер связей, удерживающих в них атомы, можно объяснить исходя из особой устойчивости инертных газов.

Периодичность изменения химических свойств была обнаружена примерно сто лет назад. Немецкий химик Дёберейнер еще в 1828 г. заметил сходство между некоторыми элементами (хлором, бромом и иодом, литием, натрием и калием и т. д.) и объединил их в «триады» (вспомните обобщение «цилиндрические предметы горят»).

Английский химик Ньюлендс в 1864 г. предложил «закон октав», согласно которому элементы объединялись по группам, причем восьмые

элементы в этих группах (указанные в табл. 6-IX) имели одинаковые свойства. Этот закон в те годы не получил признания. Одновременно немецкий химик и физик Лотар-Мейер предложил периодическую таблицу, сходную с таблицей Ньюлендса. Независимо от них в том же году (пришло время сделать новое обобщение: «деревянные предметы горят») Д. И. Менделеев создал периодическую таблицу элементов в более совершенной форме. Он даже предсказал существование и свойства элементов, которые в то время еще не были известны. Последующее открытие этих элементов и подтверждение предсказанных Д. И. Менделеевым закономерностей упрочило положение периодического закона. Этот закон и теперь, спустя сто лет, остается самым важным, единственным в своем роде обобщающим законом химии. Он позволяет нам разобраться в огромном многообразии явлений, с которыми мы встречаемся в природе.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В каком из следующих процессов поглощается энергия:
   а) Удаление электрона от электрона.
   б) Удаление электрона от протона.
   в) Удаление протона от протона.
   г) Отдача электрона нейтральным атомом.
2. Какое из следующих утверждений ошибочно? Атомы кислорода отличаются от атомов всех других элементов следующим:
   а) Ядра атомов кислорода по числу протонов отличаются от ядер всех других элементов.
   б) Атомы кислорода имеют более высокое отношение числа нейтронов к числу протонов, чем атомы всех других элементов.
   в) Нейтральные атомы кислорода по числу электронов отличаются от нейтральных атомов всех других элементов.
   г) Атомы кислорода по своему химическому поведению отличаются от атомов всех других элементов.
3. Объясните, почему для каждого элемента на отрыв электрона от нейтрального атома затрачивается меньше энергии, чем на отрыв электрона от образовавшегося иона.
4. Назовите элементарные частицы, входящие в состав нейтрального атома лития. Заряд ядра лития втрое больше, чем заряд ядра водорода, а его масса больше в 7 раз.
5. Ядро атома алюминия имеет диаметр порядка $2 \cdot 10^{-13}$ *см*. Средний диаметр атома равен $3 \cdot 10^{-8}$ *см*. Вычислите отношение диаметров.
6. Предположим, что атом меди имеет форму шара диаметром $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ *см*. Во сколько раз диаметр сферической модели атома меди, равный 5,2 *см*, больше диаметра атома меди?
7. Представим себе атом в виде улья с пчелами. Тогда улей можно принять за ядро, а пчел, летающих вокруг него, — за электроны.

а) Определите средний радиус полета пчел при радиусе улья 25 *см*, соблюдая соотношение размеров атома. Ответ выразите в километрах.
б) Где будет больше всего пчел в любой момент времени?
в) Опишите качественно распределение пчел вокруг улья как функцию направления и расстояния.

8. Гелий встречается в природе в виде двух изотопов. Большинство атомов имеет массовое число 4 и лишь незначительное количество атомов — массовое число 3. Укажите для каждого изотопа:
а) Порядковый номер
б) Число протонов.
в) Число нейтронов
г) Массовое число.
д) Заряд ядра.

9. Заполните следующую таблицу:

Элемент	Порядковый номер	Число частиц на атом			Массовое число
		протоны	электроны	нейтроны	
Алюминий (Al)	13				27
Бериллий (Be)		4			9
Висмут (Bi)	83				209
Кальций (Ca)			20	20	
Углерод (C)		6		6	
Фтор (F)			9		19
Фосфор (P)	15			16	
Иод (I)			53		127

10. Чем отличаются изотопы одного элемента друг от друга? Что между ними общего?
11. Каков вес 0,754 моля атомов Cl^{35}? Каков вес 0,246 моля атомов Cl^{37}? Определите вес 1 моля «средних» атомов в смеси атомов Cl^{35} и Cl^{37}. Чему равен атомный вес встречающейся в природе смеси этих двух изотопов хлора?
12. Как изменяются температуры плавления и температуры кипения инертных газов в зависимости от притяжения между атомами?
13. Почему аргон применяют для заполнения электрических ламп?
14. Вычислите отношение числа электронов в нейтральном атоме ксенона к числу электронов в атоме неона. Сравните полученное отношение с отношением атомных объемов этих двух элементов. На основании этих двух отношений обсудите эффект отталкивания между электронами и эффект притяжения между ядром и электроном в атоме.

15. Молярные теплоты испарения инертных газов (в *ккал/моль*) равны: He 0,020; Ne 0,405; Ar 1,59; Kr 2,16; Xe 3,02; Rn 3,92. Используя данные табл. 6-III (стр. 136), постройте график зависимости температуры кипения (вертикальная ось) от теплоты испарения (горизонтальная ось). Сделайте вывод на основании кривой, проходящей вблизи нанесенных на график точек. Напишите уравнение прямой, проходящей через начало координат (т. е. через нуль), и точку, соответствующую радону.
16. Литий образует следующие соединения: окись лития Li_2O, гидроокись лития LiOH, сульфид лилия Li_2S. Назовите и напишите формулы соответствующих соединений натрия и калия.
17. Щелочной элемент образует ионы, имеющие электронную конфигурацию предшествующего инертного газа. Чем эти ионы отличаются от соответствующего инертного газа? Что между ними общего?
18. Для удаления электрона от нейтрального атома натрия, находящегося в парообразном состоянии, требуется меньшее количество энергии, чем в случае нейтрального атома неона.

$$Na\ (г) + 118{,}4\ ккал \longrightarrow Na\ (г) + e$$

$$Ne\ (г) + 497{,}0\ ккал \longrightarrow Ne^{+}\ (г) + e$$

Объясните, как это согласуется с предположением, что электронные конфигурации инертных газов очень устойчивы.

19. Рассмотрим VII группу периодической таблицы, в которую входят галогены. Сколько электронов должен приобрести каждый атом галогена, чтобы образовалась электронная конфигурация, аналогичная электронной конфигурации соседнего инертного газа? Какое свойство придает такая конфигурация каждому иону?
20. Как изменяются физические свойства галогенов по сравнению с физическими свойствами инертных газов? Сравните температуры кипения, температуры плавления и атомные объемы.
21. Пользуясь вашим знанием периодической таблицы, заполните соответствующую колонку табл. 6-VII (стр. 150) для астата. Перечислите химические реакции, в которых может участвовать астат.
22. Хлор обычно применяют для дезинфекции воды в плавательных бассейнах. Растворяясь в воде, хлор реагирует с образованием хлорноватистой кислоты:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^{+} + Cl^{-}$$

Что происходит при растворении в воде брома? Напишите соответствующее уравнение реакции.

23. Металлический цинк растворяется в растворе хлора в воде согласно уравнению

$$Zn\ (тв) + Cl_2\ (водн) \longrightarrow Zn^{2+}\ (водн) + Cl^{-}\ (водн)$$

Цинк не растворяется в растворе газообразного водорода в воде, но *растворяется* в водном растворе хлористого водорода:

$$Zn(тв) + 2H^+(водн) + 2Cl^-(водн) \longrightarrow Zn^{2+}(водн) + H_2(г) + 2Cl^-(водн)$$

Металлический цинк должен отдавать электроны, чтобы образовались ионы Zn^{2+}. Объясните, почему из этих реакций можно сделать вывод, что газообразный водород по химическим свойствам отличается от галогенов.

24. Напишите молекулярные формулы гидридов элементов второго ряда — Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. Укажите для каждого соединения соотношение атомов водорода и элемента.

25. Какие изменения происходят в электронных конфигурациях атомов (приобретение или отдача электронов) при достижении ими электронной конфигурации инертного газа при указанных реакциях?

а) $2Rb + Br_2 \longrightarrow 2RbBr$
б) $2Cs + I_2 \longrightarrow 2CsI$
в) $Mg + S \longrightarrow MgS$
г) $2Ba + O_2 \longrightarrow 2BaO$

26. Какая из приведенных формул не подходит для вещества в обычных лабораторных условиях?

а) H_2S (г)
б) $CaCl_2$ (тв)
в) He (г)
г) NaNe (тв)
д) Al_2O_3 (тв)

27. Металлический магний горит на воздухе с яркой вспышкой, образуя клубы белого дыма. Напишите уравнение реакции. Какой состав имеет образующийся дым?

28. На основании формул окиси магния MgO и хлористого магния $MgCl_2$ и периодической таблицы укажите, сколько электронов имеют ионы магния. Сколько электронов имеют приведенные ниже ионы и атомы: атомы неона Ne, ионы натрия Na^+, ионы фтора F^-, ионы кислорода O^{2-}, и ионы кальция Ca^{2+}?

29. Металлический натрий реагирует с водой, образуя ионы натрия Na^+, гидроксильные ионы OH^- и газообразный водород H_2 согласно уравнению реакции

$$2Na\ (тв) + 2H_2O \longrightarrow 2Na^+(водн) + 2OH^-(водн) + H_2\ (г)$$

Предполагая, что металлический кальций реагирует с водой аналогичным образом, напишите уравнение реакции между кальцием и водой. Помните, что кальций находится во второй колонке периодической таблицы, а натрий — в первой.

30. Пользуясь табл. 6-IX (стр. 154) и периодической таблицей, напишите формулы следующих соединений:
    а) Гидрид бария, элемент 56
    б) Хлорид германия, элемент 32.
    в) Окись индия, элемент 49.
    г) Окись цезия, элемент 55.
    д) Фторид олова, элемент 50.

31 Все изотопы элемента с порядковым номером 87 радиоактивны, поэтому он не встречается в природе. Однако еще до его получения в результате ядерной реакции химики были уверены, что знают химические свойства этого элемента. Объясните, на чем была основана эта уверенность. Что бы вы могли сказать о свойствах этого элемента?

ГЛАВА 7

Энергетические эффекты химических реакций

Хотя обычная химическая реакция... может показаться на первый взгляд весьма далекой от работы машины, в обоих случаях применимы одни и те же основные принципы сохранения работы и энергии.

Ф. Т. Уолл, 1958 г.

Химические реакции — сердце химии. И нет более важного аспекта химических реакций, чем энергетические эффекты, которыми они сопровождаются. Какое количество энергии затрачивается при химической реакции? Как мы можем определить эту энергию? Откуда берется энергия? В этой главе мы будем изучать все эти вопросы.

7-1. ТЕПЛО И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Водяной пар, пропускаемый над углем (уголь состоит главным образом из углерода) при 600° С, реагирует с образованием окиси углерода и водорода:

$$H_2O\ (г) + C\ (тв) \longrightarrow CO\ (г) + H_2\ (г) \qquad (1)$$

Эта реакция весьма важна, так как образующаяся смесь газов, известная под названием «водяной газ»,— очень хорошее промышленное топливо. При промышленном получении водяного газа необходимо следить за поглощаемым во время реакции теплом. Для поддержания реакции периодически приходится прекращать подачу водяного пара и подогревать уголь. Чтобы облегчить обслуживание процесса, необходимо определить количество тепла, поглощаемого системой, и ввести это значение в уравнение химической реакции. Измерения показывают, что на каждый моль реагирующего углерода *поглощается* 31,4 *ккал* тепла. Поскольку тепло расходу-

ется в ходе реакции, уравнение (1) можно переписать, введя тепло в левую часть уравнения:

$$H_2O\ (г) + C\ (тв) + 31{,}4\ ккал \longrightarrow CO\ (г) + H_2(г) \qquad (1а)$$

Инженера-механика, конструирующего котел, работающий на водяном газе, интересует прежде всего процесс горения газа. Этот процесс горения состоит из двух реакций:

$$CO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) \qquad (2)$$
$$H_2\ (г) + {}^1/_2 O_2\ (г) \longrightarrow H_2O\ (г) \qquad (3)$$

В результате этих реакций выделяется тепло, и инженеру-механику нужно знать, в каком количестве. Чтобы помочь ему, нам вновь придется измерить эти количества тепла и ввести их в уравнения (2) и (3). Поскольку тепло *выделяется*, указываем его в правой части уравнений. Эксперименты показывают следующее:

$$CO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) + 67{,}6\ ккал \qquad (2а)$$
$$H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow H_2O(г) + 57{,}8\ ккал \qquad (3а)$$

Итак, исходным сырьем для получения водяного газа являются уголь и водяной пар. Водяной газ при использовании в качестве топлива сгорает с образованием двуокиси углерода и воды. В результате сложения реакций (1), (2) и (3) получаем общее уравнение реакции:

$$H_2O\ (г) + C\ (тв) \longrightarrow CO\ (г) + H_2\ (г) \qquad (1)$$
$$CO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) \qquad (2)$$
$$H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow H_2O\ (г) \qquad (3)$$

Суммарное уравнение: $C\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г)$ (4)

Возникает вопрос, почему бы в промышленных топках не сжигать непосредственно уголь, избегая при этом затрат на получение водяного газа. Но сколько тепла получит котел, если вместо водяного газа сжигать уголь? В лаборатории было определено, что при сгорании 1 моля угля выделяется 94,0 *ккал* тепла:

$$C\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) + 94{,}0\ ккал \qquad (4а)$$

Теперь химик может ответить на все вопросы. При непосредственном сжигании 1 моля угля выделяется 94,0 *ккал* тепла. Если такое же количество угля превратить в водяной газ, то при сжигании 1 моля водяного газа выделяется 67,6 + 57,8 = 125,4 *ккал* [реакции (2а) и (3а)]. Значит, водяной газ — более выгодное топливо, чем уголь.

Но тогда возникает другой вопрос: откуда берется дополнительное тепло? Это тепло, затрачиваемое при проведении реакции (1а). Ниже приводится тепловой баланс (см. табл. 7-I).

Таблица 7-I

Тепловые эффекты, наблюдаемые при получении и использовании водяного газа

	Расход	Приход
Реакция (1а). Количество поглощаемого тепла	31,4 *ккал*	—
Реакция (2а). Количество выделяющегося тепла	—	67,6 *ккал*
Реакция (3а). Количество выделяющегося тепла	—	57,8 *ккал*
Суммарная реакция: (1а) + (2а) + (3а) = (4а)	31,4 *ккал* поглощается	125,4 *ккал* выделяется
		125,4
		—31,4
Реакция (4а)		94,0
Количество выделяющегося тепла (экспериментальные данные)		94,0 *ккал*

7-1.1. Теплосодержание вещества

Только что разобранный пример показывает, что 31,4 *ккал*, затраченных при реакции (1а), оказались «скрытыми» в водяном газе. Кроме того, количество «скрытой» энергии всегда вполне определенно и зависит только от природы реагирующих веществ и продуктов реакции. Необходимо сообщить определенное количество энергии углю и водяному пару, чтобы получить определенное количество окиси углерода и водорода. Это тепло сохраняется в окиси углерода и водороде, как это видно из табл. 7-I. Можно сказать, что реакция (1а) увеличивает «теплосодержание» атомов реагирующих веществ посредством их перераспределения с образованием продуктов реакции. По-видимому, 1 моль каждого индивидуального вещества обладает определенным теплосодержанием, равно как и определенной массой. Это ***теплосодержание*** *является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании.* Тепловой эффект химической реакции равен разности между теплосодержанием продуктов реакции и теплосодержанием реагирующих веществ. Если теплосодержание реагирующих веществ больше, чем у продуктов реакции, то при реакции выделяется тепло. Если же теплосодержание продуктов реакции больше, чем у реагирующих веществ, то при реакции поглощается тепло.

То, что в каждом индивидуальном веществе заключено определенное количество энергии, служит объяснением тепловых эффектов химических реакций. Химики обозначают теплосодержание буквой *H*. Тепловой эффект реакции, представляющий собой *разность* теплосодержаний про-

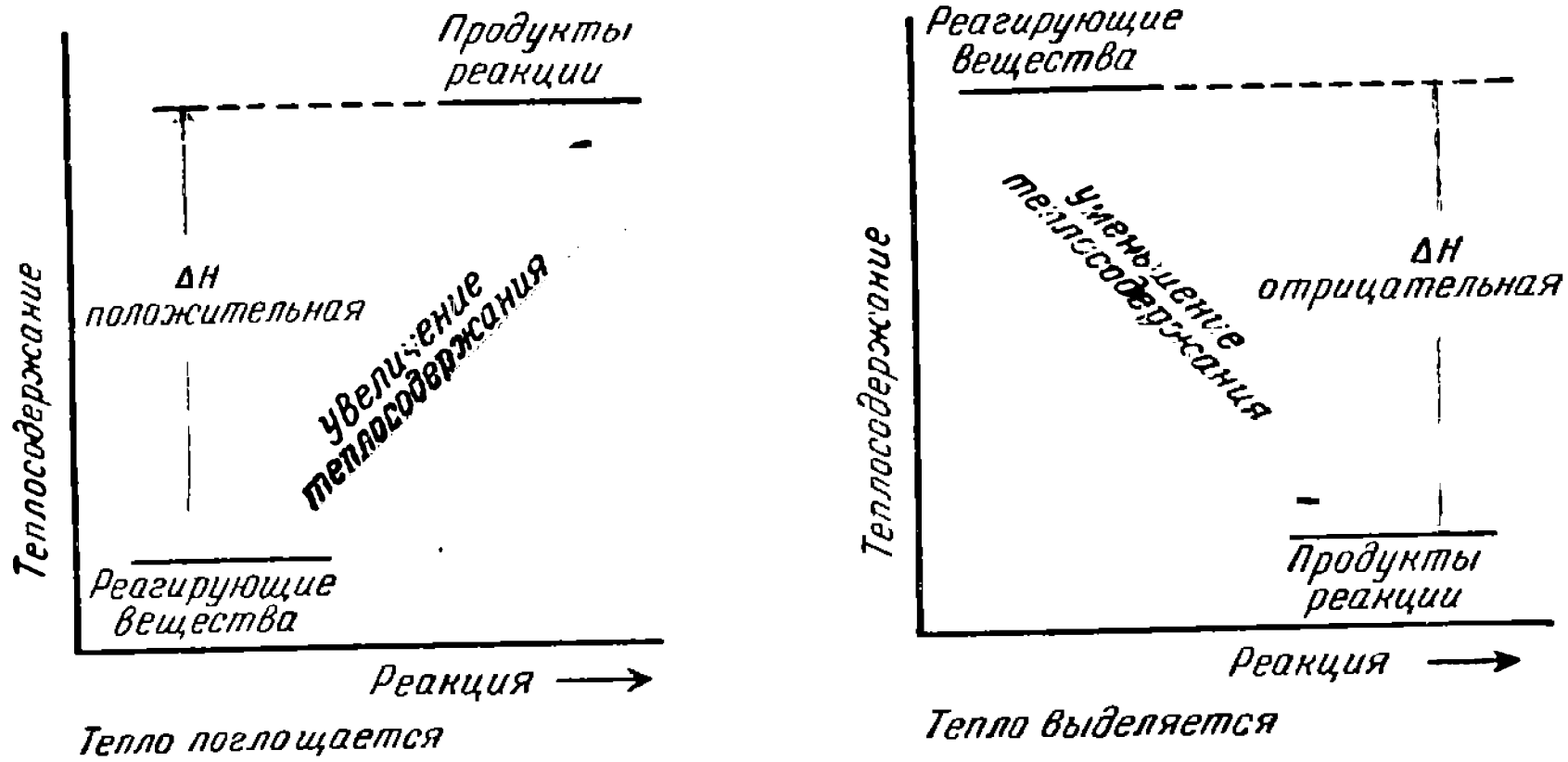


Рис. 7-1. Изменение теплосодержания в ходе реакции.

дуктов реакции и реагирующих веществ, записывают в виде ΔH [греческой буквой Δ (дельта) обозначается слово «разность»].

Мы можем видеть на примере, какой физической смысл имеет величина ΔH.

Рассмотрим реакцию (1):

$$H_2O(г) + C\ (тв) \longrightarrow CO\ (г) + H_2\ (г)$$

Теплосодержанием H обладает каждое вещество. Тогда разность теплосодержания ΔH для этой реакции определяется следующим образом:

$$\Delta H = \begin{pmatrix} \text{Теплосодержание} \\ \text{продуктов реакции} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Теплосодержание} \\ \text{реагирующих веществ} \end{pmatrix}$$

$$\Delta H = [H_{CO} + H_{H_2}] - [H_{H_2O} + H_C] = H_{CO} + H_{H_2} - H_{H_2O} - H_C$$

Поскольку реакция идет с поглощением тепла, образующиеся продукты реакции имеют более высокое теплосодержание, и величина ΔH будет положительной. Это можно записать следующим образом:

$$H_2O\ (г) + C\ (тв) \longrightarrow CO\ (г) + H_2\ (г) \qquad (1б)$$
$$\Delta H = +\ 31{,}4\ ккал$$

Реакция (1б) точно эквивалентна реакции (1а):

$$H_2O\ (г) + C\ (тв) + 31{,}4\ ккал \longrightarrow CO\ (г) + H_2\ (г) \qquad (1а)$$

Разность теплосодержаний для реакции (2)

$$\Delta H = \begin{pmatrix} \text{Теплосодержание} \\ \text{продуктов реакции} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Теплосодержание} \\ \text{реагирующих веществ} \end{pmatrix}$$

$$\Delta H = H_{CO_2} - [H_{CO} + H_{1/2O_2}] = H_{CO_2} - H_{CO} - H_{1/2O_2}$$

При этой реакции происходит выделение тепла. Следовательно, теплосодержание продуктов реакции ниже, чем теплосодержание реагирующих веществ. Поэтому величина ΔH будет отрицательной:

$$CO\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г)$$
$$\Delta H = -67{,}6\ ккал \qquad (2б)$$

или

$$CO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) + 67{,}6\ ккал \qquad (2а)$$

Мы видим, что знак ΔH изменяется. Он положителен, если теплосодержание повышается (за счет поглощения тепла), и отрицателен, если теплосодержание понижается (за счет выделения тепла). Это показано графически на рис. 7-1.

7-1.2. Аддитивность теплот реакций

Вернемся к тепловому балансу, который мы составили при обсуждении водяного газа, используемого в качестве топлива. Теплоты реакций можно записать следующим образом:

$$H_2O\ (г) + C\ (тв) \longrightarrow CO\ (г) + H_2\ (г)$$
$$\Delta H_1 = +31{,}4\ ккал \qquad (1б)$$
$$CO\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г)$$
$$\Delta H_2 = -67{,}6\ ккал \qquad (2б)$$
$$H_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \longrightarrow H_2O\ (г)$$
$$\Delta H_3 = -57{,}8\ ккал \qquad (3б)$$

Суммарное уравнение реакции имеет вид:

$$C\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г)$$
$$\Delta H_4 = -94{,}0\ ккал \qquad (4б)$$

Мы обнаруживаем, что не только реакция (4) равна сумме реакций (1б), (2б) и (3б), но и теплота этой реакции

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 31{,}4 + (-67{,}6) + (-57{,}8) = 31{,}4 - 67{,}6 - 57{,}8 = -94{,}0\ ккал$$

Мы видим, что *если реакцию можно представить в виде алгебраической суммы двух или нескольких последовательных реакций, то теплота реакции равна алгебраической сумме теплот этих реакций*. Это обобщение, применимое ко всем исследованным до сих пор реакциям, называется **законом аддитивности теплот реакций***.

7-1.3. Измерение теплот реакций

Измерение теплот реакций называется ***калориметрией***. Это название связано с единицей тепла — калорией. Тепло измеряют с помощью специальных приборов — калориметров. Существуют калориметры самых

* Это обобщение, впервые высказанное в 1840 г. Дж Г. Гессом на основании проведенных им измерений теплот реакций, обычно называют законом Гесса.

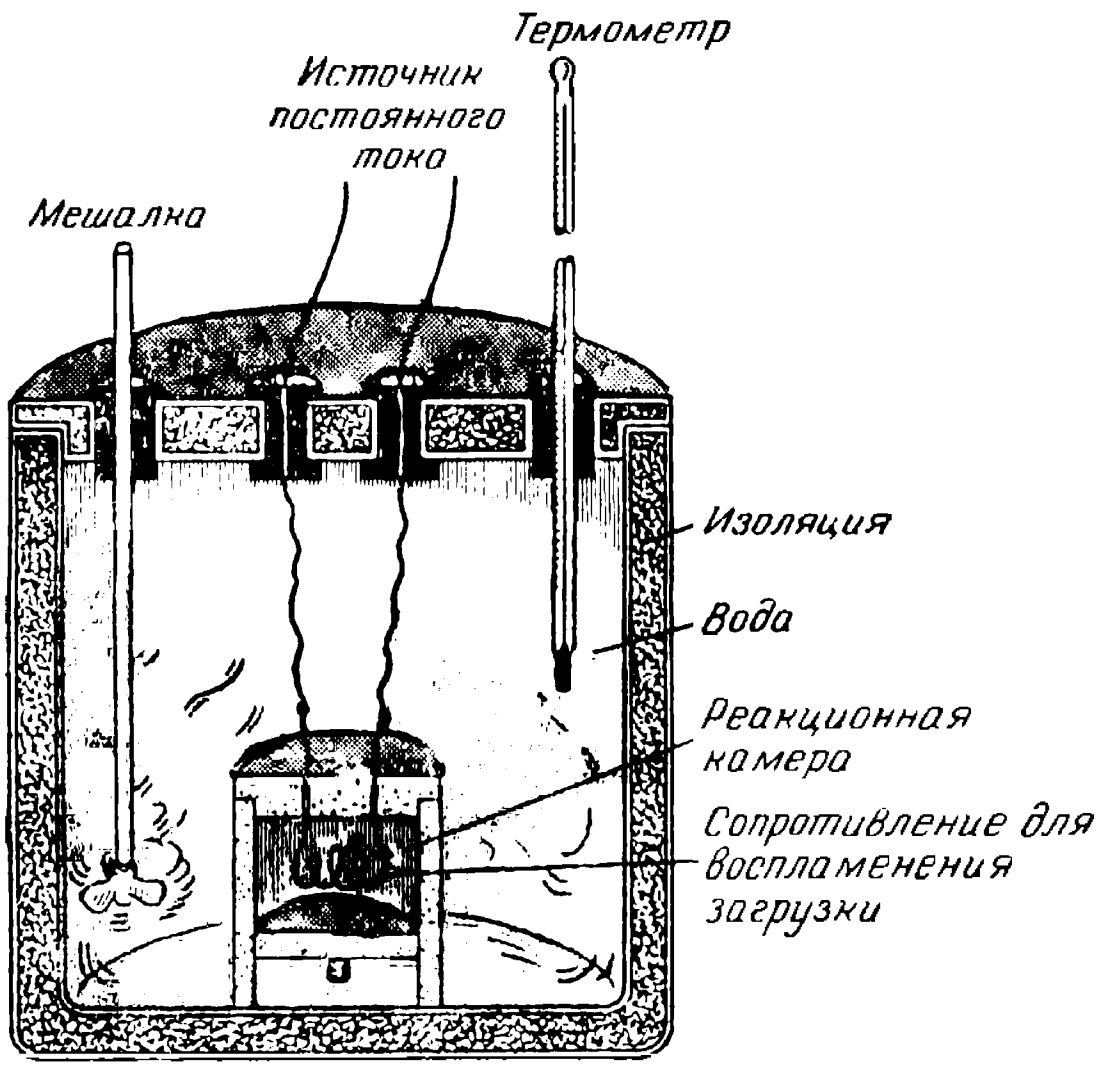


Рис. 7-2. Общая схема калориметра.

разнообразных конструкций. На рис. 7-2 показана общая схема калориметра, который можно применять для измерения количества тепла, выделяющегося при реакциях горения.

Калориметр представляет собой изолированный сосуд, содержащий известное количество воды. Взвешенное количество вещества, которое должно быть сожжено, и избыток кислорода вводят под давлением в реакционную камеру, находящуюся в сосуде. Реакционную смесь воспламеняют, пропуская ток через сопротивление, помещенное в реакционную камеру. За счет выделяющегося при реакции тепла температура окружающей воды повышается. Чтобы температура воды во всем объеме калориметра была равномерной, необходимо перемешивание. Зная изменение температуры воды и количество тепла, которое требуется для повышения температуры калориметра и его содержимого на 1° С, можно вычислить теплоту сгорания на 1 моль сжигаемого вещества. При использовании в калориметре большого объема воды изменение температуры будет невелико. При этом температура продуктов реакции поддерживается близкой к начальной температуре реагирующих веществ.

УПРАЖНЕНИЕ 7-1

Предположим, что реагирующие вещества помещают в калориметр при 25° С. В результате температура продуктов реакции и калориметра повышается до 35° С. К какой температуре относится конечное определение величины ΔH? Почему при проведении калориметрических измерений конечную температуру желательно поддерживать близкой к начальной температуре?

При реакции горения, подобной той, которая проводится в калориметре, показанном на рис. 7-2, *объем* системы поддерживается постоянным. При этом давление может изменяться, так как реакционная камера закры-

та. В лабораторных опытах давление поддерживают постоянным, соединяя реакционную камеру с окружающей атмосферой. При такой постановке опыта может происходить изменение объема. Между этими двумя способами измерения нет существенного различия. Различие возникает при затрате энергии, когда система расширяется против давления атмосферы. При постоянном объеме калориметра такого расширения не происходит; следовательно, при этом теплота реакции не изменяется. Опыты показывают, что это различие обычно мало. Однако *величина ΔH представляет тепловой эффект, сопровождающий химическую реакцию, проводимую при постоянном давлении*,— это условие обычно соблюдается при проведении реакции в открытом сосуде.

7-1.4. Предсказание теплоты реакции

Химики проводили измерение теплот большого числа реакций. Наряду с измеренными значениями можно предсказать теплоты многих реакций, пользуясь законом аддитивности теплот реакций. Следовательно, данные об известных теплотах реакций весьма полезны. В табл. 7-II приведены такие данные.

Таблица 7-II

Теплоты реакций между элементами при 25°С и 1 *атм*

Реакция	Название продукта реакции	Тепло реакции, *ккал/моль* продукта реакции
H_2 (г) + $^1/_2O_2$ (г) ⟶ H_2O (г)	Пары воды	—57,8
H_2 (г) + $^1/_2O_2$ (г) ⟶ H_2O (ж)	Вода	—68,3
S (тв) + O_2 (г) ⟶ SO_2 (г)	Двуокись серы	—71,0
H_2 (г) + S (тв) + $2O_2$ (г) ⟶ H_2SO_4 (ж)	Серная кислота	—194
$^1/_2$ N_2 (г) + $^1/_2O_2$ (г) ⟶ NO (г)	Окись азота	+21,6
$^1/_2$ N_2 (г) + O_2 (г) ⟶ NO_2 (г)	Двуокись азота	+8,1
$^1/_2$ N_2 (г) + $^3/_2H_2$ (г) ⟶ NH_3 (г)	Аммиак	—11,0
C (тв) + $^1/_2O_2$ (г) ⟶ CO (г)	Окись углерода	—26,4
C (тв) + O_2 (г) ⟶ CO_2 (г)	Двуокись углерода	—94,0
2C (тв) + $3H_2$ (г) ⟶ C_2H_6 (г)	Этан	—20,2
3C (тв) + $4H_2$ (г) ⟶ C_3H_8 (г)	Пропан	—24,8
$^1/_2$ H_2 (г) + $^1/_2I_2$ (г) ⟶ HI (г)	Иодистый водород	+6,2

Предположим, нас интересует теплота сгорания окиси азота NO:

$$NO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г) \quad \Delta H_5 \qquad (5)$$

Поскольку реакция (5) является комбинацией двух реакций, данные о которых приведены в табл. 7-II, мы можем предсказать величину ΔH_5. В таблице указаны следующие реакции:

$$^1/_2\ N_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow NO\ (г)$$
$$\Delta H_6 = +\ 21{,}6\ \textit{ккал/моль}\ NO \qquad (6)$$

$$^1/_2\ N_2\ (г) + O_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г)$$
$$\Delta H_7 = +\ 8{,}1\ \textit{ккал/моль}\ NO_2 \qquad (7)$$

Теперь напишем реакцию (5), используя для этого реакции (6) и (7). Поскольку NO в реакции (5) является реагирующим веществом, нам нужна реакция, обратная реакции (6). Теплоту этой обратной реакции мы получим, просто изменяя знак у величины ΔH_6. Если при образовании 1 моля NO поглощается 21,6 *ккал* тепла, то при разложении 1 моля NO по обратной реакции выделяется 21,6 *ккал*:

$$NO\ (г) \longrightarrow {}^1/_2\ N_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г)$$
$$\Delta H_8 = -\ 21{,}6\ \textit{ккал/моль}\ NO \qquad (8)$$

Теперь, сложив реакции (7) и (8), получим реакцию (5):

$$NO\ (г) \longrightarrow {}^1/_2\ N_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г)$$
$$\Delta H_8 = -21{,}6\ \textit{ккал/моль}\ NO$$

$$^1/_2\ N_2\ (г) + O_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г)$$
$$\Delta H_7 = +8{,}1\ \textit{ккал/моль}\ NO_2$$

Суммарное уравнение реакции

$$NO\ (г) + O_2\ (г) + {}^1/_2\ N_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) + {}^1/_2\ N_2\ (г)$$
$$\Delta H_5 = -\ 21{,}6 + 8{,}1 = -\ 13{,}5\ \textit{ккал/моль}\ NO$$

или

$$NO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г)$$
$$\Delta H_5 = -\ 13{,}5\ \textit{ккал/моль}\ NO$$

УПРАЖНЕНИЕ 7-2

Вычислите теплоту реакции

$$CO\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \rightarrow CO_2\ (г)$$

используя для этого две реакции, указанные в табл. 7-II. Сравните полученный результат с величиной ΔH реакции (2б) (см. раздел 7-1.2).

Приведенные примеры показывают, что табл. 7-II имеет большое значение. Можно предсказать теплоты многих реакций. Так, мы можем определить теплоту реакции, использовав для этого две или более из реакций, указанных в таблице. Более того, легко выяснить содержит ли таблица необходимые сведения для конкретного случая. Данную реакцию можно получить, подбирая реакции из табл. 7-II, если только все соединения, участвующие в нашей реакции, включены в таблицу. Атомы, принимающие участие в реакциях, автоматически появятся в соответствующем количестве.

Рассмотрим более сложный случай — окисление аммиака NH_3:

$$NH_3\ (г) + {}^7/_4\ O_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г) + {}^3/_2\ H_2O\ (г) \quad \Delta H_9 \qquad (9)$$

В реакции (9) участвуют три соединения—NH_3 (г), NO_2(г) и H_2O(г), Все три соединения можно найти в табл. 7-II. Следовательно, мы можем вычислить ΔH_9.

УПРАЖНЕНИЕ 7-3

Убедитесь, что реакцию (9) и, следовательно, теплоту реакции $\Delta H_9 = -67{,}6$ *ккал* можно получить, если произвести суммирование:

$$^1/_2\ N_2\ (г) + {}^3/_2\ H_2\ (г) \longrightarrow NH_3\ (г)$$
Вычесть $\Delta H = -11{,}0$ *ккал*

$$^1/_2\ N(г) + O_2\ (г) \longrightarrow NO_2\ (г)$$
Прибавить $\Delta H = +8{,}1$ *ккал*

$$H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow H_2O\ (г)$$
Прибавить, предварительно умножив на $^3/_2$.
$\Delta H = -57{,}8$ *ккал*

Таким образом, если желательно предсказать теплоту какой-либо реакции, нужно убедиться, имеются ли соответствующие данные в табл. 7-II. Если все соединения, участвующие в рассматриваемой реакции, имеются в таблице, то такое предсказание выполнимо. Для удобства теплоты реакций между элементами сведены химиками в таблицы. Разумеется, в табл. 7-II включена лишь небольшая часть известных значений. Теплоты большого количества реакций указаны в специальных справочниках.

7-2. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Мы познакомились с тем, как химики измеряют теплоты реакций. Пользуясь специальными таблицами, можно предсказать что происходит при той или иной реакции: выделение или поглощение энергии. Таким образом, правило аддитивности теплот реакций является очень важным и ценным обобщением. Естественно, возникает вопрос: «Почему так должно быть?» Объяснение обычно находят путем сопоставления поведения изучаемой химической системы с поведением других, лучше изученных систем.

7-2.1. Сохранение энергии при столкновении бильярдных шаров

На рис. 7-3 иллюстрирован опыт по изучению столкновения твердых шаров. Экспериментатор сообщает энергию движения белому шару (рис. 7-3, *А* и *Б*). Он проделывает это, ударяя по шару концом кия. Количество *энергии движения* **(кинетической энергии)**, приобретенной шаром, определяется совершенной работой. Если удар был слабый (совершена небольшая работа), то шар движется медленно. Если же удар был сильный (совершена большая работа), то шар движется быстро. Кинетическая энер-

гия белого шара появилась в результате совершенной работы. Величина работы W_1 определяет кинетическую энергию и равна ей:

$$W_1 = (КЭ)_1 \tag{10}$$

Предположим, что на пути движения белого шара находится неподвижный красный шар. Происходит столкновение. Результат столкновения показан на рис. 7-3, *В*. Кинетическая энергия белого шара $(КЭ)_2$ уменьшилась, но красный шар стал двигаться! Красный шар теперь тоже обладает энергией движения $(КЭ)_3$. Как показали измерения скоростей, кинетическая энергия, приобретенная красным шаром, равна потере кинетической энергии белым шаром:

$$(КЭ)_1 = (КЭ)_2 + (КЭ)_3 \tag{11}$$

Рассмотрим еще раз этот опыт. Во-первых, с помощью кия было совершено определенное количество работы W_1. Количество кинетической энергии $(КЭ)_1$, приобретенное белым шаром, точно определяется величиной W_1. После столкновения белого шара с красным сумма энергий двух шаров $(КЭ)_2 + (КЭ)_3$ точно равна $(КЭ)_1$. Можно записать уравнение

$$W_1 = (КЭ)_1 = (КЭ)_2 + (КЭ)_3 \tag{12}$$

Если принять, что работа — одна из форм энергии, то можно сказать, что во время опыта *энергия сохраняется*. Мы можем определить совершенную работу, вычислив величины $(КЭ)_1$, $(КЭ)_2$ и $(КЭ)_3$ по измеренным значениям массы и скорости; множество таких опытов проделывается ежедневно, и результаты всегда совпадают.

7-2.2. Сохранение энергии при растягивании резиновой ленты

На рис. 7-4 иллюстрирован следующий опыт. Резиновую ленту растягивают и захватывают ее конец зажимом (рис. 7-4,А). Для растягивания ленты надо совершить работу, назовем ее W_1. На рис. 7-4, *В* резиновая лента отпущена; она вновь приняла свою прежнюю длину, но теперь обладает энергией движения $(КЭ)_3$. Какова величина этой энергии? Кинети-

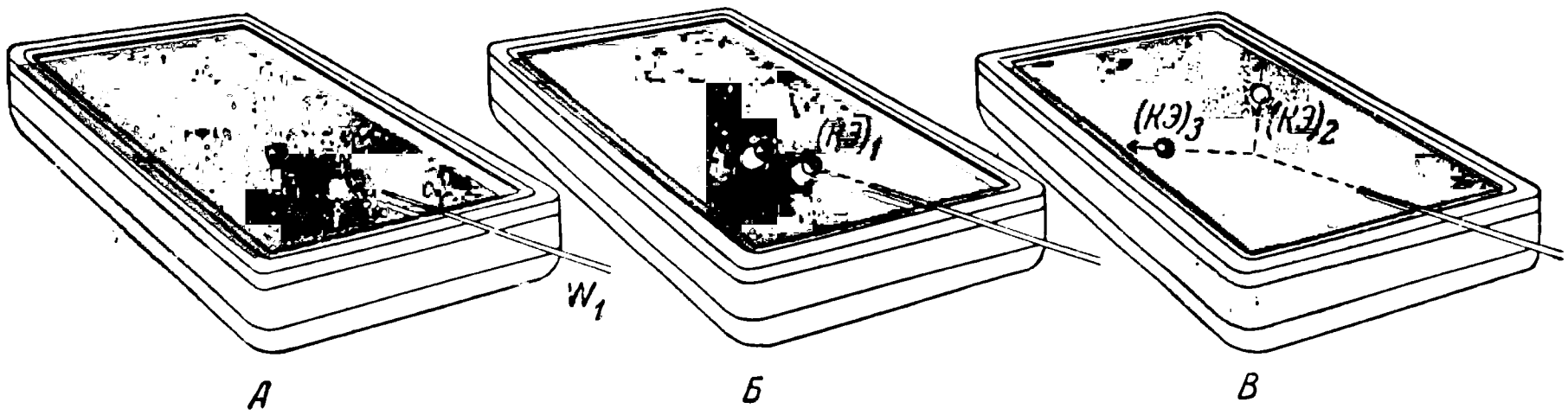


Рис. 7-3. Сохранение энергии при столкновении бильярдных шаров.

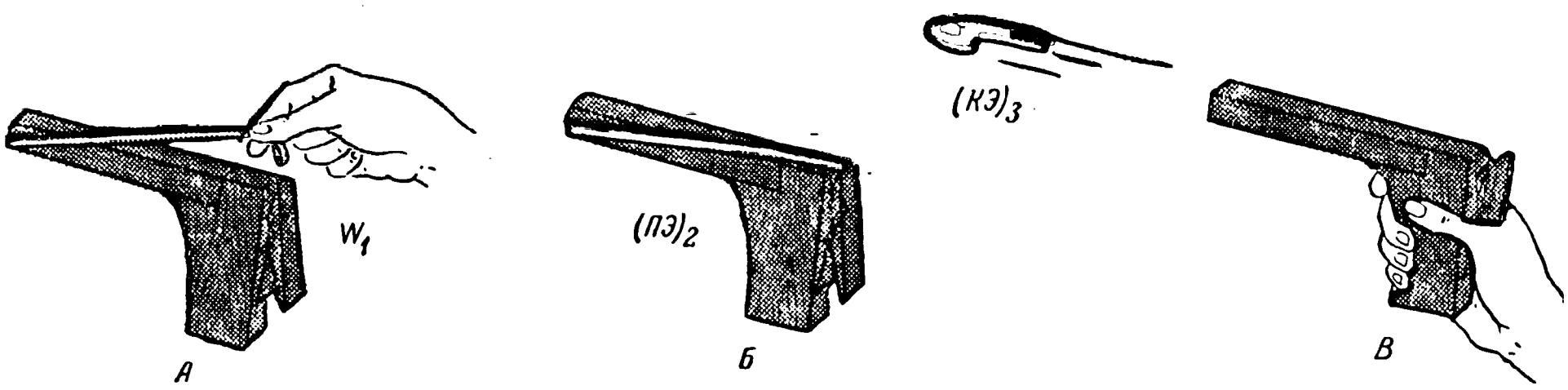


Рис. 7-4. Сохранение энергии при растягивании резиновой ленты.

ческая энергия резиновой ленты зависит от количества работы, затраченной на растягивание. Значение $(КЭ)_3$ определяется величиной W_1. Поэтому можно записать

$$W_1 = (КЭ)_3 \qquad (13)$$

При условии, что работа — это форма энергии и $W_1 = (КЭ)_3$, конечный результат прежний — *энергия сохраняется.* Но сохранялась ли энергия в случае, изображенном на рис. 7-4, *Б*? Если сохранялась, то где эта энергия? Работа W_1 уже совершена. Хотя резиновая лента растянута, не заметно никакого проявления энергии. Лента неподвижна — значит, она не приобрела кинетической энергии. Однако мы знаем (из предыдущих опытов), что резиновой ленте сообщена энергия $(КЭ)_3$, которая проявится, когда мы ее отпустим. Начальный и конечный результаты напоминают пример с бильярдными шарами: энергия сохраняется. Было бы удобно сказать, что энергия сохраняется также и в случае, изображенном на рис. 7-4, *Б*. Итак, мы обнаружили новую форму энергии — *энергию покоя*, или **потенциальную энергию**. Мы говорим, что совершенная работа W_1 сохранялась в резиновой ленте в виде потенциальной энергии.

Вернемся снова к нашему опыту. Теперь мы можем записать, что

$$W_1 = (ПЭ)_2 = (КЭ)_3 \qquad (14)$$

Работа Потенциальная энергия Кинетическая энергия

Количество совершенной работы определяется величиной W_1. Значение $(КЭ)_3$ можно вычислить, если измерить массу резиновой ленты и скорость ее движения. Как определить величину $(ПЭ)_2$? Почему мы уверены, что $(ПЭ)_2$ равна W_1 и $(КЭ)_3$? Доказательство, которым мы располагаем, состоит в том, что мы можем ввести некоторое количество энергии в систему и позднее вернуть ее полностью по нашему желанию. Разумеется, энергия в это время сохраняется. Теперь мы можем сказать, что, как и при столкновении бильярдных шаров, при растягивании резиновой ленты *энергия сохраняется* во всех случаях.

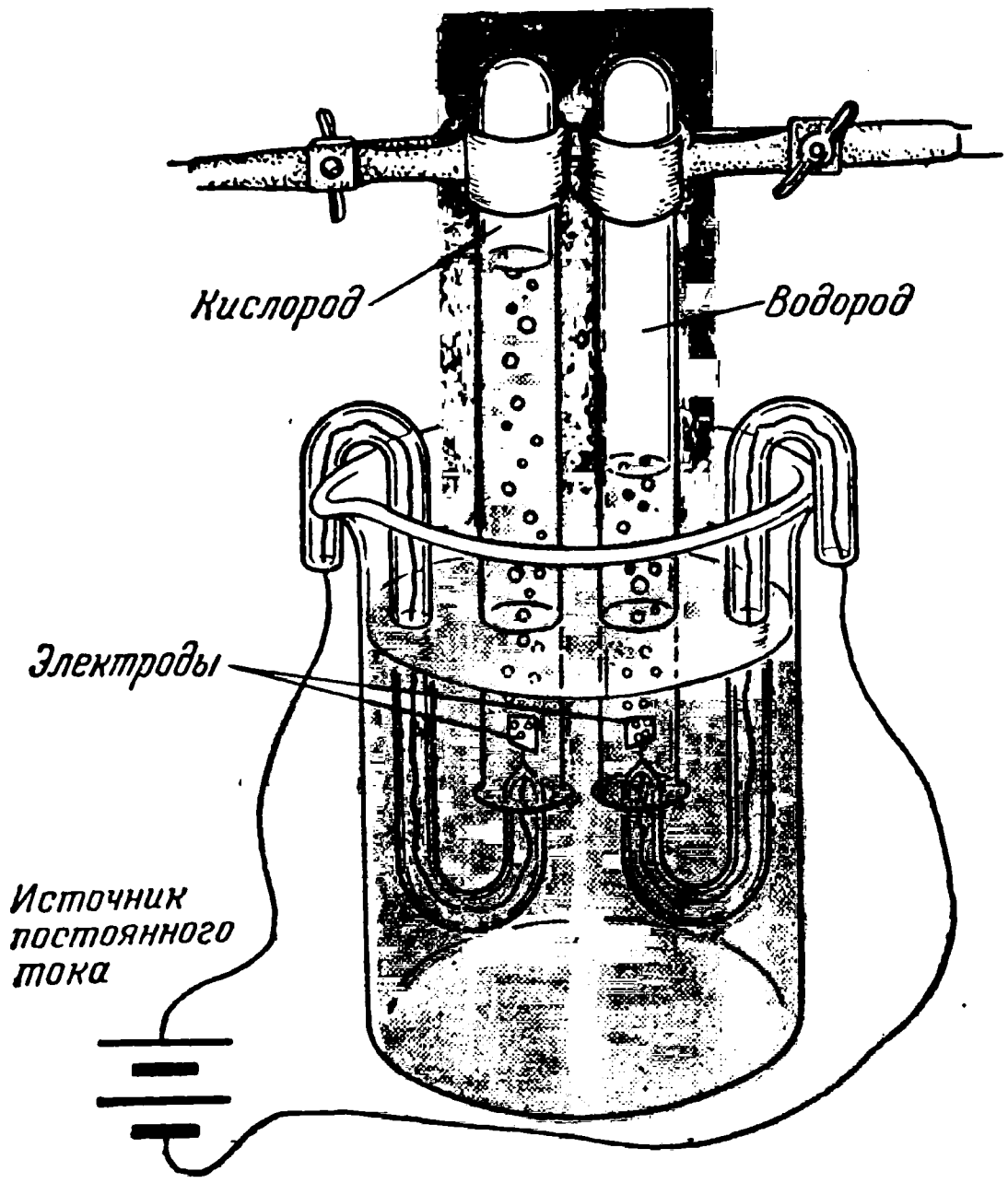


Рис. 7-5. Электролитическое разложение воды.

7-2.3. Сохранение энергии при химической реакции

На рис. 7-5 показан прибор, в котором электрический ток пропускается через воду. Как отмечалось в разделе 3-1.2, электрический ток вызывает разложение воды. В результате совершения работы (электрической работы) образуются газообразные водород и кислород. Измерив силу тока и напряжение, можно подсчитать, что на разложение 1 моля воды затрачивается 68,3 *ккал* электрической работы W_1.

Уравнение реакции записывается следующим образом:

$$H_2O\ (ж) + 68{,}3\ ккал \longrightarrow H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \qquad (15)$$

Электрическая работа

Теперь предположим, что мы измеряем теплоту реакции водорода и кислорода в калориметре, подобном тому, который показан на рис. 7-2. Этот опыт проводили много раз. На каждый моль образовавшейся воды выделялось 68,3 *ккал* тепла (Q_3). Уравнение этой реакции можно записать так:

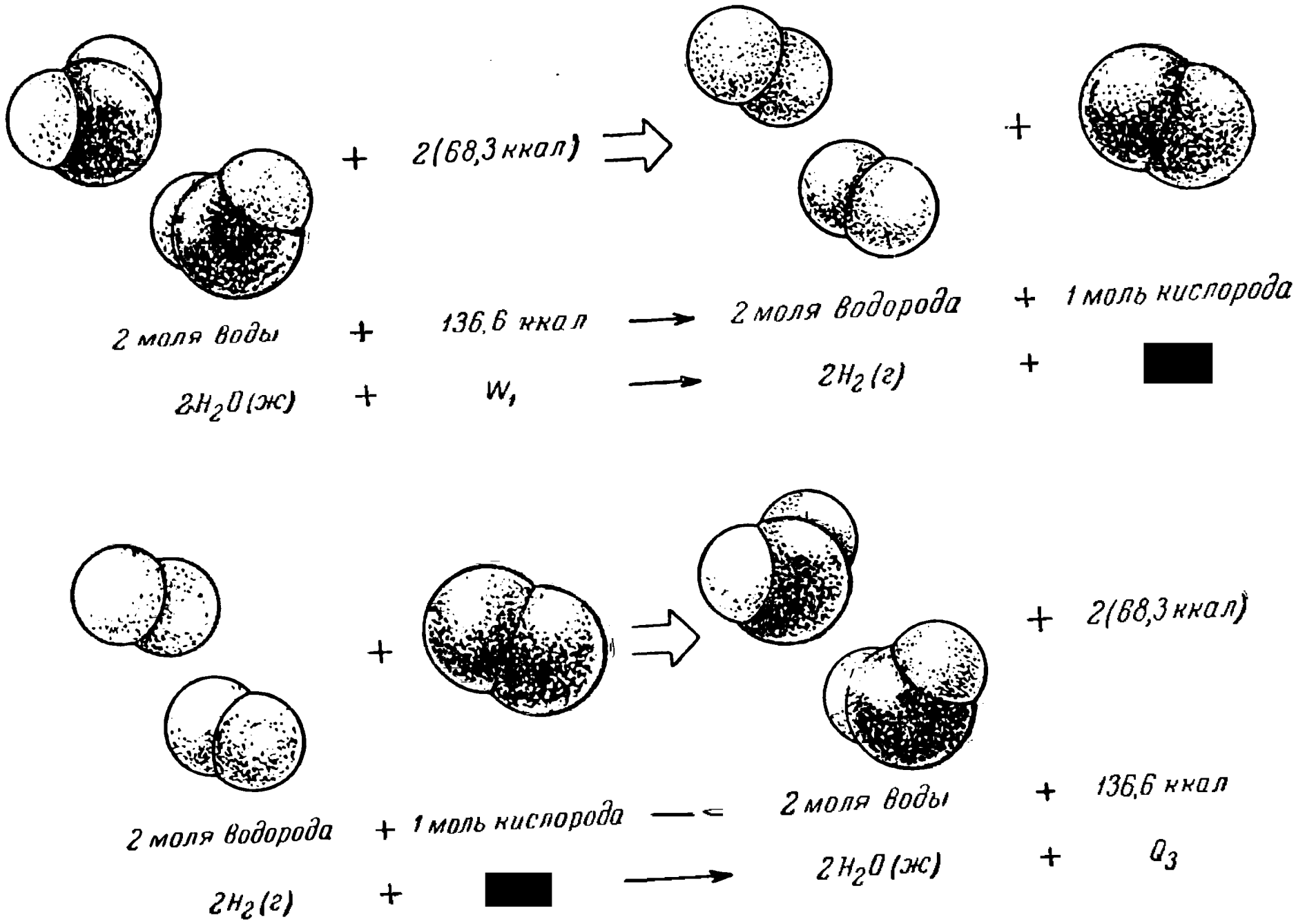
$$H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \longrightarrow H_2O\ (ж) + 68{,}3\ ккал \qquad (16)$$

Дело обстоит так же, как и в опыте с резиновой лентой. Мы ввели в систему измеренное количество энергии W_1, и в любое время, выбранное нами, эта энергия может быть превращена в тепло Q_3:

$$W_1 = Q_3 \qquad (17)$$

В результате энергия сохраняется.

На рис. 7-7 графически показано изменение энергии при химической реакции. Если теплосодержание 2 молей воды представлено на этом графике определенной линией, то сумма энергий 2 молей H_2 и 1 моля O_2 должна быть представлена линией, лежащей на 136,6 *ккал* выше. График показы-



$$W_1 = Q_3$$

Рис. 7-6. Сохранение энергии при химической реакции.

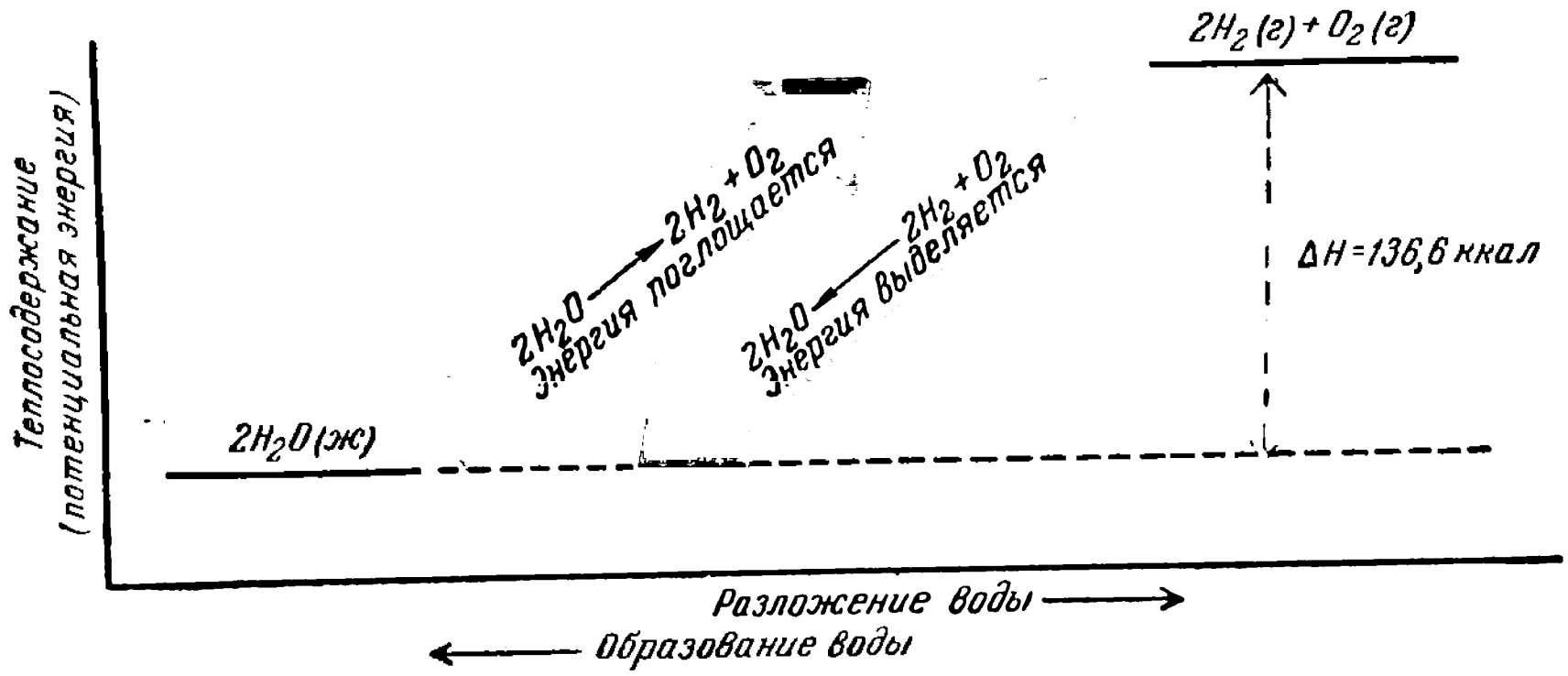


Рис. 7-7. Изменение энергии при химической реакции.

вает, что при разложении воды необходимо затрачивать энергию с целью увеличения теплосодержания, чтобы могли образоваться продукты реакции. При сгорании водорода в кислороде теплосодержание уменьшается и энергия выделяется.

Мы снова можем задать вопрос: где была введена энергия в реакцию (15) до проведения реакции (16)? Найти ответ нам поможет опыт с резиновой лентой.

Легче объяснить, почему $W_1 = Q_3$, если мы скажем, что энергия W_1 была накоплена и сохранялась в химических веществах — водороде H_2 и кислороде O_2. Мы приписываем этим (и всем другим) веществам способность накапливать энергию. Количество накопленной энергии называют **теплосодержанием.** Таким образом, можно сказать, что во время химической реакции энергия сохраняется так же, как и при столкновении бильярдных шаров и при растягивании резиновой ленты.

7-2.4. Основа закона сохранения энергии

Мы видим, что существуют различные формы энергии. Мы уже говорили, что работа — одна из форм энергии, и упоминали о двух видах энергии — мускульной и электрической. Кинетическая энергия и тепло — другие формы энергии, которые легко измерить. Мы знаем еще две формы энергии, которые непосредственно нельзя определить,— потенциальную энергию (энергию растянутой резиновой ленты) и теплосодержание химических соединений. Учитывая и эти две формы энергии, можно записать, что *энергия всегда сохраняется.*

Это так называемый **закон сохранения энергии.** Этот закон утверждает, что в каждом проведенном до сих пор опыте энергия оставалась постоянной и лишь переходила из одной формы в другую. Поскольку такие опыты весьма многочисленны и разнообразны, закон создает реальную основу для объяснения различных явлений. Мы ввели понятия различных форм энергии, определяющих ту энергию, которую нельзя измерить, не с целью доказательства справедливости закона. Этот закон подобен любому другому закону — его ценность служит подтверждением. С помощью закона сохранения энергии можно объяснить явления, с которыми мы часто встречаемся при проведении экспериментальной работы.

Что касается тепловых эффектов химических реакций, то сотни различных реакций были изучены калориметрически. Результаты всегда согласуются с законом аддитивности теплот реакций. Если каждому химическому соединению приписать определенное теплосодержание, то все эти опыты подтверждают закон сохранения энергии. Поскольку этот закон подтверждается многочисленными реакциями, его можно с полным основанием применять к реакциям, ранее не изучавшимся.

Термин «закон» обычно употребляется по отношению к более старым научным обобщениям. Современные ученые избегают применять этот термин

к новым обобщениям, так как понимают, что все «законы природы» — это утверждения, сделанные людьми, которые со временем могут быть пересмотрены и изменены. Например, далее в этой главе вы узнаете, что материя и энергия эквивалентны. Вы увидите, что два закона — закон сохранения массы и закон сохранения энергии — на самом деле являются одним законом — законом сохранения материи (т. е. и энергии). Однако в любом химическом процессе масса превращается в теплоту реакции в очень незначительной степени. В этих случаях закон сохранения массы и закон сохранения энергии можно считать независимыми. В таком виде законы сохранения очень полезны, даже если утверждения, лежащие в их основе, не всегда являются абсолютно точными.

7-3. ЭНЕРГИЯ, ЗАКЛЮЧЕННАЯ В МОЛЕКУЛЕ

В разделах с 7-2.1 по 7-2.4 упоминалось о различных «формах» энергии. Две из этих форм энергии — тепло и теплосодержание. Теплосодержание иногда называют химической энергией, так как его величина тесно связана с химическим составом вещества. Эти формы энергии — макроскопические* проявления энергии. Два других макроскопических проявления энергии — кинетическая энергия (например, энергия летящего футбольного мяча) и потенциальная энергия (например, энергия футбольного мяча в высшей точке полета). Таким образом, при обсуждении макроскопических свойств веществ нам надо определить несколько «форм» энергии: тепло, теплосодержание (химическую энергию), кинетическую энергию, потенциальную энергию, электрическую энергию и механическую работу. Наличие и величина каждой формы энергии определяются методами, применимыми к этой форме. Так, количество тепла, выделившееся в калориметре, мы определяем, измеряя повышение температуры термометром. Кинетическую энергию футбольного мяча мы измеряем с помощью секундомера и рулетки.

Однако когда мы рассматриваем вопрос на молекулярном уровне, то обнаруживаем, что эти макроскопические формы энергии можно объяснить, исходя всего лишь из двух форм энергии, которые мы приписали футбольному мячу,— кинетической и потенциальной. Мы можем «объяснить» все макроскопические формы энергии, используя микроскопическую модель, включающую только энергию движения и энергию покоя атомов и молекул. Возможность такого объяснения дает особое преимущество, о котором упоминалось в разделе 1-1.3. Действительно, в этом случае весь наш опыт и знания о свойствах движущихся тел (футбольного мяча, бильярдных шаров, резиновой ленты, автомобилей, маятников, гироскопов) можно использовать для выяснения природы тепла, теплосодержания,

---

* Макроскопический — противоположный микроскопическому. Обычно макроскопическая величина — это величина, которая может быть измерена.

электрической энергии и т. д. Чтобы убедиться в этом, необходимо выяснить, что такое энергия, заключенная в молекуле, с точки зрения химиков.

7-3.1. Энергия молекулы

Представим, что молекула состоит из шаров, в которых сосредоточена вся ее масса. Эти шары соединены пружинами, которые соответствуют связям между атомами. Мы можем растянуть или сжать пружины и тем самым вызвать колебательное движение всей системы. В этом случае, как это следует из рис. 7-8, с помощью нашей модели мы можем изучить три вида кинетической энергии.

Эта модель вполне соответствует молекуле в газообразном состоянии, но в жидком и (в еще большей мере) в твердом состоянии все эти движения ограничены. В этих фазах кинетическая энергия связана главным образом с колебательным движением молекул около фиксированной точки.

Помимо видов кинетической энергии, изображенных на рис. 7-8, существует потенциальная энергия, связанная с силами, которые действуют между молекулами. Эти силы притяжения очень невелики в газообразном состоянии, так как в этом случае молекулы находятся на большом расстоянии друг от друга. По своей величине силы притяжения больше в жидком состоянии и еще больше — в твердом. Энергия химической связи, накопленная в молекуле, определяется силами, удерживающими атомы в молекуле.

Каждый атом обладает энергией, часть которой связана с электронами и часть — с ядром. Электроны в атоме обладают кинетической энергией и, поскольку они притягиваются ядром и отталкиваются друг от друга, потенциальной энергией. Алгебраическая сумма кинетической и потенци-

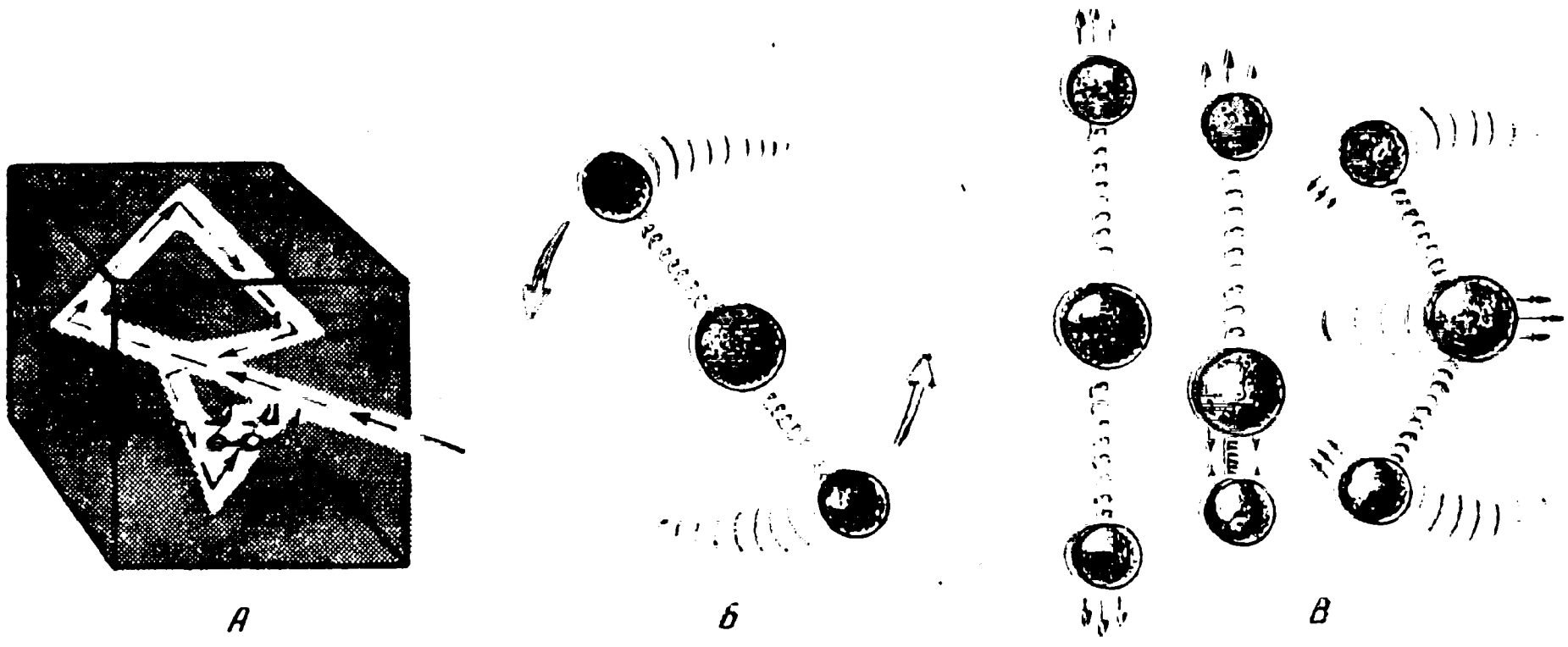


Рис. 7-8. Виды движения в молекуле двуокиси углерода:
А — движение с перемещением в пространстве; Б — вращательное движение вокруг общего центра массы; В — различные виды колебательного движения.

альной энергий и составляет энергию, необходимую для отрыва электрона от атома.

Наконец, ядро каждого атома — источник энергии. Эта энергия связана с силами взаимодействия ядерных частиц. Поскольку атомные ядра при химических реакциях не затрагиваются, энергия ядер при этом не изменяется. Поэтому обычно химиков не интересует вклад энергии ядер в теплосодержание молекулы.

Сумма всех этих форм молекулярных энергий составляет теплосодержание молекулы. Если просуммировать теплосодержания $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул определенного вида, то мы получим молярное теплосодержание этого вещества.

7-3.2. Изменения энергии при нагревании

Определяя теплосодержание вещества таким образом, мы теперь можем отчетливо представить себе, что происходит при нагревании вещества. Если температура вначале достаточно низкая, вещество находится в твердом состоянии. При нагревании твердого вещества увеличивается кинетическая энергия колебательного движения молекул около мест, занимаемых ими в кристаллической решетке. С повышением температуры эти тепловые колебания все больше нарушают упорядоченное строение кристалла. Когда такое хаотическое тепловое движение молекул становится слишком быстрым, кристаллическая решетка полностью разрушается. При температуре, выше которой кинетическая энергия частиц обусловливает столь быстрое хаотическое движение, что кристаллическая решетка больше не может оставаться устойчивой, происходит фазовый переход — плавление твердого вещества.

В жидкости каждая молекула обладает значительно большей свободой движения, особенно поступательного и вращательного. При нагревании жидкости молекулярное движение усиливается. Как всегда, кинетическая энергия обусловливает хаотическое движение, приводящее к распределению молекул по возможно большему объему. Поэтому по мере увеличения энергии движения (с ростом температуры) все большее число молекул может удаляться из жидкой фазы, где потенциальная энергия минимальна. При этом происходит другой фазовый переход — испарение жидкости.

Если продолжать нагревание вещества, то наступает момент, когда кинетическая энергия колебательного, вращательного и поступательного движения по величине станет сравнимой с энергией химических связей. В этом случае молекулы начинают разрушаться. По этой же причине на Солнце обнаружены только самые простые, двухатомные молекулы. Температура поверхности Солнца настолько высокая (6000° K), что более сложные молекулы не могут существовать.

Если мы еще будем продолжать нагревание, то в конце концов достигается температура, при которой кинетическая энергия настолько возрастает, что разрушаются ядра. Тогда начинаются «ядерные реакции». Пред-

полагают, что на некоторых звездах условия благоприятны для быстрых ядерных реакций.

В заключение рассмотрим величины энергетических эффектов. При фазовых переходах, как правило, расходуется энергия в несколько килокалорий на моль. При химических реакциях затраты энергии обычно колеблются от 50 до нескольких сотен килокалорий на моль. Таким образом, мы видим, что затраты энергии при химических реакциях в 10—100 раз больше, чем при фазовых переходах.

УПРАЖНЕНИЕ 7-4

Покажите, что молярная теплота образования воды из элементов (химическая реакция) больше молярной теплоты плавления льда (фазовый переход) примерно в 50 раз.

7-4. ЭНЕРГИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР

Теперь рассмотрим ядерные превращения. Тот факт, что при химических реакциях ядра остаются неизмененными, приводит к предположению, что для ядерных превращений необходимы намного большие затраты энергии. Это подтверждено экспериментально. С ядерными реакциями обычно связаны в миллионы раз большие изменения энергии, чем при химических реакциях. Этим объясняется интерес, который проявляется в настоящее время к ядерным реакциям как к источнику энергии.

Одна из таких ядерных реакций может быть представлена уравнением

$$_{92}U^{235} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{56}Ba^{141} + {}_{36}Kr^{92} + 3{}_{0}n^{1} + \text{Энергия} \qquad (18)$$

Прежде чем подробно рассмотреть это необычное уравнение, обратим внимание на выражение «+Энергия». Числовое значение этой энергии составляет примерно $4{,}5 \cdot 10^{9}$ *ккал/моль* урана. Если мы сравним эту величину с количеством тепла, выделяющимся при сгорании 1 моля угля, то увидим, что при расщеплении урана выделяется примерно в 10 миллионов раз больше энергии.

Рассмотрим теперь реакцию более подробно. На время забудем об индексах, стоящих рядом с символами. Вспомним (глава 6), что нейтрон — одна из элементарных частиц, обнаруженных в ядрах. Что же происходит?

$$U + n \longrightarrow Ba + Kr + 3n \qquad (19)$$

Уран захватывает нейтрон, в результате чего расщепляется на два новых элемента — барий и криптон. При этом образуются также три нейтрона. Атомы любого элемента характеризуются порядковым (атомным) номером — положительным зарядом ядра. Для превращения одного элемента в другой ядро должно измениться. В нашем примере ядро урана в результате взаимодействия с нейтроном расщепляется на два других ядра, и,

помимо этого, выделяет нейтроны*. Откуда берутся нейтроны и как мы заставляем их реагировать с ядрами урана, в данный момент для нас несущественно.

В периодической таблице нижние индексы у символов элементов показывают их порядковые номера: 92 для U, 56 для Ba, 36 для Kr. Индекс 0 (нуль) около нейтрона означает, что эта частица не имеет заряда. Рассматривая цифры у символов

$$_{92}U + {}_{0}n \longrightarrow {}_{56}Ba + {}_{36}Kr + 3{}_{0}n \qquad (20)$$

мы видим, что их суммы в левой и правой частях уравнения равны:

$$92 + 0 = 56 + 36 + (3 \cdot 0)$$

Это равенство — другая форма выражения закона сохранения заряда.

Согласно принятой модели строения ядра (глава 6), ядро состоит из протонов и нейтронов. Эти два вида частиц имеют общее название **нуклон**. ***Массовое число*** *ядра равно числу нуклонов, входящих в его состав.* В этом уравнении верхние индексы у символов элементов являются их массовыми числами:

$$U^{235} + n^{1} \longrightarrow Ba^{141} + Kr^{92} + 3n^{1} \qquad (21)$$

Суммы массовых чисел в левой и правой частях уравнения также равны:

$$235 + 1 = 141 + 92 + (3 \cdot 1)$$

Это можно выразить в виде правила: *при ядерных реакциях общее число нуклонов не изменяется.*

УПРАЖНЕНИЕ 7-5

Основываясь на модели, рассмотренной в главе 6, определите, сколько нуклонов содержится в ядре урана с массовым числом 235. Сколько протонов и нейтронов имеет ядро урана?

Символ $_{92}U^{235}$ представляет не атом урана, а его ядро. Наше уравнение записано применительно к атомным ядрам и образующим их частицам. Это ядерное уравнение ничего не говорит нам, какое соединение урана подвергалось бомбардировке нейтронами и какое соединение бария образуется. Уравнение показывает только *ядерные превращения*. При ядерном превращении происходит полное разрушение атомов, так как выделяется огромное количество энергии. Мы не знаем детально, что происходит, но в конечном

---

* Возможно, вы уже охарактеризовали нашу ядерную реакцию как реакцию **распада**. Такой тип реакции используется в атомном реакторе — источнике энергии ядерной силовой установки. Приведенный пример — только один из возможных вариантов деления ядра урана. При делении образуются также лантан и бром, церий и селен и т. д., причем сумма порядковых номеров образующихся двух продуктов деления всегда равна 92.

счете образуются электрически нейтральные вещества (химические соединения), а нейтроны захватываются другими ядрами.

Легко определить, что числа электронов реагирующих веществ и продуктов распада равны:

Ядро:	$_{92}U$	$_{0}n$		$_{56}Ba$		$_{36}Kr$	$_{0}n$
Число электронов, связанных с ядром:	92	0		56		36	0
		92	=	56	+	36	

7-4.1. Точные зависимости для массы

Хотя массовые числа протона и нейтрона равны единице, массы этих элементарных частиц неодинаковы. Масса 1 моля протонов равна 1,00762 *г*, а масса 1 моля нейтронов — 1,00893 *г*. Дальнейшие исследования должны показать, что экспериментально определенная масса ядра какого-либо изотопа не равна точно сумме масс протонов и нейтронов, заключенных в ядре, как принято в нашей гипотезе. Например, масса ядра изотопа урана $_{92}U^{235}$ меньше, чем сумма масс 92 протонов и 143 нейтронов.

Одним из следствий специальной теории относительности, созданной в 1905 г. великим немецким физиком-теоретиком Альбертом Эйнштейном, явилось установление взаимосвязи между массой и энергией. В настоящее время уравнение $E = mc^2$, связывающее массу и энергию, общеизвестно. С тех пор как с середины 1940-х годов атомную энергию начали успешно применять в современной технике, это уравнение стало одним из самых важных. В этом уравнении c — скорость света, равная $3{,}00 \cdot 10^{10}$ *см/сек*. Очевидно, небольшая масса (m) эквивалентна огромному количеству энергии, так как коэффициент пропорциональности, связывающий массу и энергию, c^2 равен $9{,}00 \cdot 10^{20}$.

Посмотрим, какие выводы можно сделать на основании закона о взаимосвязи между массой и энергией. Масса ядра U^{235} меньше суммы масс 92 протонов и 143 нейтронов. Разность масс соответствует энергии, удерживающей нуклоны в ядре. Мы можем выразить энергию образования ядра через уменьшение его массы по сравнению с расчетной, т. е. через дефект массы. То же самое мы можем проделать и для химической реакции. Вернемся к молярной теплоте сгорания углерода, равной примерно 10^2 *ккал*:

$$C\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) \qquad \Delta H = -94{,}0\ ккал \tag{22}$$

Изменение массы, связанное с изменением энергии, равным примерно 10^2 *ккал*, составляет $5 \cdot 10^{-9}$ *г* *. Эта величина намного меньше той, которую можно обнаружить на весах, пригодных для взвешивания 12 *г* углерода и 32 *г* кислорода, которые расходуются при реакции. Поскольку хи-

---

* Прежде чем использовать уравнение $E = mc^2$ для вычисления дефекта массы, связанного с изменением энергии, необходимо обратить внимание на соотношение различных единиц измерения энергии.

мические «дефекты массы» слишком малы, чтобы их можно было измерить, в химии такая терминология не употребляется.

Для того чтобы представить изменение массы при ядерном превращении, нельзя использовать реакцию распада, так как точные массы ядер неизвестны. Рассмотрим реакцию другого типа, также важную для производства ядерной энергии:

$$_1H^2 + {}_1H^3 \longrightarrow {}_2He^4 + {}_0n^1 \qquad (23)$$

Эта реакция называется **реакцией ядерного синтеза,** поскольку в результате объединения ядер образуется более тяжелое ядро. При этом превращении выделяется $4{,}05 \cdot 10^7$ *ккал/моль* ядер $_1H^2$.

Произведем небольшой расчет с точными значениями масс этих ядер. Упростим задачу, используя для расчета точные значения масс атомов. Масса атомов отличается от массы ядер на величину массы всех электронов в этих атомах. Мы показали, что при ядерных превращениях электроны сохраняются. Точные значения масс ядер (т. е. точные значения масс всех изотопов, а не химические атомные веса, взятые из таблицы) легко вычислить. Для нашей реакции образования гелия из водорода имеем следующее:

Ядра реагирующих веществ:	H^2	2,01471 *г/моль*
	H^3	3,01707
		5,03178
Ядра продуктов реакции:	He^4	4,00390
	n^1	1,00893
		5,01283
Дефект массы:		0,01895 *г/моль*

Сравните этот дефект массы, равный примерно 0,02 *г/моль*, с дефектом массы при сгорании углерода, который равен примерно $5 \cdot 10^{-9}$ *г/моль*.

В заключение остановимся на различии между ядерными и химическими реакциями. При ядерных реакциях происходят изменения в атомных ядрах. При химических реакциях ядра не затрагиваются и все изменения обусловлены электронами, окружающими ядро.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Дано уравнение реакции

$$3C\ (тв) + 2Fe_2O_3\ (тв) + 110{,}8\ ккал \longrightarrow 4Fe\ (тв) + 3CO_2\ (г)$$

Перепишите уравнение реакции для 1 моля углерода и используйте при записи ΔH.

2. Дано уравнение реакции

$$^1/_2\ H_2\ (г) + {}^1/_2\ Br\ (ж) \longrightarrow HBr\ (г)$$
$$\Delta H = -8{,}60\ ккал/моль\ HBr$$

Перепишите уравнение реакции для 1 моля водорода и включите в него тепловой эффект реакции.

3. Какие из следующих реакций являются эндотермическими?

а) H_2 (г) + $^1/_2$ O_2 (г) $\longrightarrow$ H_2O (г) $\quad \Delta H = -57{,}8$ *ккал*
б) $^1/_2$ N_2 (г) + $^1/_2$ O_2 (г) $\longrightarrow$ NO (г) $\quad \Delta H = +21{,}6$ *ккал*
в) $^1/_2$ N_2 (г) + O_2 (г) + 8,1 *ккал* $\longrightarrow$ NO_2 (г)
г) $^1/_2$ N_2 (г) + $^3/_2H_2$ (г) $\longrightarrow$ NH_3 (г) + 11,0 *ккал*
д) NH_3 (г) $\longrightarrow$ $^1/_2N_2$(г) + $^3/_2H_2$ (г) $\quad \Delta H = +11{,}0$ *ккал*

4. Какое минимальное количество энергии расходуется при образовании 1 моля окиси азота NO из элементов?
5. Какое количество энергии выделяется при реакции 0,100 моля H_2 (25° С и 1 *атм*) с достаточным количеством кислорода с образованием воды при 25° С и 1 *атм*?
6. Какое количество энергии расходуется при разложении 5,0 *г* воды (25° С и 1 *атм*) на водород и кислород при 25° С и 1 *атм*?
7. Используя табл. 7-II, вычислите теплоту сгорания этана в кислороде с образованием CO_2 и паров воды.
8. Даны уравнения реакции

$$\text{C (алмаз)} + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) \qquad \Delta H = -94{,}50\ \textit{ккал}$$

$$\text{C (графит)} + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) \qquad \Delta H = -94{,}05\ \textit{ккал}$$

Определите ΔH процесса превращения графита в алмаз. Поглощается или выделяется тепло при превращении графита в алмаз?

9. Для изменения температуры калориметра и содержащейся в нем воды на 1° С требуется 1550 *кал*. При полном сгорании 1,40 *г* этилена C_2H_4 (газ) в калориметре температура повышается на 10,7° С. Определите молярную теплоту сгорания этилена.
10. «Термитная реакция» эффектна и сильно экзотермична. Реакция сводится к взаимодействию окиси железа Fe_2O_3 с металлическим алюминием. Количество выделяющегося при реакции тепла настолько велико, что образующееся железо раскаляется добела и плавится за несколько секунд. Даны уравнения реакций

$$2Al + {}^3/_2O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta H_1 = -400\ \textit{ккал/моль}$$

$$2Fe + {}^3/_2O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta H_2 = -200\ \textit{ккал/моль}$$

Определите количество тепла, выделяющееся при взаимодействии 1 моля Fe_2O_3 с металлическим алюминием.

11. Какое количество тепла выделяется при получении 1,0 *кг* железа алюминотермическим способом?
12. Сколько граммов воды можно нагреть от 0 до 100° С, если для этого использовать тепло, выделяющееся при образовании 1 моля окиси алюминия по реакции, приведенной в задаче 10.

13. Какое соединение имеет более высокую молярную теплоту сгорания: окись азота NO или аммиак NH_3? В обоих случаях продуктами реакции являются двуокись азота NO_2 и вода.
14. Какое минимальное количество энергии требуется для получения двуокиси серы из серной кислоты.

$$H_2SO_4\ (ж) \longrightarrow SO_2\ (г) + H_2O\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г)$$

15. Что подтверждает справедливость закона сохранения энергии?
16. Подумайте, как отнеслись бы ученые к тому, что было бы найдено вполне обоснованное исключение из закона сохранения энергии, сформулированного в тексте.
17. Выполняется ли закон сохранения энергии, если ком грязи падает с вашей руки на землю?
18. Что происходит с энергией, передаваемой молекулами воды при нагревании в закрытом сосуде от 25 до 35° С?
19. Какие фазовые переходы и связанные с ними изменения энергии молекул происходят при постепенном охлаждении водяного пара, взятого при 150° С и 1 *атм*, до тех пор, пока он, наконец, не превратится в лед с температурой —10° С.
20. Теплота сгорания метана CH_4 равна —210 *ккал/моль*:

$$CH_4\ (г) + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$\Delta H = -210\ ккал$$

Объясните, почему это топливо выгоднее, чем водяной газ, если сравнивать количества топлив, содержащие 1 моль атомов углерода.

21. При ядерной реакции типа «ядерного синтеза» два ядра взаимодействуют с образованием большего ядра. Например, ядра дейтерия $_1H^2$ и трития $_1H^3$ соединяются, образуя ядро гелия $_2He^4$ и нейтрон:

$$_1H^2 + {}_1H^3 \longrightarrow {}_2He^4 + {}_0n^1$$
$$\Delta H = -4{,}05 \cdot 10^7\ ккал$$

Сколько тонн водорода нужно сжечь (до паров воды), чтобы выделилось такое же количество энергии, как и при превращении 1 моля ядер дейтерия?

22. Выберите из указанных значений (—505 *ккал*, $-1{,}7 \cdot 10^6$ *ккал*, 7,2 *ккал*) тепловой эффект для каждой реакции:

а) $UF_6\ (ж) \longrightarrow UF_6\ (г)$ $\quad \Delta H = ?$
б) $U\ (тв) + 3F_2\ (г) \longrightarrow UF_6$ $\quad \Delta H = ?$
в) $_{92}U^{238} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{92}U^{239}$ $\quad \Delta H = ?$

23. Деление урана приводит к разнообразным продуктам ядерных превращений, включая празеодим Pr. Изотоп какого элемента образуется при этой ядерной реакции вместе с празеодимом?

$$_{92}U^{235} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{59}Pr^{147} + ? + 3{}_0n^1$$

ГЛАВА 8

Скорости химических реакций

... молекулярная система ...[переходит] ... из одного состояния равновесия... в другое через все возможные промежуточные стадии, но наиболее экономически выгодный переход энергии будет осуществляться более часто.

Генри Эйринг, 1945 г.

Свеча, находящаяся на воздухе, не вступает с ним во взаимодействие, но, если ее зажечь спичкой, начинается реакция. Смесь бытового газа и воздуха в закрытой комнате не взаимодействует; если же войти в комнату с горящей сигаретой, то может произойти сильный взрыв. Кусок железа реагирует с кислородом воздуха (ржавеет) очень медленно, а кусок белого фосфора воспламеняется на воздухе. Все приведенные примеры представляют собой реакции с кислородом воздуха, но эти реакции значительно отличаются друг от друга по времени протекания. *Реакции протекают с различными скоростями.* Нас интересует скорость реакции, так как мы должны понимать, насколько быстро протекает реакция и какие факторы определяют ее скорость, чтобы иметь возможность осуществлять за ней контроль*.

Что означает выражение «скорость химической реакции»? Выясним это на примере реакции между окисью углерода CO и двуокисью азота NO_2. Химический анализ показывает, что в результате реакции образуются двуокись углерода CO_2 и окись азота NO. Уравнение реакции записывается следующим образом:

$$CO + NO_2 \longrightarrow CO_2 + NO \qquad (1)$$

Предположим, мы приготовили смесь окиси углерода и двуокиси азота и нагрели ее до 200° С. По мере нагревания газа мы замечаем постепенное исчезновение бурой окраски NO_2. Значит, идет реакция. Мы можем установить ход реакции во времени, если через определенные промежутки

---

* Изучение скоростей реакций называется **химической кинетикой.**

времени будем определять интенсивность окраски. Поскольку другие газы в реакционной смеси бесцветны, изменение интенсивности окраски за определенный промежуток времени характеризует число молей NO_2, вступившей в реакцию за это время. Отношение числа молей прореагировавшей NO_2 к промежутку времени называется скоростью реакции:

$$\text{Скорость реакции} = \frac{\text{Количество прореагировавшей } NO_2}{\text{Промежуток времени}} = \text{Количество } NO_2\text{, прореагировавшей в единицу времени}$$

Скорость реакции (1) можно выразить через скорость расходования CO или NO_2. Точно так же ход реакции во времени можно установить, наблюдая за появлением продукта реакции CO_2 или NO. Выбор способа определения скорости реакции зависит от удобства измерения. Если экспериментатор предпочитает измерять количество двуокиси углерода, он будет выражать скорость реакции как отношение количества образовавшейся двуокиси углерода к промежутку времени, т. е. как количество образовавшейся двуокиси углерода в единицу времени:

$$\text{Скорость реакции} = \frac{\text{Количество образовавшейся } CO_2}{\text{Промежуток времени}} = \text{Количество } CO_2\text{, образовавшейся в единицу времени}$$

Если реагирующие вещества являются газами, то количество прореагировавшего или образовавшегося вещества удобно измерять в единицах парциального давления. Если реагирующее вещество или продукт реакции находится в растворе, то удобно пользоваться единицами концентрации. Время также измеряют в различных единицах в зависимости от реакции: в микросекундах — в случае взрыва смеси бытового газа с кислородом воздуха, в секундах или минутах — при горении свечи, в сутках — при ржавлении железа, в месяцах — в случае гниения древесины.

8-1. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

В лаборатории можно наблюдать взаимодействие ионов двухвалентного железа Fe^{2+} и оксалат-ионов $C_2O_4^{2-}$ с ионами перманганата MnO_4^- в водном растворе. Эти наблюдения показывают, что *скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ.* Из реакции между ионами IO_3^- и HSO_3^- следует, что *скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ и от температуры.* Рассмотрим влияние этих факторов на скорость реакции.

8-1.1. Природа реагирующих веществ

Сравните три реакции, протекающие в водном растворе:

$$5C_2O_4^{2-}\text{ (водн)} + 2MnO_4^-\text{ (водн)} + 16H^+\text{ (водн)} \longrightarrow 10CO_2\text{ (г)} + 2Mn^{2+}\text{ (водн)} + 8H_2O \quad (2)$$

Медленная реакция

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \quad (3)$$

Очень быстрая реакция

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \quad (4)$$

Очень быстрая реакция

Ион Fe^{2+} и оксалат-ион обладают способностью обесцвечивать водный раствор, содержащий перманганат-ион, при комнатной температуре. Однако время обесцвечивания неодинаково. Различие в скоростях обесцвечивания объясняется специфическими свойствами ионов Fe^{2+} и $C_2O_4^{2-}$. С другой стороны, ион Fe^{2+} превращается в ион Fe^{3+} в результате реакции с ионом MnO_4^- или ионом церия Ce^{4+}. Одна из этих реакций простая, а в другой участвует большое число молекул. Однако обе реакции протекают с высокой скоростью.

Вот две реакции, протекающие в газовой фазе:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad (5)$$

Умеренная реакция при 20° С

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (6)$$

Очень медленная реакция при 20°С

В результате окисления окиси азота NO образуется газообразный продукт реакции. При комнатной температуре реакция протекает довольно медленно. Метан CH_4 (бытовой газ) окисляется при комнатной температуре очень медленно. Для всех практических целей считают, что метан вообще не реагирует с кислородом. В этих двух случаях различие в скоростях реакций также объясняется специфическими свойствами реагирующих веществ — NO и CH_4.

Определение молекулярных характеристик, от которых зависят скорости реакций, имеет очень большое значение для химиков. По-видимому, химические реакции, в результате которых происходит разрыв нескольких связей и образуются новые связи, при комнатной температуре протекают медленно. К этому типу относится реакция (2). Чтобы образовались десять молекул CO_2 и два иона Mn^{2+}, в пяти ионах $C_2O_4^{2-}$ и двух ионах MnO_4^- должен произойти разрыв большого числа связей. Как и следовало ожидать, эта реакция протекает медленно. При реакции (6) также происходят разрыв одних связей и образование новых связей, поэтому при комнатной температуре она протекает медленно. Реакция (3), наоборот, очень быстрая, хотя и в этом случае происходит разрыв химических связей, и можно было ожидать, что реакция будет протекать с небольшой скоростью. Мы видим, что нельзя точно предсказать скорость реакции. Например, при реакции (4) не происходит ни разрыва, ни образования связей. Можно ожидать, что эта реакция протекает быстро (как это и наблюдается). Предсказание подобного рода обычно бывает правильным. При реакции (5) разрывается одна и образуются две связи. Эта реакция протекает с умеренной скоростью при нормальных условиях, быстро при высоких давлениях и медленно при низких давлениях.

Эти и другие примеры приводят к следующим выводам:

1. Реакции, при которых не происходит перераспределения связей, обычно при комнатной температуре протекают быстро.

2. Реакции, при которых происходит разрыв связей, обычно при комнатной температуре протекают медленно.

Пока мы не рассмотрим подробно, как протекают некоторые реакции, мы мало что можем еще сказать о влиянии природы реагирующих веществ на скорости реакции. Пока достаточно отметить, что это — развивающаяся область науки и здесь еще многое предстоит познать.

УПРАЖНЕНИЕ 8-1

Какие из приведенных ниже реакций в водном растворе при комнатной температуре будут протекать очень быстро, какие — очень медленно? Объясните, почему.

а) Cr^{2+} (водн) + Fe^{3+} (водн) $\longrightarrow$ Cr^{3+} (водн) + Fe^{2+} (воды)

б) $3Fe^{2+}$ (водн) + NO_3 (водн) + $4H^+$ (водн) $\longrightarrow$ $3Fe^{3+}$ (водн) + NO (г) + $2H_2O$

в) $\underset{\text{Бензин}}{C_8H_{18}}$ + $12^1/_2O_2$ (г) $\longrightarrow$ $8CO_2$ (г) + $9H_2O$ (г)

8-1.2. Влияние концентрации реагирующих веществ. Теория столкновений

Рассмотрим какую-нибудь одну реакцию. Природа реагирующих веществ будет неизменной, и мы будем рассматривать другие факторы, определяющие скорости реакций. Первым из таких факторов является концентрация.

Химики установили, что во многих случаях, хотя и не всегда, при повышении концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает. В этом разделе мы разберем, почему возрастает скорость реакции с повышением концентрации реагирующих веществ. В разделе 8-1.3 мы изучим вопрос, почему скорость некоторых реакций не зависит от концентрации одного или нескольких реагирующих веществ. Оба объяснения основаны на моделировании химических реакций с помощью молекулярных моделей.

Все вещества построены из молекул, поэтому естественно предположить, что для того чтобы вступить в реакцию, две молекулы должны достаточно сблизиться. Поэтому мы постулируем, что химические реакции зависят от столкновений между реагирующими частицами — атомами, молекулами или ионами. Модель, объясняющая изменение скоростей реакций, называется **теорией столкновений.** Эта теория позволяет понять влияние концентрации на скорость реакции. Подобно тому как с усилением интенсивности движения на шоссе увеличивается число столкновений автомобилей, увеличение числа частиц в данном объеме приводит к более частым столкнове-

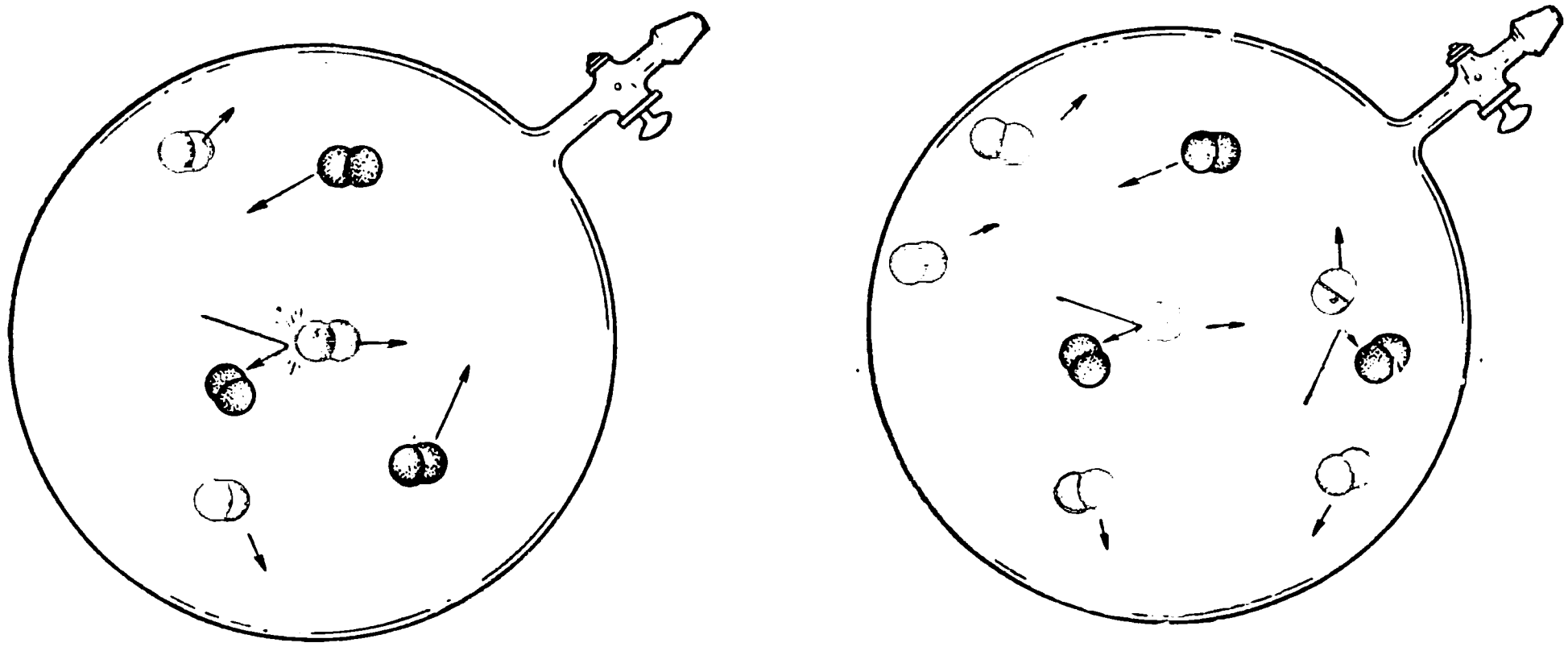


Рис. 8-1. Частота столкновений зависит от концентрации.

ниям молекул. При повышении частоты столкновений скорость реакции возрастает.

Рассмотрим гомогенную систему — систему, в которой все компоненты находятся в одной фазе. Согласно теории столкновений, можно ожидать, что повышение концентрации одного или нескольких реагирующих веществ приведет к увеличению скорости реакции (рис. 8-1). При понижении концентрации наблюдается противоположное влияние. Именно такое поведение обнаружено при реакции между HSO_3^- и IO_3^- в водном растворе. В этом случае концентрации изменяли путем добавления или удаления из сферы реакции реагирующих веществ или растворителя. В газах, которые тоже представляют собой гомогенные системы, концентрация какого-либо одного реагирующего вещества может быть увеличена путем введения дополнительного количества этого вещества в реакционную смесь. Концентрации всех газообразных компонентов можно увеличить одновременно, уменьшая объем, занимаемый смесью. Уменьшение объема в результате сжатия смеси газов приводит к повышению концентрации всех реагирующих веществ и, следовательно, к увеличению скоростей протекающих реакций. Увеличение объема за счет расширения газов приводит к обратному результату.

В гетерогенной системе реагирующие компоненты находятся в двух или трех различных фазах. Вот пример такой реакции:

$$\text{Древесина (тв)} + O_2\ (г) \xrightarrow{\text{Горение}} CO_2\ (г) + H_2O\ (г)$$

В системе такого рода скорость реакции зависит от площади поверхности раздела фаз или, другими словами, от площади соприкосновения. Так, полено горит на воздухе сравнительно медленно. Если увеличить свободную поверхность, расколов полено на щепки, то горение значительно ускорится. Далее, если полено превратить в мелкие опилки и затем поджечь их в виде взвеси в токе воздуха, то горение будет происходить со скоростью

взрыва. Если одно из реагирующих веществ — газ, как в рассмотренном выше примере, то его концентрация также является фактором, определяющим скорость реакции. Кусок древесины горит в чистом кислороде гораздо быстрее, чем на воздухе, который содержит только около 20% кислорода.

Мы видим, что на основании теории столкновений можно объяснить, какие факторы и как влияют на скорость реакции. Вполне разумно считать, что скорости реакций зависят от числа столкновений молекул реагирующих веществ. И нас удивляет, что в отдельных случаях концентрации некоторых реагирующих веществ не влияют на скорости реакций. Объяснение этому мы найдем при изучении отдельных стадий реакции, т. е. при изучении механизма реакции.

8-1.3. Механизм реакций

Как было установлено, столкновение частиц — необходимое условие протекания химических реакций. Этими частицами могут быть атомы, молекулы или ионы. В результате столкновений могут происходить перегруппировки атомов и возникновение новых химических связей, в результате чего образуются новые вещества. В качестве примера опять рассмотрим реакцию между ионами Fe^{2+} и MnO_4^- в кислом водном растворе:

$$5Fe^{2+}\ (\text{водн}) + MnO_4^-\ (\text{водн}) + 8H^+\ (\text{водн}) \longrightarrow 5Fe^{3+}\ (\text{водн}) + Mn^{2+}\ (\text{водн}) + 4H_2O \quad (7)$$

Уравнение показывает, что пять ионов Fe^{2+}, один ион MnO^-_4 и восемь ионов H^+ (всего четырнадцать ионов) должны реагировать друг с другом. Если бы эта реакция протекала в одну стадию, все четырнадцать ионов должны были бы столкнуться друг с другом *одновременно*. Вероятность такого столкновения чрезвычайно мала — настолько мала, что реакция, зависящая от такого столкновения, происходила бы с бесконечно малой скоростью. Поскольку реакция протекает с заметной скоростью, она должна состоять из нескольких стадий, причем ни на одной из стадий не происходит такого маловероятного столкновения.

Одновременное столкновение даже четырех молекул химики считают чрезвычайно маловероятным, если концентрация реагирующих веществ невелика или если эти вещества находятся в газовой фазе. Мы делаем вывод, что сложная химическая реакция, протекающая с измеримой скоростью, состоит из ряда более простых стадий. Изучение этих стадий позволяет раскрыть **механизм реакции**.

Рассмотрим окисление газообразного бромистого водорода HBr — реакцию, протекающую с заметной скоростью в интервале температур 400—600° С:

$$4HBr\ (г) + O_2\ (г) \longrightarrow 2H_2O\ (г) + 2Br\ (г) \quad (8)$$

Согласно теории столкновений, можно ожидать, что увеличение парциального давления (и, следовательно, концентрации) как HBr, так и O_2 приведет

к увеличению скорости реакции. Опыты подтверждают это предположение. Количественные исследования скорости реакции (8) при различных давлениях и соотношениях реагирующих веществ показывают, что кислород и бромистый водород в равной мере влияют на изменение скорости реакции. Однако, поскольку при реакции (8) на каждую молекулу кислорода расходуются четыре молекулы HBr, возникает вопрос, почему изменение давления HBr оказывает точно такое же влияние на скорость реакции, как и равноценное изменение давления O_2.

Объяснение можно найти, если детально рассмотреть промежуточные стадии, через которые протекает реакция (8). В суммарной реакции совместно участвуют пять молекул — четыре молекулы HBr и одна молекула O_2. Однако вероятность одновременного столкновения пяти молекул в газовой фазе практически равна нулю. Реакция должна протекать через ряд более простых стадий.

Предполагается, что реакция (8) состоит из следующих стадий:

$$HBr + O_2 \longrightarrow HOOBr \text{ Медленная реакция} \quad (9)$$

$$HOOBr + HBr \longrightarrow 2HOBr \text{ Быстрая реакция} \quad (10)$$

$$HOBr + HBr \longrightarrow H_2O + Br_2 \text{ Быстрая реакция} \quad (11)$$

Рассматривая написанные уравнения, мы замечаем, что сложение реакций (9) и (10) и удвоенной реакции (11) дает суммарную реакцию (8). Далее мы видим, что в каждой из промежуточных стадий участвуют только две молекулы. Наконец, предположение, что реакция (9) медленная, а реакции (10) и (11) быстрые, объясняет, почему HBr и O_2 оказывают одинаковое влияние на скорость реакции.

Реакция (9) определяет скорость всей реакции окисления бромистого водорода. С какой скоростью образуется HOOBr в результате медленной реакции (9), с такой же скоростью это соединение вступает в быструю реакцию (10). Но независимо от скорости реакций (10) и (11) вода H_2O и бром Br_2 могут образовываться в результате этих реакций только с такой скоростью, которая равна скорости самой медленной реакции. Следовательно, факторы, определяющие скорость реакции (9), определяют и скорость всего процесса окисления.

Ряд реакций — (9), (10) и (11) — называется механизмом суммарной реакции (8). Поскольку реакция (9) — самая медленная из них, она и является стадией, определяющей скорость окисления. *Самая медленная реакция механизма реакции называется* ***стадией, определяющей скорость суммарной реакции.***

Этот пример имеет две особенности общего характера. Во-первых, ни для одной из стадий механизма реакции не требуется одновременного столкновения более двух частиц. *Большинство химических реакций протекает через стадии, каждая из которых включает только двойные столкновения.* Во-вторых, общее (или суммарное) уравнение реакции *не отражает* механизма этой реакции. Вообще *механизм реакции нельзя вывести на основа-*

нии суммарного уравнения. Различные стадии, на которых происходят перегруппировка и рекомбинация атомов, должны быть определены экспериментальным путем.

УПРАЖНЕНИЕ 8-2

Допустим, пять человек заняты мытьем большого количества очень грязной посуды. Двое убирают посуду со стола и передают третьему, который моет ее и передает дальше. Двое вытирают и складывают посуду. От кого из них в основном зависит скорость мытья посуды? В свете вашего ответа рассмотрите, как изменится общая скорость работы, если в нее включится шесть человек: а) для уборки столов, б) для мытья посуды, в) для вытирания и складывания посуды.

8-1.4. Количественное влияние концентрации

Механизм реакции устанавливается на основании количественного определения зависимости скорости реакции от концентрации или парциальных давлений реагирующих веществ. Для интерпретации результатов таких исследований необходимо развить теорию столкновений.

Рассмотрим реакцию между газообразным водородом H_2 и парами иода I_2:

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) \longrightarrow 2HI\ (г) \qquad (12)$$

Каждый раз, когда молекула водорода сталкивается с молекулой иода, может произойти реакция. Частота таких столкновений для отдельной молекулы H_2 определяется числом присутствующих молекул I_2. При увеличении вдвое числа молекул I_2 в единице объема удвоится и число столкновений. При увеличении числа молекул I_2 в единице объема втрое число столкновений возрастет в 3 раза. Поскольку концентрацию иода определяет его парциальное давление, скорость реакции пропорциональна парциальному давлению иода:

$$r_1 = k_1\ [p_{I_2}] \qquad (13)$$

Путем таких же рассуждений можно прийти к выводу, что скорость реакции пропорциональна парциальному давлению водорода:

$$r_2 = k_2\ [p_{H_2}] \qquad (14)$$

Таким образом, скорость реакции должна быть пропорциональна *произведению* парциальных давлений иода и водорода:

$$r = k[p_{H_2}]\ [p_{I_2}] \qquad (15)$$

8-1.5. Влияние температуры. Теория столкновений

Как установлено экспериментально, температура заметно влияет на скорость химических реакций. Так, при повышении температуры ускоряется реакция между IO_3^- и HSO_3^-. Качественно это то же самое влияние, которое наблюдается при горении свечи на воздухе. Спичкой зажигают свечу, при этом повышается ее температура (около фитиля). При реакции горения выделяется тепло, достаточное для поддержания высокой температуры. Таким образом обеспечивается определенная скорость реакции. Так же можно объяснить, почему происходит взрыв смеси бытового газа и воздуха от горящей сигареты. Около горящего конца сигареты температура газа повышается и начинается реакция, протекающая все быстрее с выделением тепла. За счет этого тепла повышается температура ближайших областей, и реакция еще больше ускоряется. Скорость реакции продолжает возрастать (в течение примерно 1 миллисекунды) до тех пор, пока не достигнет скорости взрыва — наиболее быстрой реакции, возможной по теории столкновений. Повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции.

Во всех этих реакциях (и почти во всех других) повышение температуры оказывает очень резко выраженное влияние, всегда ускоряя реакцию. Возникают два вопроса: «Почему при повышении температуры увеличивается скорость реакции?» и «Почему повышение температуры оказывает такое большое влияние?». Чтобы ответить на эти вопросы, вернемся к теории столкновений.

На основании того, что мы знаем о размерах молекул, можно вычислить, что время столкновения отдельной молекулы CH_4 с молекулой кислорода в смеси бытового газа (метана CH_4) с воздухом составляет примерно 0,001 микросекунды (10^{-9} *сек.*). Это значит, что каждую секунду молекула метана сталкивается с 10^9 молекулами кислорода! Но реакция не протекает с заметной скоростью. Мы можем сделать вывод, что большинство столкновений неэффективно или что теория столкновений не дает достаточно хорошего объяснения. Мы увидим, что справедливо первое предположение. Почему же большинство столкновений может оказаться неэффективным с точки зрения теории столкновений?

Химики обнаружили, что столкновение приводит к химической реакции *только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают энергией, превышающей некоторую определенную величину*. Вернемся к примеру с машинами, движущимися по шоссе. При движении в один ряд часто ощущаются слабые толчки передней или задней машины. Машины не получают при этом повреждений — портится только настроение. Но иногда они сталкиваются при движении на большой скорости. Если это происходит с достаточной силой, то от толчка автомобиль может опрокинуться и на кузове образуются вмятины. Как при столкновении на большой скорости происходит автомобильная авария, так и столкновение молекул с большей энергией приводит к «молекулярной аварии», которую мы называем химической реакцией. Подобно тому как вмятины на кузове появляются при определенной

силе удара, для осуществления реакции тоже необходимо определенное количество энергии. В том случае, если имеющаяся энергия превышает «пороговую энергию», реакция может происходить; если же энергия меньше «пороговой», реакция не происходит.

Распределение кинетической энергии. При обсуждении пороговой энергии возникает вопрос, какой энергией обладают молекулы при данной температуре. Мы уже сравнивали молекулы газа с бильярдными шарами, сталкивающимися с бортами стола. Когда при отскоке шары сталкиваются друг с другом, некоторые из них начинают двигаться быстрее, а некоторые — медленнее. Ведут ли себя молекулы так же? Ответ дает эксперимент.

На рис. 8-2 показан прибор для измерения распределения атомов и молекул по скоростям. Он состоит из двух дисков — *I* и *II*, быстро вращающихся на общей оси. Диски вращаются в вакуумной камере перед нагревателем, где находится расплавленное олово при контролируемой температуре. Пары металла выходят через небольшое отверстие в стенке нагревателя и сталкиваются с вращающимся диском *I*. Когда диск занимает положение, показанное на рис. 8-2, *Б*, небольшое количество пара проходит через прорезь в диске *I*. В следующий момент, как это изображено на рис. 8-2, *В*, атомы олова проходят часть пути по направлению ко второму вращающемуся диску. Наиболее быстрые атомы прошли больший путь — они как бы «лидируют». Наиболее медленные атомы начинают отставать. Еще через некоторое время, как это изображено на рис. 8-2, *Г*, атомы еще продвигаются вперед; самые быстрые из них достигают второго диска *(II)* и оседают на нем. Место, где оседает отдельный атом на поверхности диска *II*, зависит от скорости движения этого атома между дисками *I* и *II* и от скорости вращения диска *II*. Атомы олова, которые прорываются через прорезь диска *I*, отлагаются в виде слоя на поверхности диска *II*. Структура слоя олова на поверхности диска *II* определяется распределением по скоростям атомов, выходящих из нагревателя при температуре *T*. На рис. 8-3 изображен диск *II*, разделенный на части. Самые быстрые атомы оседают в частях 3, 4 и 5, самые медленные — в частях 10 и 11. Если после этого диск разрезать и взвесить каждую часть, то можно определить количество олова, осевшего на них. График, показывающий вес олова для различных частей диска, дает распределение атомов по скоростям.

Ясно, что кривая рис. 8-3 дает сведения о распределении по кинетической энергии. Изменяя скорость вращения дисков и расстояние между ними, можно вычислить скорость, с которой должен двигаться атом, чтобы попасть на определенную часть диска. Зная массу атома и его скорость, можно определить кинетическую энергию атома. На рис. 8-4 показано влияние температуры на распределение атомов по кинетической энергии. При температуре T_1 небольшое число атомов имеет очень низкие кинетические энергии, а некоторые атомы — очень высокие. Большинство атомов обладает промежуточными значениями кинетической энергии, как это показано на графике сплошной кривой. При более высокой температуре (T_2) распределение по

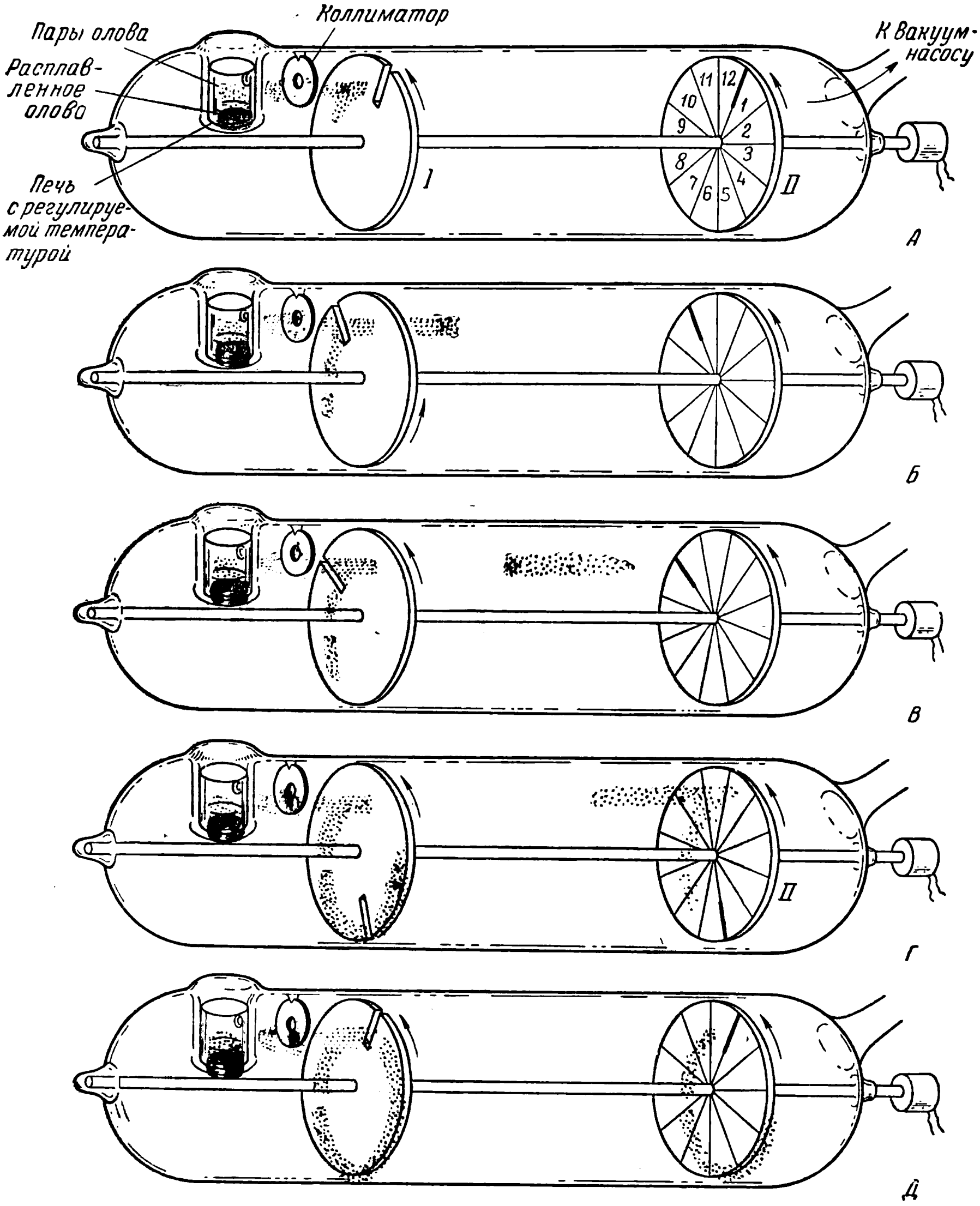


Рис. 8-2. Прибор для определения скоростей движения атомов.

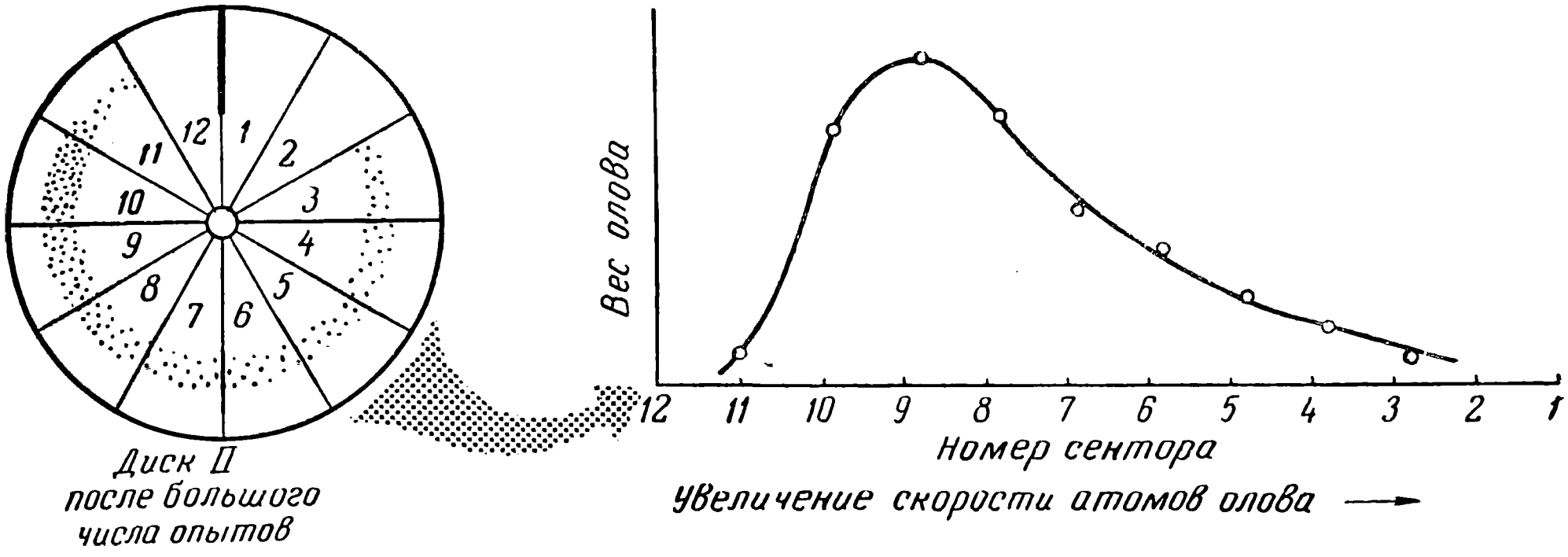


Рис. 8-3. Распределение атомов (молекул) по скоростям движения на поверхности вращающегося диска.

энергиям изменяется, как показывает пунктирная кривая. Мы видим, что при повышении температуры увеличивается число молекул, имеющих высокую кинетическую энергию. Более того, при переходе от температуры T_1 к T_2 значительно увеличивается число молекул с кинетической энергией выше среднего значения.

Пороговая энергия и скорость реакции. Мы можем использовать полученные кривые для решения нашей задачи о скорости реакции. Предположим, что реакция может происходить только в том случае, если сталкиваются две молекулы с кинетической энергией, превышающей пороговую энергию E. На рис. 8-4 показан типичный случай. При температуре T_1 площадь с двойной штриховкой пропорциональна числу молекул, обладающих пороговой или более высокой энергией. Поскольку такую энергию имеет лишь небольшое число молекул, эффективны немногие столкновения, и реакция протекает медленно. Но если увеличить температуру до T_2, то число молекул с кинетической энергией E или более высокой энергией возрастает пропорционально площади с косой штриховкой. Чтобы значительно изменилась площадь, ограниченная «хвостом» кривой распределения по энергиям, требуется лишь небольшое изменение температуры. Следовательно, скорость реакции очень чувствительна к изменению температуры.

Мы рассмотрели «типичный» случай, когда область значений E близко расположена к «хвосту» кривой распределения по энергиям. Предположим, что это не так. Пусть значение энергии E находится вблизи максимума кривой для температуры T_1 или даже влево от него. Тогда большое число молекул будет иметь необходимую энергию даже при более низкой температуре (T_1). Поскольку столкновения происходят так быстро (вспомните, что одно столкновение происходит примерно за 10^{-9} *сек*), реак-

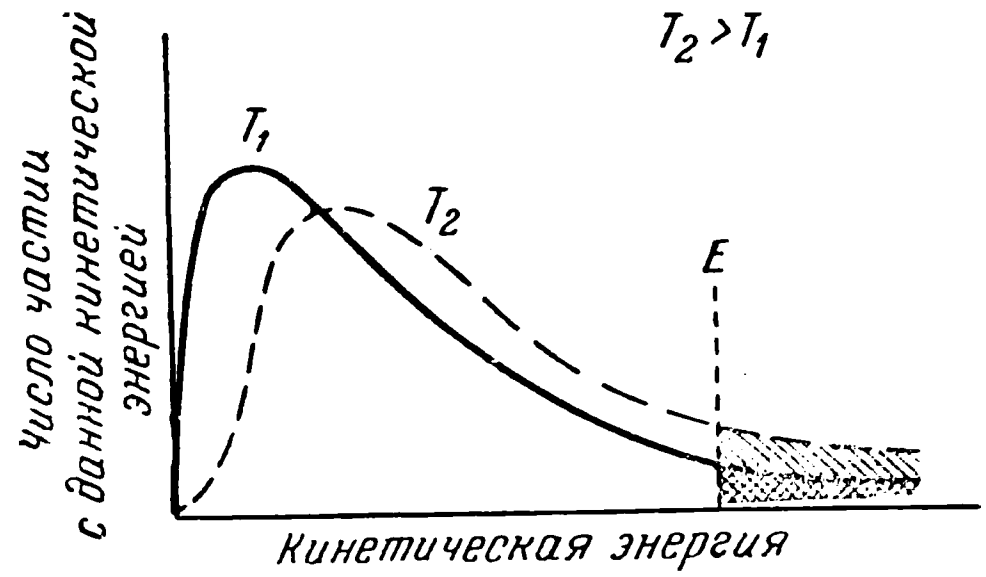


Рис. 8-4. Влияние температуры на распределение атомов (молекул) по энергиям.

ция происходит в мгновение ока. Реакции подобного типа называют *мгновенными*. Распределение молекул по энергиям, изображенное на рис. 8-4, характерно только для медленной реакции.

Следует отметить, что при повышении температуры тоже увеличивается число столкновений молекул, что приводит к увеличению скорости реакции. Однако на скорость реакции большее влияние оказывает повышение эффективности столкновений за счет кинетической энергии, чем увеличение их числа.

8-2. ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Зная распределение молекул по скоростям, можно выяснить, как зависит от температуры частота столкновений молекул, обладающих энергией, превышающей пороговую энергию E. Теперь мы можем расширить наши знания о влиянии энергии на скорость реакции.

8-2.1. Энергия активации

Предположим, вы совершаете автомобильную поездку из одного города в другой, причем на пути вам предстоит пересечь горы. Как показано на рис. 8-5, ваш путь пролегает через перевал высотой 1300 *м*. Несомненно, эта часть пути будет наиболее медленной, и за это время ваш автомобиль подвергнется очень тяжелым испытаниям. На этой высоте в радиаторе закипает вода и затрудняется работа двигателя. Перевал могут преодолеть далеко не все автомобили. Однако этот перевал — самый низкий в горах, лежащих на вашем пути, и такой маршрут наиболее удобен. Если ваш автомобиль сможет преодолеть перевал, вы, несомненно, попадете в город, куда держите путь.

Приведенный пример может служить иллюстрацией к объяснению химических реакций. Если при столкновении молекул происходит реакция, то атомы мгновенно должны образовать группировки, которые менее устойчивы, чем реагирующие вещества или продукты реакции. Эти груп-

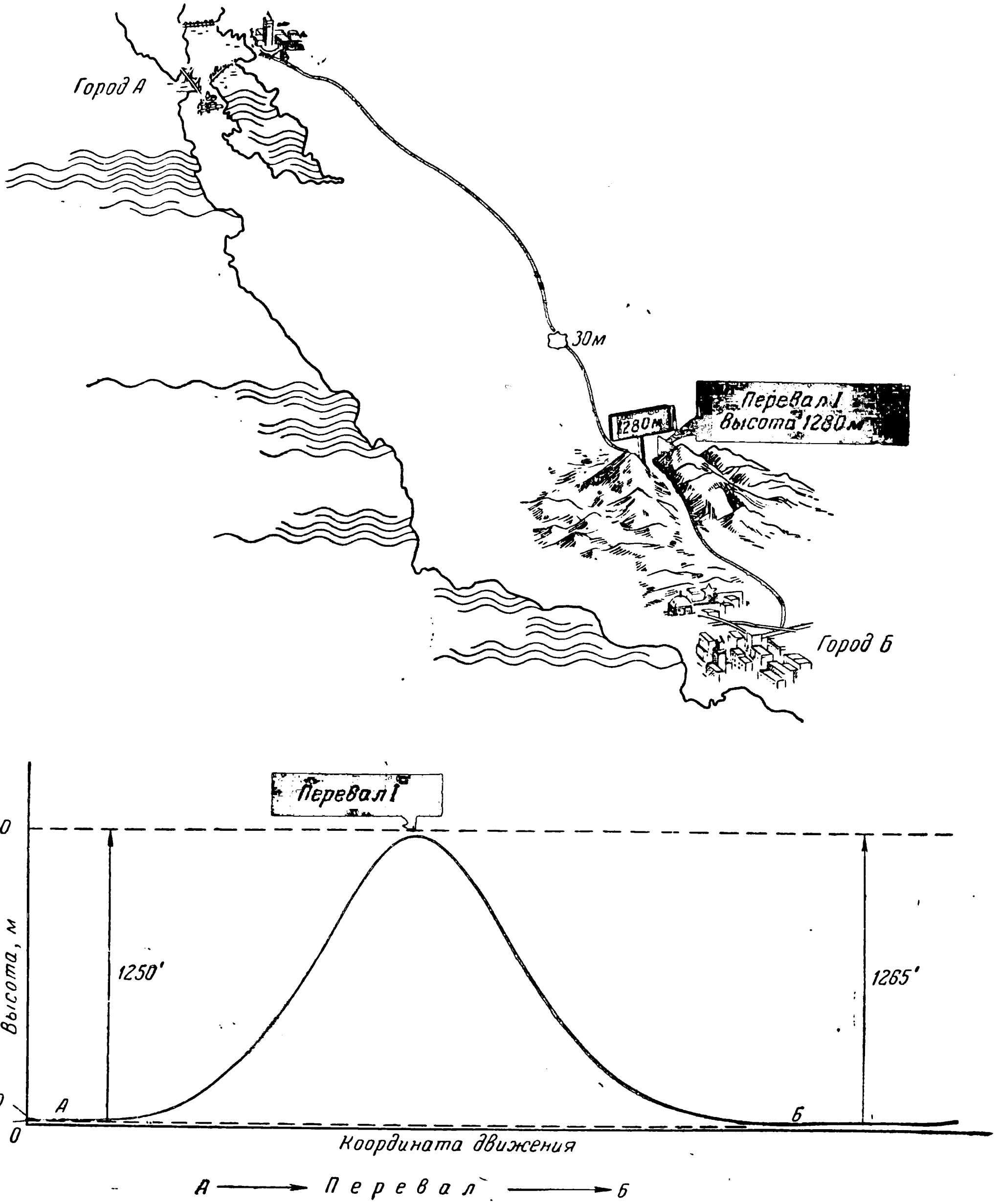


Рис. 8-5. Схема перевала между городами А и Б.

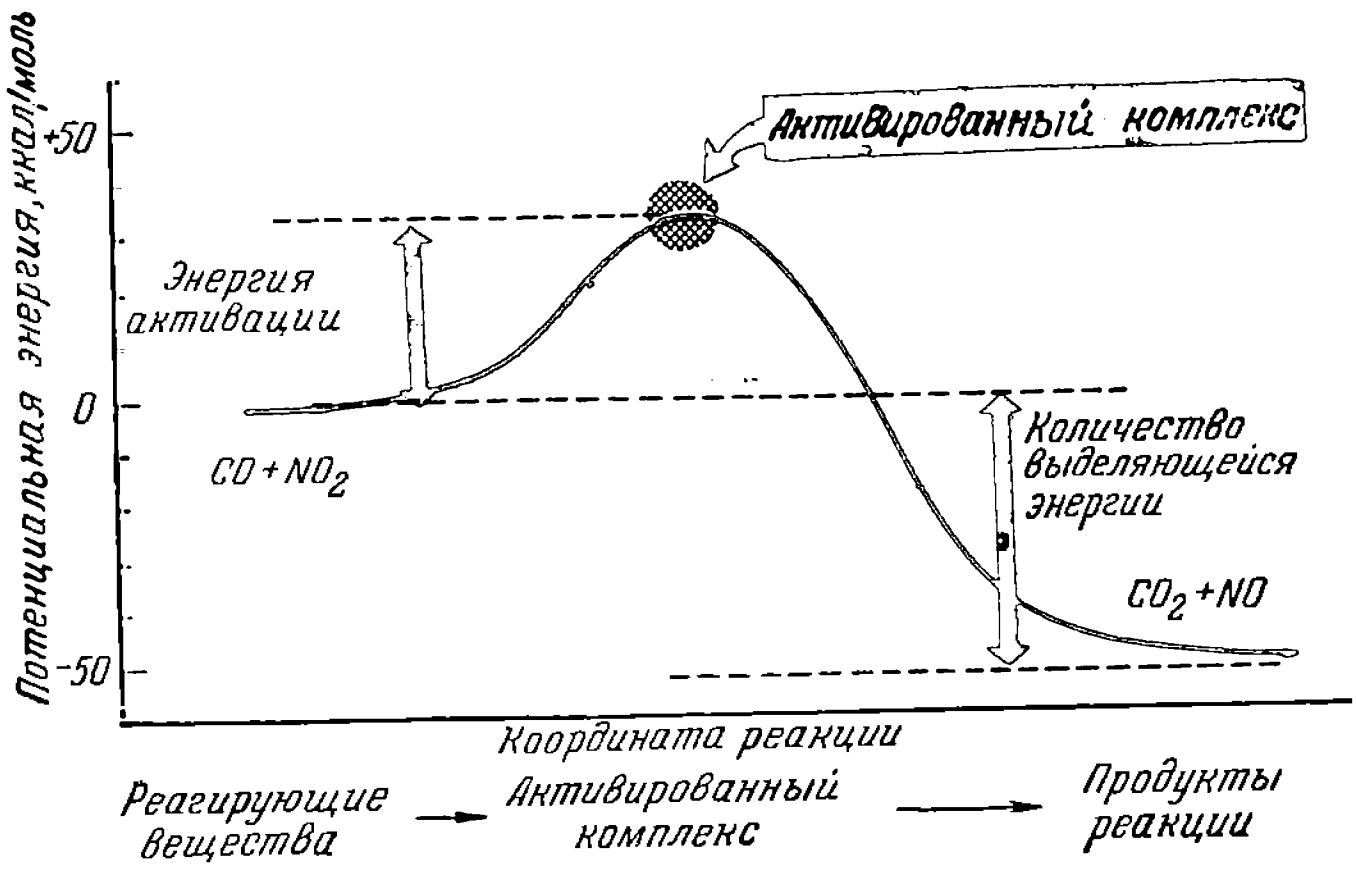


Рис. 8-6. Диаграмма потенциальной энергии для реакции $CO + NO \longrightarrow CO_2 + NO$.

пировки молекул, богатые энергией, являются как бы перевалом — энергетическим барьером между реагирующими веществами и продуктами реакции. Только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают энергией, достаточной для преодоления барьера, создаваемого неустойчивыми группировками, может происходить реакция. Этот барьер определяет «пороговую энергию», или минимальную энергию, необходимую для протекания реакции. Эта энергия называется **энергией активации.**

Этот барьер можно представить графически, пользуясь рис. 7-1, который показывает относительные энергии реагирующих веществ и продуктов реакции. Диаграмма, изображенная на рис. 8-6, соответствует маршрутной карте в нашем примере с автомобильной поездкой. Эта диаграмма иллюстрирует реакцию между окисью углерода CO и двуокисью азота NO_2 с образованием двуокиси углерода CO_2 и окиси азота NO. Горизонтальная ось диаграммы, называемая *координатой реакции*, отражает ход реакции. Продвигаясь слева направо по координате реакции, молекулы CO и NO_2 приближаются друг к другу, сталкиваются и проходят через промежуточные стадии реакции, которые приводят к образованию CO_2 и NO, и, наконец, происходит разделение последних двух молекул. По вертикальной оси откладывается общая потенциальная энергия системы. Таким образом, кривая описывает изменение потенциальной энергии во время столкновения, которое приводит к реакции. На преодоление потенциального энергетического «барьера» с целью осуществления реакции обычно расходуется кинетическая энергия сталкивающихся частиц, определяемая температурой.

Проделаем путь слева направо вдоль кривой и опишем, что́ при этом происходит. На горизонтальном участке кривой слева происходит сближение молекул CO и NO_2. В этой области молекулы обладают кинетической энергией и их общая потенциальная энергия не изменяется. Начало подъема кривой означает, что две молекулы сблизились достаточно, чтобы оказывать взаимное влияние. При сближении молекулы движутся медленнее, так как их кинетическая энергия переходит в потенциальную, что приводит к подъему кривой. Если их кинетическая энергия была достаточно велика, то они могут проделать весь путь до вершины энергетического «барьера». Достижение этой точки можно объяснить следующим образом: молекулы CO и NO_2 имели достаточную кинетическую энергию для преодоления взаимного отталкивания их ядер и отрицательных электронных облаков и поэтому тесно сближаются. На вершине энергетического барьера молекулярная группировка неустойчива и могут происходить как прямая реакция (с образованием CO_2 и NO), так и обратная реакция (с образованием CO и NO_2). Эта промежуточно образующаяся группировка, имеющая очень важное значение (ее потенциальная энергия определяет энергию активации), называется **активированным комплексом.**

Итак, имеются две возможности распада активированного комплекса: 1) на две исходные молекулы — CO и NO_2, которые будут повторять свой прежний путь по кривой, или 2) на молекулы CO_2 и NO. Последняя возможность представлена движением вниз по ветви кривой вправо от барьера. Пологий участок кривой справа показывает, что молекулы CO_2 и NO удалены друг от друга на достаточно большое расстояние и не оказывают взаимного влияния, а потенциальная энергия активированного комплекса снова перешла в кинетическую.

В том случае, когда молекулы CO и NO_2 не обладают энергией, достаточной для достижения вершины барьера, они приближаются к точке, расположенной на некотором расстоянии от барьера. В результате взаимного отталкивания они отдаляются друг от друга и возвращаются по левой ветви кривой.

Мы определили разность между высокой потенциальной энергией активированного комплекса и низкой энергией реагирующих веществ как энергию активации. ***Энергия активации*** — это энергия, необходимая для *превращения реагирующих веществ в состояние активированного комплекса*. Этот процесс может включать ослабление или разрыв связей, сближение молекул реагирующих веществ в противодействие силам отталкивания и накопление энергии в колеблющейся молекуле, так что при столкновении она вступает в реакцию. При повышении температуры скорость реакции возрастает за счет увеличения числа столкновений молекул с энергией, достаточной для образования такого активированного комплекса. Величина энергии активации для реакции может быть определена экспериментально путем измерения скорости реакции в зависимости от температуры.

8-2.2. Теплота реакции

Из рис. 8-6 можно определить теплоту реакции. В нашем примере реагирующие вещества обладают большей общей энергией, чем продукты реакции. Это значит, что в ходе реакции будет *освобождаться* дополнительное количество энергии. Эта реакция является *экзотермической.* Рис. 8-6 показывает, что на 1 моль прореагировавшей окиси углерода выделяется 54 *ккал* тепла. Следует отметить, что высота энергетического барьера между реагирующими веществами и продуктами реакции не влияет на выделение тепла. Мы должны затратить определенное количество энергии, равное энергии активации, для достижения вершины барьера, но при движении вниз по другую сторону барьера мы получаем всю эту энергию обратно.

Рассмотрим теперь обратную реакцию. Нам нет необходимости строить другую диаграмму реакции, так как рис. 8-6 вполне нас удовлетворяет. Нас интересует реакция CO_2 и NO с образованием CO и NO_2:

$$CO + NO_2 \leftarrow CO_2 + NO \qquad (16)$$

Эта реакция начинается при более низкой энергии по сравнению с той, которая соответствует химической устойчивости $CO + NO_2$ (см. кривую на рис. 8-6 слева от энергетического барьера). Разность энергий — теплота этой реакции — точно равна теплоте обратной реакции, но противоположна по знаку. При этой реакции *поглощается* 54 *ккал* тепла на 1 моль образовавшейся окиси углерода. Эта реакция *эндотермическая.*

Рис. 8-6 дает также интересные данные о скорости обратной реакции [реакция (16)]. Скорость этой реакции определяется энергетическим барьером, стоящим на пути сталкивающихся молекул CO_2 и NO. Мы видим из диаграммы, что энергия активации этой реакции выше, чем энергия активации реакции, которую мы рассматривали раньше. Кроме того, разность этих двух значений энергии активации точно равна теплоте реакции. Мы делаем вывод, что реакция между CO_2 и NO должна идти медленнее при любой данной температуре, чем обратная реакция между CO и NO_2, если скорости реакций сравниваются при одинаковых парциальных давлениях.

Соотношение между энергиями активации прямой и обратной реакций можно выразить математически. Энергия активации обозначается символом $\Delta H^{\ddagger}$. Поэтому можно записать так:

$$\Delta H^{\ddagger}_{\text{п}} = \Delta H^{\ddagger}_{\text{л}} + \Delta H \qquad (17)$$

где $\Delta H^{\ddagger}_{\text{п}}$ — энергия активации реакции, протекающей слева направо (всегда эндотермическая); $\Delta H^{\ddagger}_{\text{л}}$ — энергия активации реакции, протекающей справа налево (всегда эндотермическая); ΔH — тепло, поглощаемое во время реакции, протекающей слева направо (величина ΔH может быть как положительной, так и отрицательной).

Теплота реакции ΔH положительна, если тепло поглощается при протекании реакции слева направо, и отрицательна, если тепло выделяется. В нашем примере $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$

$$\Delta H^{\ddagger}_{\text{п}} = + 32 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H^{\ddagger}_{\text{л}} = + 86 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H = - 54 \text{ ккал/моль}$$

Как мы видим, (32) = (86) + (—54), что находится в соответствии с уравнением (17). Это соотношение важно, так как с его помощью, зная только *две* величины из трех ($\Delta H^{\ddagger}_{\text{п}}$, $\Delta H^{\ddagger}_{\text{л}}$ и ΔH), можно определить третью. Например, если мы измерили теплоту реакции ΔH, а также скорость реакции между CO и NO_2 для того, чтобы определить $\Delta H^{\ddagger}_{\text{п}}$, то по уравнению (17) сможем вычислить $\Delta H^{\ddagger}_{\text{л}}$. Зная $\Delta H^{\ddagger}_{\text{л}}$, мы получаем определенные сведения о скорости реакции между CO_2 и NO.

8-2.3. Действие катализаторов

Многие реакции протекают очень медленно, если просто смешать реагирующие вещества, но их можно значительно ускорить путем введения некоторых других веществ. Эти вещества, называемые **катализаторами**, не расходуются при реакции. Процесс увеличения скорости реакции с помощью катализатора называется **катализом**. Вы уже познакомились по крайней мере с одним примером каталитического действия — влиянием ионов Mn^{2+} на реакцию между оксалат-ионами $C_2O_4^{2-}$ и перманганат-ионами MnO_4^- в водном растворе.

Чтобы нагляднее объяснить действие катализатора, вспомним наш пример с автомобильной поездкой из одного города в другой через горы. На рис. 8-7 изображен этот труднопреодолимый перевал, лежащий на пути между городами. Не всякий автомобиль может преодолеть этот перевал, поэтому была построена другая дорога на морском побережье. Эта дорога несколько длиннее, но проходит через перевал высотой всего 300 *м*. Некоторые путешественники все еще пользуются старой дорогой, но теперь можно ехать и новой дорогой. В результате за день большее количество людей может проехать из одного города в другой. Разумеется, с постройкой новой дороги возрастает и интенсивность обратного движения.

На рис. 8-8 приведена аналогичная ситуация для химической реакции. Сплошная кривая показывает энергетический барьер активации, который необходимо преодолеть для осуществления реакции. Если же ввести катализатор, то реакция может протекать по иному пути с другим энергетическим барьером, как показано пунктирной кривой. Этот новый путь соответствует новому механизму реакции, по которому реакция прохо-

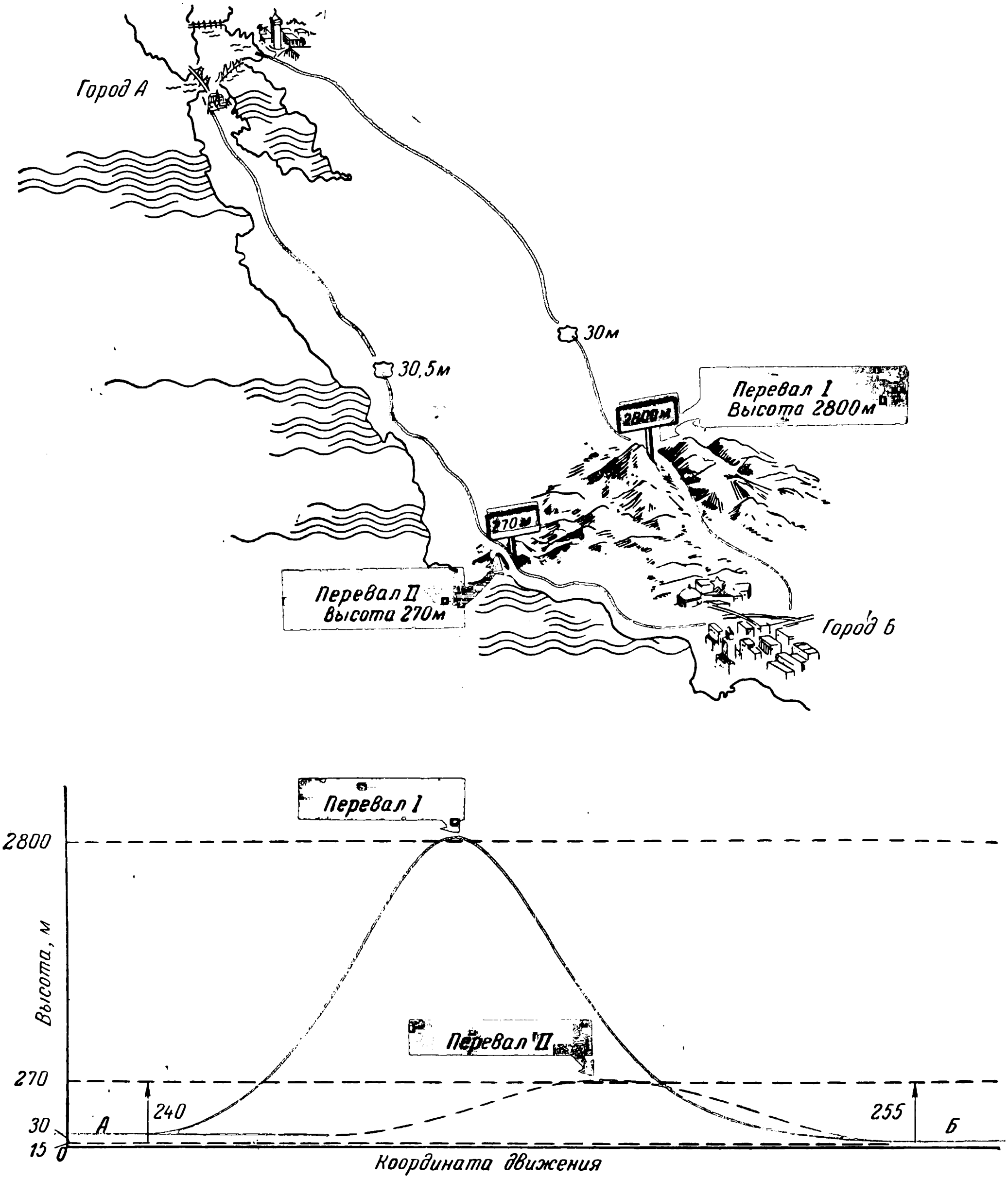


Рис. 8-7. Схема двух перевалов различной высоты между городами А и Б

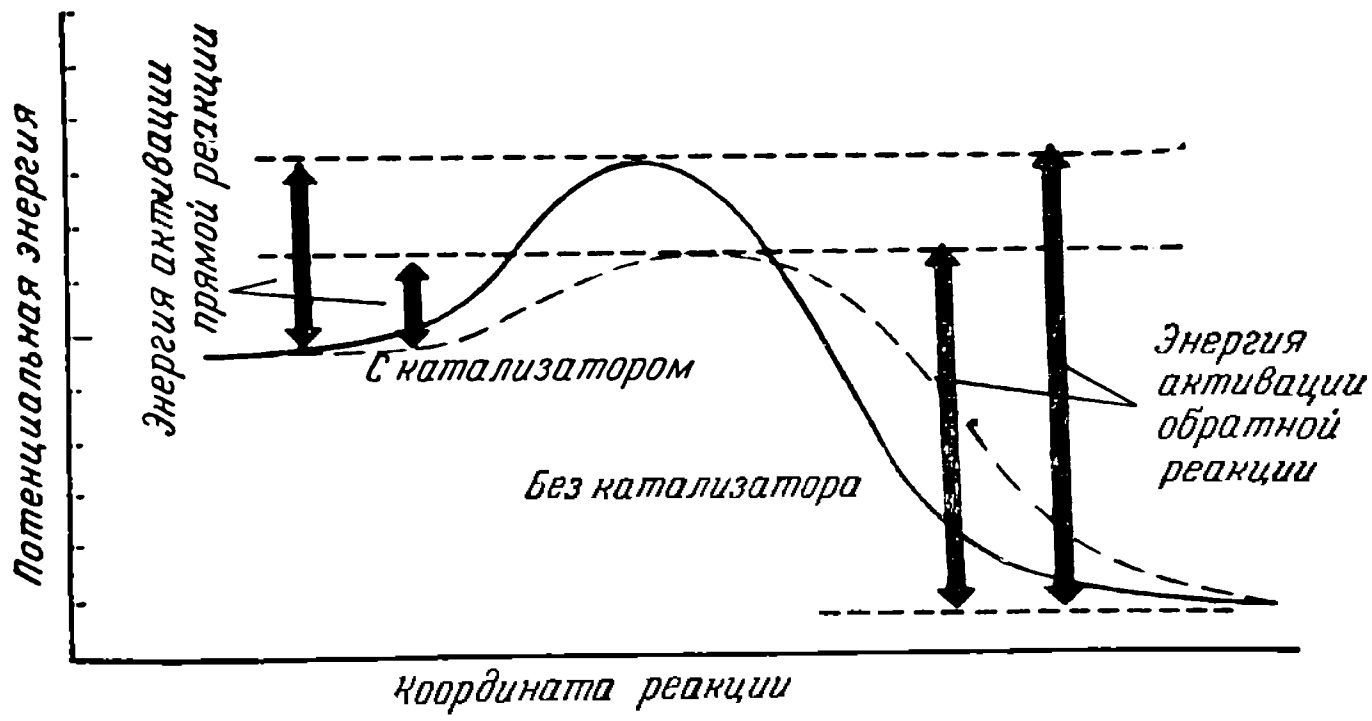


Рис. 8-8. Влияние катализатора на прямую и обратную реакции.

дит через стадию образования другого активированного комплекса. Следовательно, большее число частиц может преодолеть новый, более низкий энергетический барьер, что приводит к увеличению скорости реакции. Следует отметить, что энергия активации обратной реакции понижается на такую же величину, как и энергия активации прямой реакции. Это согласуется с экспериментальным фактом, который состоит в том, что вещество, катализирующее реакцию, оказывает равноценное влияние и на обратную реакцию, т. е. обе реакции ускоряются одинаково. Если катализатор увеличивает вдвое скорость реакции в прямом направлении, то при его действии скорость реакции в обратном направлении тоже возрастает вдвое.

8-2.4. Примеры катализаторов

Во всех каталитических реакциях катализатор принимает участие в промежуточных стадиях реакции — стадиях, которые не протекают в отсутствие катализатора. Сам катализатор должен регенерироваться на последующих стадиях. (Добавленное вещество, которое непрерывно расходуется при реакции, является реагирующим веществом, а не катализатором.) Примером может служить каталитическое действие кислоты при разложении муравьиной кислоты HCOOH. На рис. 8-9 изображена модель молекулы муравьиной кислоты . Атом углерода связан с атомом водорода, атомом кислорода и гидроксильной группой.

На рис. 8-10 показан возможный путь разложения молекулы муравьиной кислоты. Если атом водорода, связанный с углеродом, мигрирует к OH-группе, то связь углерод — кислород может разорваться с образованием молекулы воды и молекулы окиси углерода. Для этой миграции, показанной в центре рис. 8-10, требуется большое количество энергии. Это

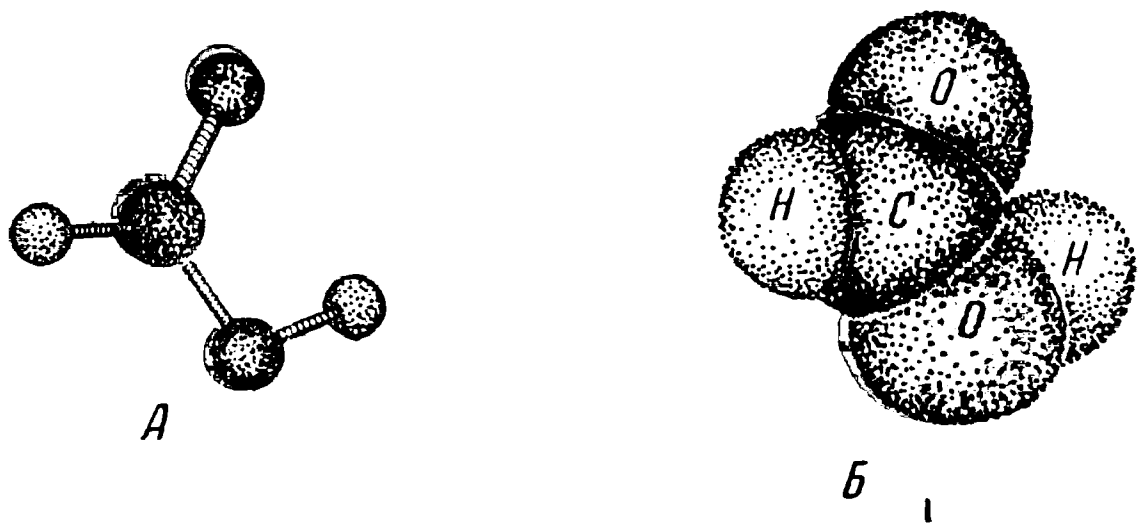


Рис. 8-9. Модели молекулы муравьиной кислоты

означает, что энергия активации реакции велика. Следовательно, реакция протекает очень медленно:

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO \qquad (18)$$

Если к водному раствору муравьиной кислоты добавить серную кислоту H_2SO_4, то окись углерода выделяется быстро. При добавлении фосфорной кислоты происходит то же самое. Общеизвестно, что обе эти кислоты в водном растворе диссоциируют с образованием ионов водорода H^+. Однако в результате точного анализа установлено, что при быстром разложении муравьиной кислоты концентрация ионов водорода постоянна. Очевидно, атомы водорода катализируют разложение муравьиной кислоты.

Химики имеют довольно ясное представление о том, как ионы H^+ катализируют реакцию (18). Присутствие ионов H^+ в растворе позволяет реакции протекать в другом направлении. Новый механизм реакции заключается в присоединении иона водорода к муравьиной кислоте, как показано на рис. 8-11. Таким образом, сначала катализатор расходуется на образование нового соединения $(HCOOH_2)^+$. В этом соединении одна из связей углерод — кислород ослаблена. Достаточно небольшого избытка энергии, чтобы произошла следующая реакция, приведенная на рис. 8-11, в результате которой образуются $(HCO)^+$ и H_2O. В конечном счете $(HCO)^+$ разлагается с образованием окиси углерода CO и ионов H^+. При этой последней реакции происходит регенерация катализатора — ионов H^+.

Каждая стадия этого нового механизма реакции подчиняется тем же принципам, что и простые реакции. Каждая реакция имеет определенную энергию активации. Для суммарной реакции кривая потенциальной энергии представляет собой просто семейство простых энергетических кривых последовательных стадий.

При новом механизме реакции наибольший расход энергии составляет только 18 *ккал* — значительно меньше, чем энергия активации некатализируемой реакции, приведенной на рис. 8-10. Поэтому скорость разложения муравьиной кислоты в присутствии ионов водорода значительно увеличивается.

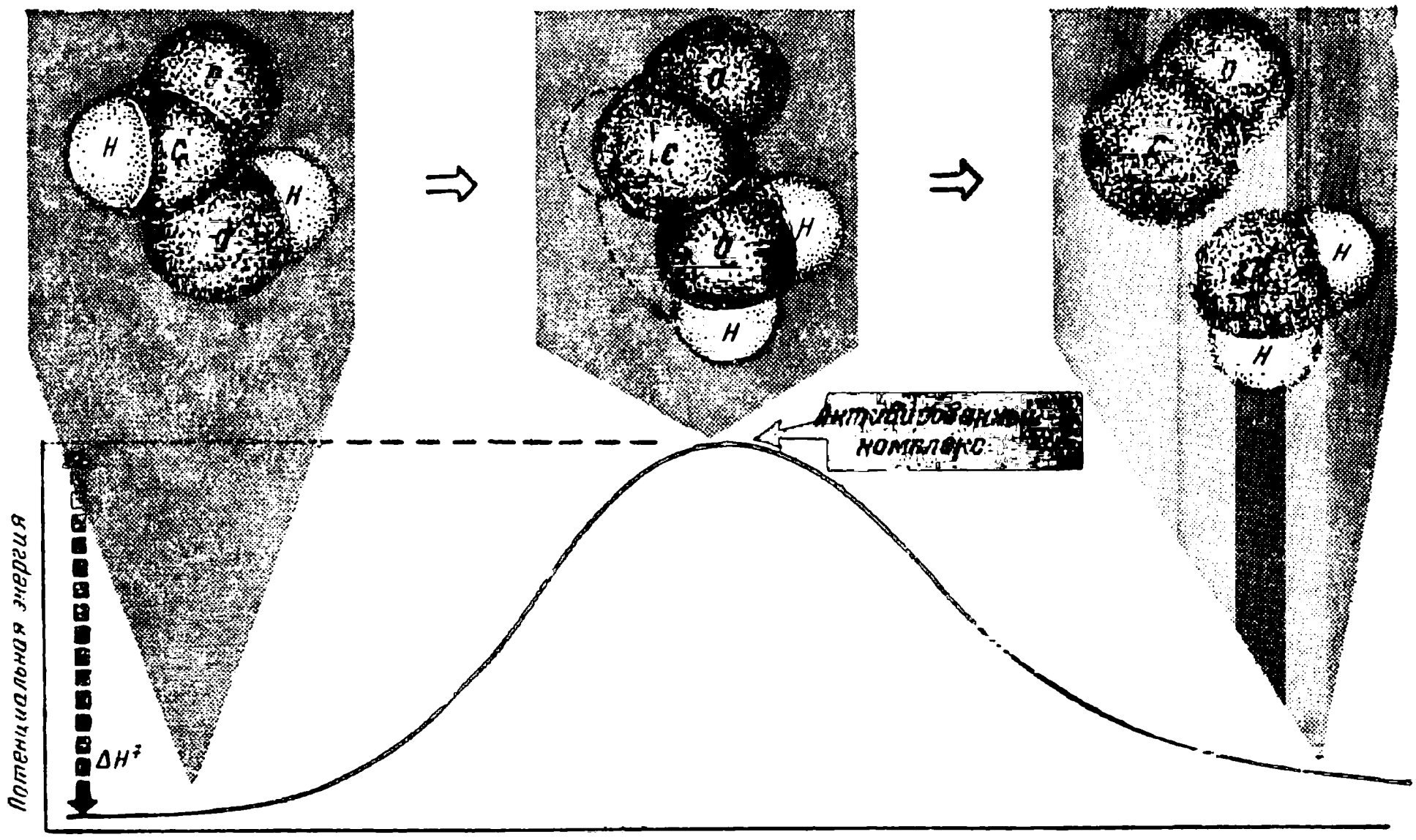


Рис. 8-10. Диаграмма потенциальной энергии для реакции разложения муравьиной кислоты в отсутствие катализатора.

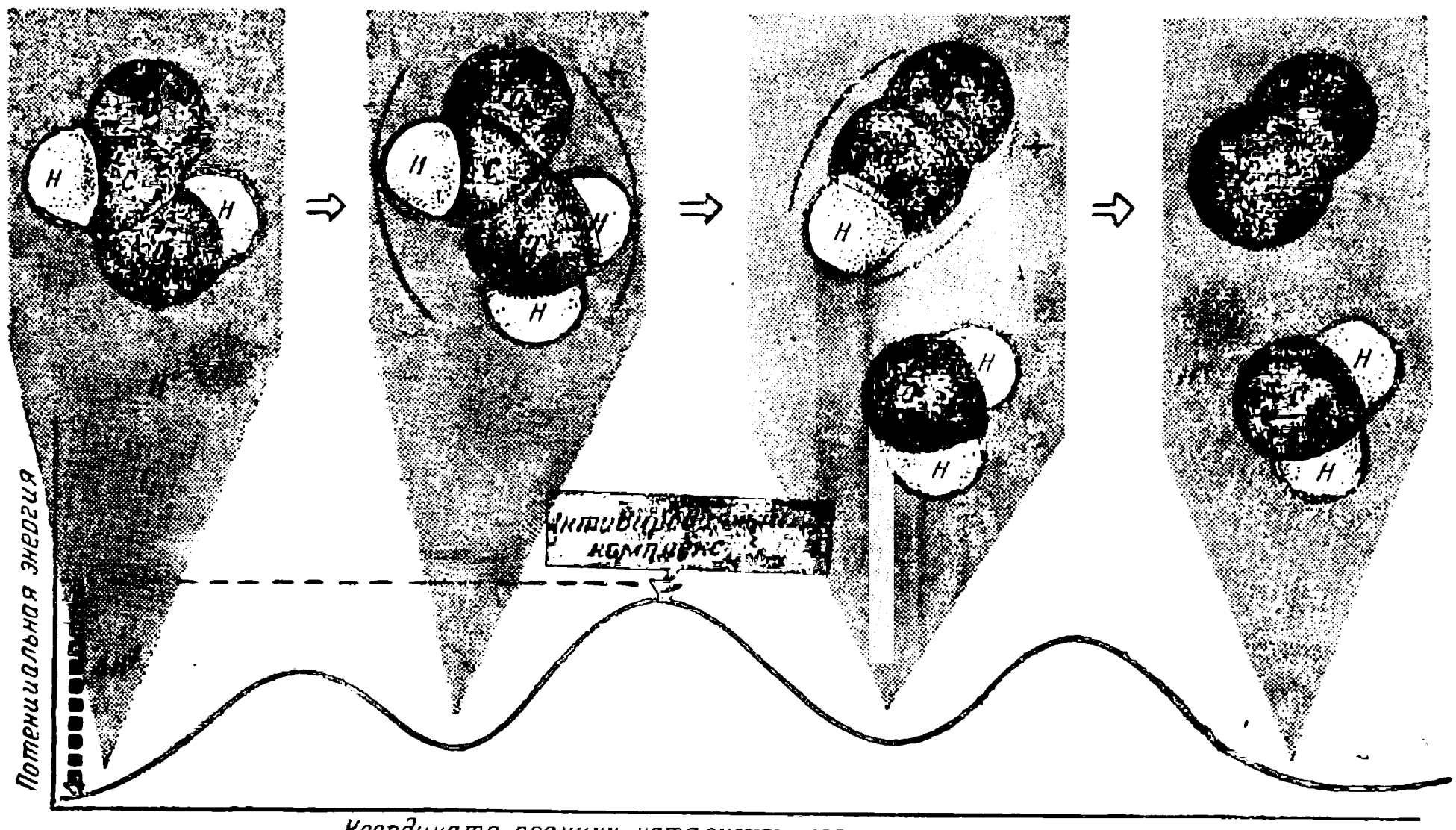


Рис. 8-11. Диаграмма потенциальной энергии для реакции разложения муравьиной кислоты в присутствии катализатора.

Следует отметить, что катализатор *не инициирует* реакцию. Он только ускоряет реакцию, которая может происходить и в его отсутствие, но значительно медленнее.

В некоторых случаях катализатором является твердое вещество, на поверхности которого реагирующая молекула может адсорбироваться, заняв положение, благоприятное для реакции, пока к этому месту поверхности не приблизится молекула другого реагирующего вещества. Металлы, например железо, никель, платина и палладий, оказывают такое действие на реакции в газовой фазе. Имеются данные, что в некоторых случаях адсорбции на поверхности связи в реагирующих частицах ослабляются или даже разрываются и таким образом облегчается реакция с другой реагирующей частицей.

Очень большое число катализаторов, называемых ферментами (или энзимами), содержится в живых тканях. Наиболее известны ферменты пищеварительной системы — птиалин, содержащийся в слюне, и пепсин, вырабатываемый поджелудочной железой. Оба эти фермента способствуют разрушению больших молекул, например крахмала и белка, на более простые молекулы, которые могут непосредственно усваиваться клетками организма. Помимо сравнительно небольшого числа ферментов пищеварительной системы, существуют многие другие ферменты, принимающие участие в биохимических процессах. Ферменты рассматриваются в главе 24.

Специфическое действие катализаторов во многих случаях еще не выяснено. Поиск подходящего катализатора для данной реакции обычно требует большой экспериментальной работы. Тем не менее мы уверены, что со временем научимся приготовлять специфические катализаторы для различных реакций. Это откроет еще более широкие перспективы для бурного развития химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Скорость движения автомобиля можно выразить в километрах в час. В каких единицах вы выразите следующее:
   а) Скорость движения пленки в проекторе.
   б) Скорость вращения оси мотора.
   в) Набор высоты.
   г) Потребление молока семьей.
   д) Выпуск автомобилей на заводе.
2. Укажите из каждой пары приведенных реакций ту, которая имеет бóльшую скорость. Предполагается, что условия каждой пары реакций одинаковы.
   а) Ржавление железа или тускнение меди.
   б) Горение воска или горение бумаги.
   в) Испарение бензина или испарение воды.

3. Приведите примеры двух гомогенных и двух гетерогенных реакций, о которых не упоминалось в тексте.
4. Объясните, почему существует опасность взрыва, если образуется большое количество сухого порошкообразного горючего вещества.
5. Объясните (с точки зрения молекулярной теории), почему при повышении концентрации реагирующих веществ может увеличиваться скорость реакции.
6. В сосуде при комнатной температуре находятся два газа — *А* и *Б*. Как влияют на скорость реакции между этими газами следующие факторы:
   а) Повышение давления в 2 раза.
   б) Увеличение концентрации газа *А* в 2 раза.
   в) Уменьшение температуры при постоянном объеме.
7. Важный промышленный способ синтеза аммиака (процесс Габера) основан на следующей суммарной реакции:

$$N_2\ (г) + 3H_2\ (г) \longrightarrow 3NH_3\ (г) + 24\,000\ кал$$

   При температуре 200° С и давлении 1000 *атм* можно получить выход около 98%. В процессе применяется катализатор, представляющий собой тонкоизмельченную смесь окислов железа, содержащую небольшие количества окиси калия K_2O и окиси алюминия Al_2O_3.
   а) Является реакция экзотермической или эндотермической?
   б) Почему эту реакцию обычно проводят при температуре 500° С и давлении 350 *атм*, хотя выход в этих условиях составляет только 30%?
   в) Какое значение имеет ΔH реакции в килокалориях на 1 моль NH^3?
   г) Сколько граммов водорода нужно ввести в реакцию, чтобы получить 1,60 моля NH_3?
8. Укажите несколько способов, с помощью которых можно увеличить скорость горения пламени свечи. Объясните, почему увеличивается скорость горения.
9. Укажите три способа, с помощью которых можно увеличить давление в газовой системе.
10. Полагаете ли вы, что реакция

$$C_2H_4\ (г) + 3O_2\ (г) \longrightarrow 2CO_2\ (г) + 2H_2O\ (г)$$

    представляет механизм горения этилена C_2H_4? Почему?
11. Группа учеников составила инструкцию на десяти листах. Листы отпечатаны и разложены в десять стопок, лист за листом. Они должны быть разложены по порядку, выравнены и подшиты. Если работают три ученика и каждый выполняет какую-либо одну операцию, то какая из них будет определять общую скорость работы? Как изменится общая скорость работы, если на первую операцию взять десять помощников для подборки листов? Как изменится общая скорость работы,

если эти помощники будут работать со вторым учеником, с третьим?

12. Опишите «жизнь и смерть» обычного пустого стакана для воды. Используйте понятие «пороговая энергия».
13. При повышении температуры на 10° С кинетическая энергия редко возрастает вдвое, поэтому число столкновений не удваивается. Однако это повышение температуры может оказаться достаточным для того, чтобы увеличилась вдвое скорость медленной реакции. Как это можно объяснить?
14. Что является основным фактором, определяющим возможность протекания реакции при столкновении частиц?
15. Почему на диаграмме (рис. 8-6) кинетическая энергия уменьшается при подъеме левой ветви кривой (NO_2 и CO) к вершине энергетического барьера и увеличивается при спуске правой ветви кривой (CO_2 и NO)? При объяснении пользуйтесь законом сохранения энергии, а также данными о взаимном влиянии различных частиц.
16. Фосфор P_4 самопроизвольно загорается на воздухе с образованием P_4O_{10}; ΔH этой реакции равна —712 *ккал/моль* P_4.
    а) Постройте диаграмму энергии суммарной реакции, объясните критические участки кривой.
    б) Какое количество тепла выделяется при сгорании 12,4 *г* фосфора?
17. Если для превращения графита в алмаз достаточно небольшого количества энергии (глава 7, задача 8), то как вы объясните, что промышленное производство алмазов сопряжено с большими трудностями?
18. Почему горящей спичкой можно зажечь свечу?
19. Постройте диаграмму энергии для реакции

$$C\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г)$$

    а) Если углерод взят в виде крупных кусков угля.
    б) Изменится ли форма кривой, если углерод взят в виде тонкоизмельченного угольного порошка?
20. Постройте диаграмму потенциальной энергии эндотермической реакции. Выделите участки кривой, соответствующие активированному комплексу, энергии активации и величине поглощенной энергии.
21. Почему трудно сварить яйцо вкрутую на вершине Эльбруса? Трудно ли приготовить там яичницу?
22 Назовите два фактора, которые увеличивают скорость реакции, и объясните, почему они ее увеличивают.

ГЛАВА 9

Равновесие в химических реакциях

... под... равновесием мы понимаем состояние, в котором свойства системы, определенные экспериментально, не претерпевают дальнейшего изменения даже по истечении определенного периода времени. Однако это не значит, что отдельные частицы остаются неизмененными.

Г. Н. Льюис и М. Рандэлл, 1923 г.

В главе 8 мы говорили о скорости реакции между CO и NO_2:

$$CO\ (г) + NO_2\ (г) \longrightarrow CO_2\ (г) + NO\ (г) \qquad (1)$$

Затем мы возвращались к этому вопросу при рассмотрении скорости обратной реакции:

$$CO_2\ (г) + NO\ (г) \longrightarrow CO\ (г) + NO_2\ (г) \qquad (2)$$

Займемся изучением этих реакций. Если смешать CO и NO_2, то начинается реакция (1). В результате образуются CO_2 и NO. По мере накопления продуктов реакции становится возможной реакция (2), обратная реакции (1). Какая же реакция будет преобладающей?

За ходом реакции (1) мы можем наблюдать по постепенному исчезновению бурой окраски, обусловленной двуокисью азота NO_2. Вначале NO_2 расходуется при реакции, и интенсивность окраски уменьшается. Однако с некоторого момента окраска перестает изменяться. Когда в реагирующей химической системе не наблюдается никаких изменений, считается, что эта система достигает **состояния равновесия.** При рассмотрении этого состояния возникает много интересных вопросов. Как установить, что достигнуто равновесие? Что происходит с молекулами в состоянии равновесия? Какие факторы влияют на состояние равновесия? Каков состав газовой смеси при равновесии? В этой главе мы найдем ответы на эти вопросы

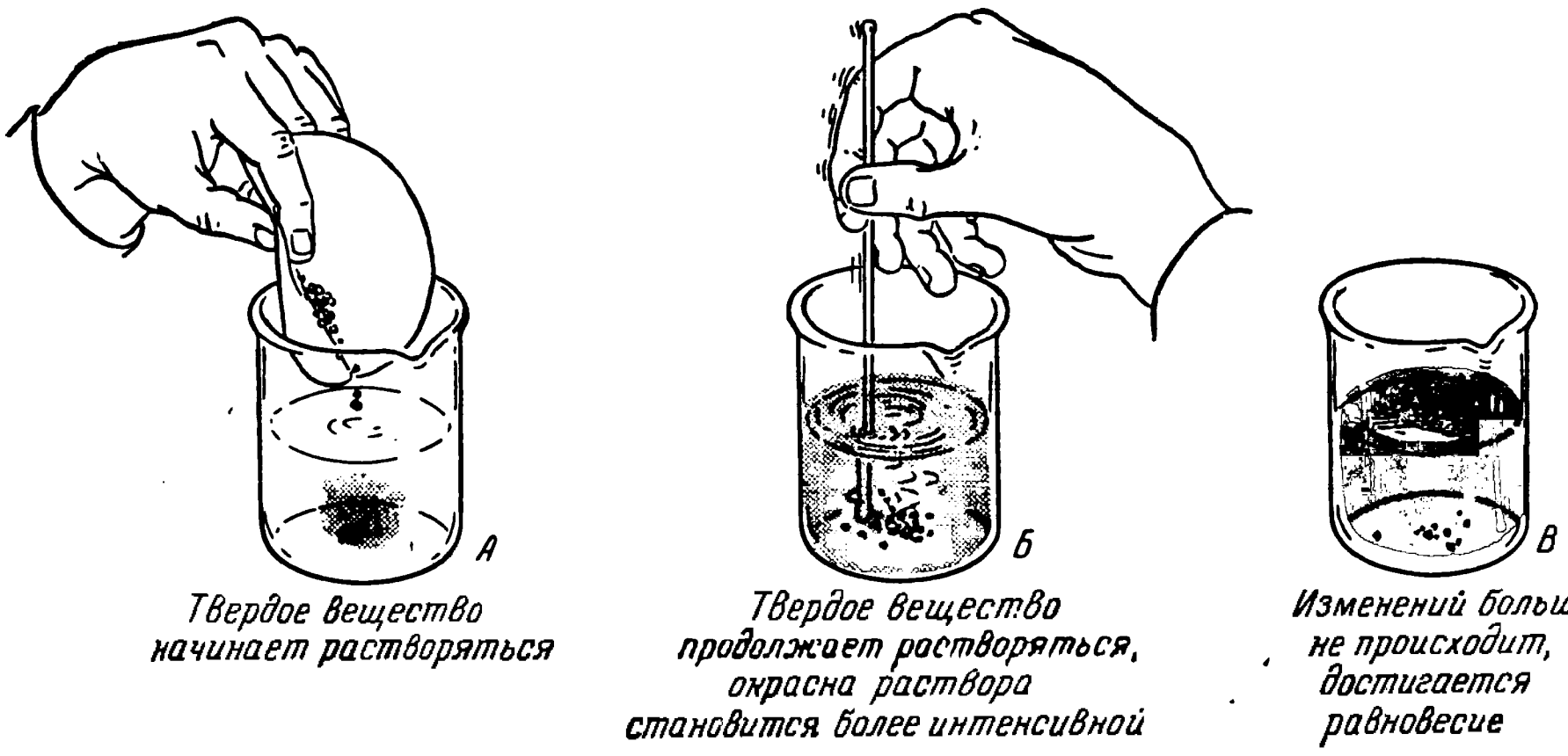


Рис. 9-1. Растворение иода в смеси воды и спирта. Момент достижения равновесия можно определить по установлению постоянной интенсивности окраски.

9-1. КАЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ РАВНОВЕСИЯ

О равновесии мы уже упоминали при рассмотрении фазовых переходов. В разделе 5-1.2 мы рассматривали равновесие жидкость — пар, которое определяет давление пара над жидкостью. В разделе 5-2.4 рассматривалось равновесие твердая фаза — жидкость, определяющее растворимость твердого вещества. Основываясь на этих уже известных нам фактах, рассмотрим первый вопрос: «Как установить, что достигнуто равновесие?»

9-1.1. Определение состояния равновесия

На рис. 9-1 показано растворение кристалликов иода в смеси воды и спирта. Сначала жидкость бесцветна, но вскоре около кристалликов иода появляется красновато-бурая окраска. При перемешивании окраска быстро распространяется по всему объему жидкости. Произошли явные изменения: интенсивность окраски жидкости увеличивается, а кристаллики иода постепенно уменьшаются. Однако через некоторое время окраска перестает изменяться (см. рис. 9-1), кристаллики иода больше не растворяются и не уменьшаются в размере. Поскольку теперь мы не можем уже обнаружить никаких изменений, то говорим, что система находится в состоянии равновесия. *Равновесие характеризуется постоянством макроскопических свойств**

---

* Как вы помните, термин *макроскопический* был введен в главе 7. Этот термин означает *большое количество вещества — достаточно большое, чтобы его можно было видеть и взвешивать.*

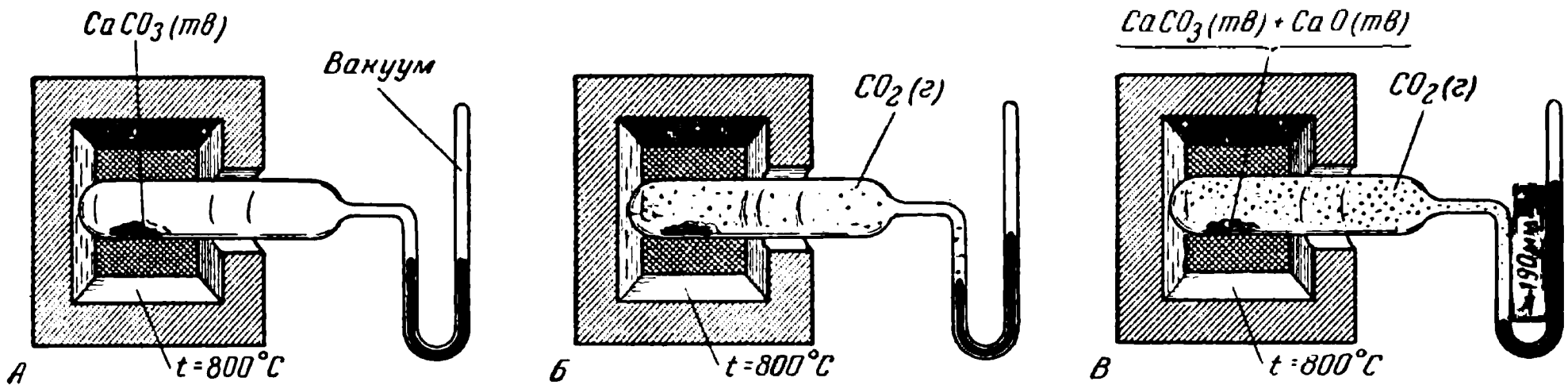


Рис. 9-2. Термическое разложение карбоната кальция: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2(г)$.

Карбонат кальция $CaCO_3$ при нагревании разлагается с образованием двуокиси углерода CO_2 и окиси кальция (извести) CaO*:

$$CaCO_3\ (тв) \xrightarrow{\text{Нагревание}} CaO\ (тв) + CO_2\ (г) \qquad (3)$$

На рис. 9-2, *А* показано, что́ происходит при нагревании твердого $CaCO_3$ в вакууме при 800° С. В соответствии с уравнением реакции (3) начинается разложение; при этом давление возрастает (рис. 9-2, *Б*) до тех пор, пока не достигнет 190 *мм рт. ст.* (рис. 9-2, *В*). После этого никаких изменений больше не наблюдается. Поскольку мы уже не можем обнаружить признаков каких-либо изменений, то говорим, что система находится в состоянии равновесия. *Равновесие характеризуется постоянством макроскопических свойств.*

Хотя свойства системы в состоянии равновесия постоянны, это не единственное необходимое условие. Рассмотрим пламя лабораторной горелки. Структура пламени хорошо известна — внутренняя зона пламени окружена светящейся зоной, которая не изменяется по внешнему виду. Измерение температуры в определенной точке пламени показывает, что температура в этой точке постоянна. В другой точке пламени температура может быть иной, но она опять постоянна, не изменяется со временем. Измерение расхода газа показывает, что он тоже постоянен. Однако пламя лабораторной горелки *не находится* в состоянии равновесия, так как в нем происходят химические превращения. В пламя непрерывно поступают метан CH_4 и кислород O_2, и из него непрерывно удаляются двуокись углерода CO_2 и вода H_2O Вещества поступают в пламя и удаляются из него все время, пока работает горелка. Такая система называется **открытой системой.** Температура в различных точках

---

* На этой реакции основано промышленное производство извести. Ежегодно получают миллионы тонн извести, которая используется главным образом для строительных работ.

системы неодинакова. Равновесие может существовать только в **замкнутой системе** — *системе, содержащей постоянное количество вещества при постоянной температуре*. Пламя лабораторной горелки называют устойчивым, показывая этим, что некоторые из его свойств постоянны, но равновесие не достигается.

Теперь можно дать полное определение понятия равновесия: **если замкнутая система обладает постоянными макроскопическими свойствами при постоянной температуре, то она находится в состоянии равновесия.**

УПРАЖНЕНИЕ 9-1

Какие из перечисленных ниже систем находятся в устойчивом состоянии, а какие — в равновесии? Для каждой из этих систем указано свойство, которое является постоянным.

а) Открытая кастрюля с кипящей водой на плите. Температура воды постоянна.

б) Шар, наполненный воздухом с несколькими каплями воды. Давление в шаре постоянно.

в) Муравейник с его повседневной жизнью. Количество муравьев в муравейнике постоянно.

9-1.2. Динамический характер равновесия

Постоянство свойств в состоянии равновесия относится к макроскопическим измерениям. Рассмотрим теперь, что́ представляет собой равновесие на «молекулярном уровне».

Растворимость. На рис. 9-1, *В* изображена система, находящаяся в состоянии равновесия. В смеси спирта и воды растворяют кристаллический иод до тех пор, пока раствор не становится насыщенным. После этого растворение иода прекращается и окраска раствора больше не изменяется.

Однако молекулы продолжают себя вести, как обычно. При растворении иода в раствор переходят молекулы поверхностных слоев кристаллов. Скорость этого процесса зависит от устойчивости кристаллов (стремящихся удержать молекулы в поверхностном слое) и температуры (при повышении температуры облегчается смещение молекул в кристаллической решетке). Если растворение продолжается, то повышается концентрация молекул иода в растворе.

Время от времени молекула иода, находящаяся в растворе, сталкивается с поверхностью кристалла иода и остается на ней. Этот процесс называется **осаждением** или **кристаллизацией.** Скорость его возрастает с увеличением концентрации иода в растворе.

Теперь мы имеем два противоположных процесса. При данной температуре молекулы с постоянной скоростью переходят с поверхности крис-

талла в раствор; при этом увеличивается концентрация раствора. С другой стороны, растворенные молекулы постоянно сталкиваются с поверхностью растворяемого вещества и осаждаются на ней, в результате чего уменьшается концентрация молекул в растворе. Когда концентрация растворенного вещества достигает определенной величины, при которой скорости осаждения и растворения становятся одинаковыми, в системе больше не происходит изменений. Хотя процессы растворения и осаждения происходят непрерывно, равновесие между ними не нарушается и количество растворенного иода в единице объема раствора остается постоянным. Это макроскопическое свойство — растворимость — теперь становится постоянным: растворение иода достигло состояния равновесия. Химики считают, что это постоянство свойств обусловлено равновесием между двумя противоположными процессами, которые не прекращаются и после установления равновесия. **При равновесии микроскопические процессы продолжаются, но они взаимно уравновешиваются, поэтому никаких макроскопических изменений не наблюдается.**

Давление пара. При изучении процесса растворения иода в водно-спиртовой смеси на молекулярном уровне установлено, что равновесие имеет динамический характер. То же самое можно сказать и о давлении пара.

Как мы уже видели, если воду поместить в колбу при 20° С и закрыть колбу, то некоторое количество молекул воды перейдет в паровую фазу. Парциальное давление увеличивается по мере перехода молекул воды в паровую фазу. Наконец, увеличение давления прекращается и парциальное давление паров воды становится равным давлению насыщенного пара, и, следовательно, наступает равновесие.

Однако естественно предположить, что испарение молекул воды с поверхности жидкости продолжается и после установления равновесия. Молекулы воды «ничего не знают» о том, что парциальное давление паров воды равно давлению насыщенного пара. При хаотическом движении в паровой фазе молекулы сталкиваются с поверхностью жидкости и оседают на ней. Равновесие означает, что скорости процессов испарения и конденсации одинаковы. Теперь уже нельзя обнаружить никаких изменений *.

Рис. 9-3 иллюстрирует сказанное выше. Если парциальное давление паров воды меньше равновесного значения (рис. 9-3, *A*), то скорость испарения превышает скорость конденсации, пока парциальное давление паров воды не достигнет равновесного давления. Если в сосуд ввести дополнительное количество паров воды (рис. 9-3, *B*), то скорость конденсации будет превышать скорость испарения до тех пор, пока не

---

* Когда парциальное давление паров воды равно давлению насыщенного пара, принято говорить, что пар над жидкостью **насыщен**. Слово «насыщен» употребляется в том смысле, что и в случае растворов: в паровой фазе находится такое количество паров воды, которое может содержаться в ней при равновесии.

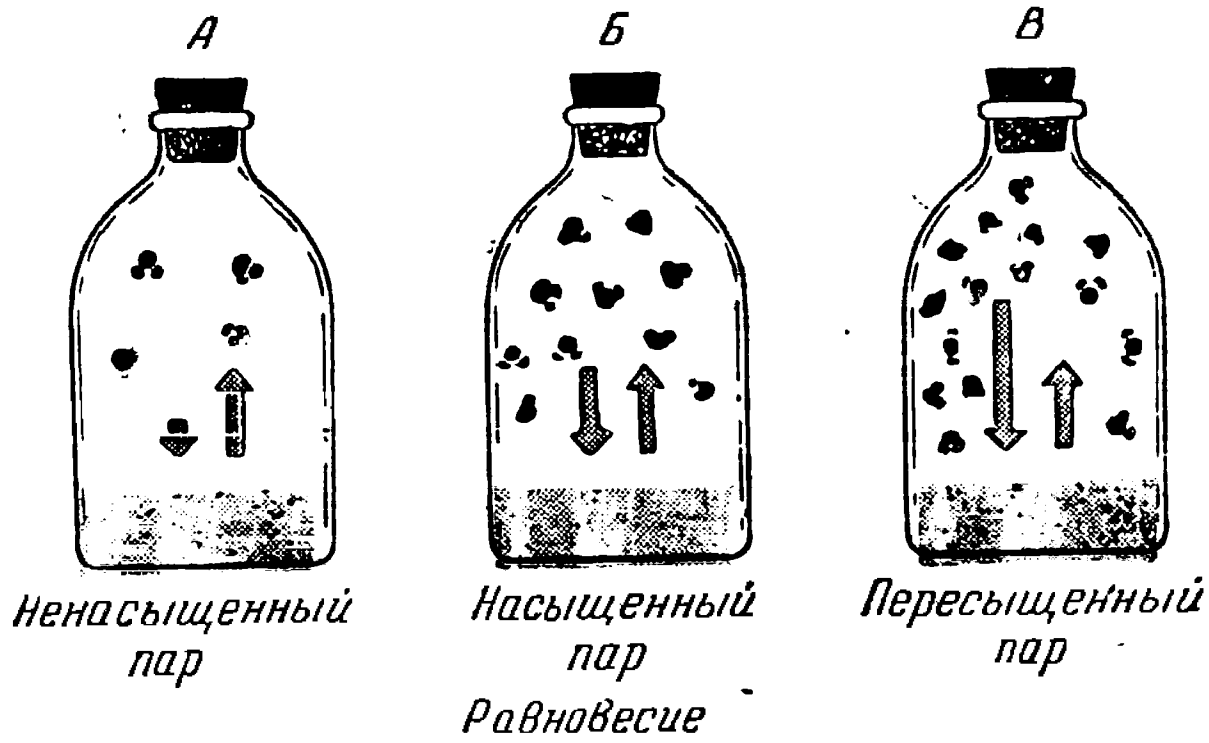


Рис. 9-3. Распределение молекул между жидкой и газовой фазами: А — парциальное давление меньше давления пара; Б — парциальное давление равно давлению пара; В — парциальное давление больше давления пара

сконденсируется избыток пара. Равновесное давление пара соответствует такой концентрации паров воды, при которой скорости испарения и конденсации одинаковы (рис. 9-3, *Б*). *При равновесии микроскопические процессы продолжаются, но они взаимно уравновешиваются, поэтому никаких макроскопических изменений не наблюдается.*

Химические реакции. Рассмотрим химическую реакцию, чтобы убедиться, применимы ли к ней те же условия. Предположим, мы заполнили две одинаковые колбы двуокисью азота до равного давления. Поместим первую колбу (*А*) в баню со льдом, а вторую (*Б*) — в кипящую водяную баню (рис. 9-4). Газ в колбе *А*, находящийся при 0° С, почти бесцветен; газ в колбе *Б*, находящийся при 100° С, имеет красновато-бурую окраску. Это значит, что в колбах находятся различные молекулы. Опыты показывают, что в колбе *А* содержатся в основном молекулы N_2O_4, а в колбе *Б* — молекулы NO_2. Молекулы N_2O_4 не поглощают свет в видимой области спектра, поэтому охлажденный газ почти бесцветный. Молекулы NO_2 поглощают свет в видимой области спектра, вследствие чего нагретый газ имеет красновато-бурую окраску.

Теперь поместим обе колбы в водяную баню комнатной температуры, как показано на рис. 9-5. В колбе *А* сразу же появляется окраска. Это свидетельствует о том, что происходит химическое превращение — образуются молекулы двуокиси азота:

$$N_2O_4\ (г) \longrightarrow 2NO_2\ (г) \qquad (4)$$

В то же время окраска в колбе *Б* начинает бледнеть. Здесь тоже происходит химическое превращение — образование молекул четырехокиси азота:

$$2NO_2\ (г) \longrightarrow N_2O_4\ (г) \qquad (5)$$

Окраска в обеих колбах продолжает изменяться: в колбе *А* становится более интенсивной, а в колбе *Б* — бледнеет. Наконец, когда температура внутри обеих колб станет одинаковой, изменение окраски прекращается. Точные исследования показали, что теперь интенсивность окраски в обоих случаях совершенно одинакова.

Достижение постоянства макроскопических свойств (в данном случае интенсивности окраски), указывающее на состояние равновесия, можно установить путем прямого визуального наблюдения. В колбе *А* равновесие достигается в результате диссоциации N_2O_4 [реакция (4)], а в колбе *Б* — в результате обратной реакции [реакция (5)]. Теперь понятно, почему интенсивность характерной окраски в колбах перестает изменяться после установления равновесия при 25° С. Реакция между NO_2 и N_2O_4 может протекать в обоих направлениях:

$$N_2O_4\ (г) \longrightarrow 2NO_2\ (г) \qquad (4)$$

$$N_2O_4\ (г) \longrightarrow 2NO_2\ (г) \qquad (5)$$

Поскольку молекулы N_2O_4, находящиеся в колбе *А*, могут диссоциировать, должны быть способны к диссоциации и молекулы N_2O_4 в колбе *Б*. Совершенно очевидно, что молекула N_2O_4 из колбы *А* (при 25° С) не отличается по своему поведению от молекулы N_2O_4 из колбы *Б* (при 25° С). То же самое можно сказать и об образовании молекулы четырехокиси азота из двух молекул NO_2. Если эта реакция происходит в колбе *Б*, то она должна происходить и в колбе *А*. Наблюдаемое нами изменение окраски, присущей NO_2, свидетельствует о том, что скорость образования молекул NO_2 по реакции (4) отличается от скорости обратной реакции [реакция (5)]. Изменение окраски прекращается, когда скорости этих реакций становятся одинаковыми. Если мы приближаемся к состоянию равновесия от более низкой температуры, благоприятствующей образованию молекул N_2O_4, то сначала протекает преимущественно реакция (4). Но по мере образования NO_2 скорость реакции (5) увеличивается. Когда скорость реакции (5) становится равной скорости реакции (4), достигается

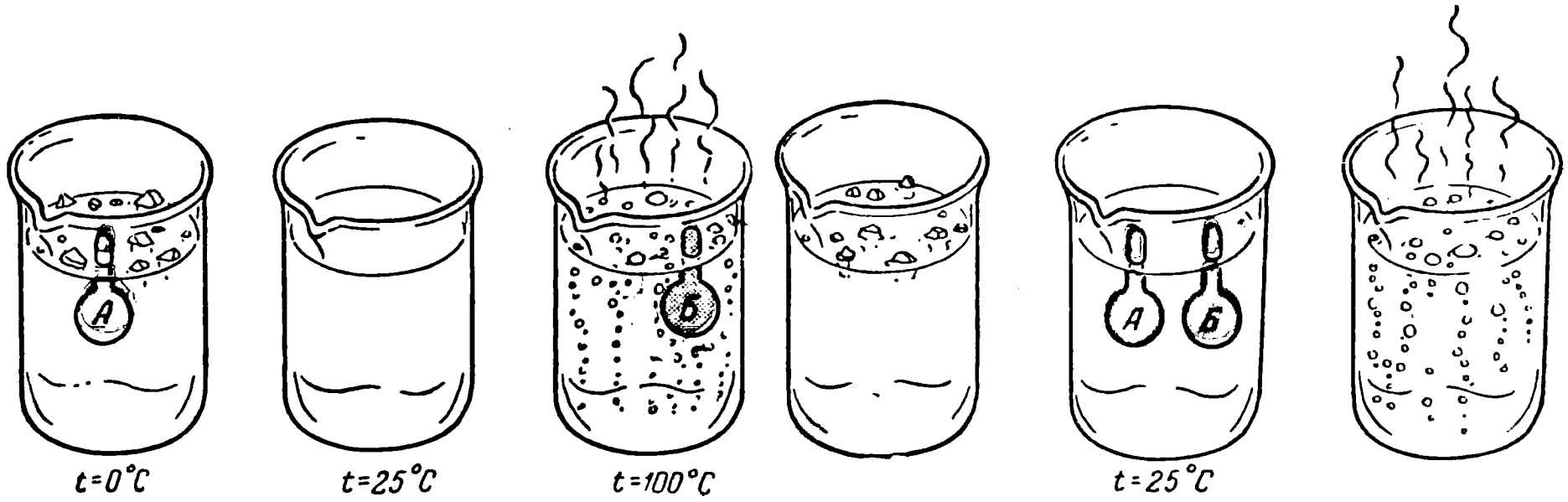


Рис. 9-4. Двуокись азота при различных температурах в колбах.

Рис. 9-5. Газообразная двуокись азота при комнатной температуре

равновесие: уже не наблюдается изменения макроскопических свойств, хотя обе реакции продолжаются. Чтобы показать состояние равновесия, знак $\rightarrow$ в уравнении (4) можно заменить знаком $\rightleftarrows$, показывающим, что реакция протекает в прямом и обратном направлениях, или знаком равенства. Реакцию можно записать следующим образом:

$$N_2O_4\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г) \qquad (6)$$

или

$$N_2O_4\ (г) = 2NO_2\ (г) \qquad (6)$$

Оба эти обозначения равноценны и используются химиками при записи уравнений химических реакций.

В колбе *Б* мы приближаемся к состоянию равновесия от более высокой температуры, благоприятствующей образованию NO_2, поэтому вначале преобладает реакция (5). Рассуждая так же, как и в первом случае, мы находим, что со временем скорость реакции (4) увеличивается (по мере образования N_2O_4), а скорость реакции (5) уменьшается (по мере расходования NO_2). Наконец, когда скорости обеих реакций становятся одинаковыми, достигается равновесие. Уравнение (6), соответствующее состоянию равновесия, применимо и к колбе *Б*.

При химических реакциях, так же как и при фазовых переходах, *после достижения равновесия микроскопические процессы продолжаются, но они взаимно уравновешиваются, поэтому никаких макроскопических изменений не наблюдается.*

9-1.3. Состояние равновесия

Необходимо отметить, что при нашем описании состояния равновесия мы не указали, что при равновесии число остающихся молей N_2O_4 равно числу образовавшихся молей NO_2. *Уравнение (6) не дает сведений о доле двуокиси азота, присутствующей в виде NO_2 при равновесии.* Это легко проверить. Повысим температуру водяной бани, в которой находятся колбы *А* и *Б* на 10° С. После достижения равновесия в новых условиях интенсивность окраски газов в обеих колбах будет соответствовать другой, более высокой концентрации NO_2. Однако уравнение (6) по-прежнему применимо. О чем же говорит нам уравнение (6)? Прежде всего о том, что существует равновесие (знак $\rightleftarrows$). Кроме того, уравнение (6) показывает, что одновременно присутствуют два вида молекул: N_2O_4 и NO_2. Наконец, из этого уравнения следует, что во время достижения равновесия при диссоциации (или образовании) *одной* молекулы N_2O_4 образуются (или расходуются) *две* молекулы NO_2. Но на основании уравнения нельзя сделать вывод о количественном соотношении между N_2O_4 и NO_2 в состоянии равновесия.

Чтобы лучше пояснить это, рассмотрим другую известную реакцию:

$$H_2O\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \qquad (7)$$

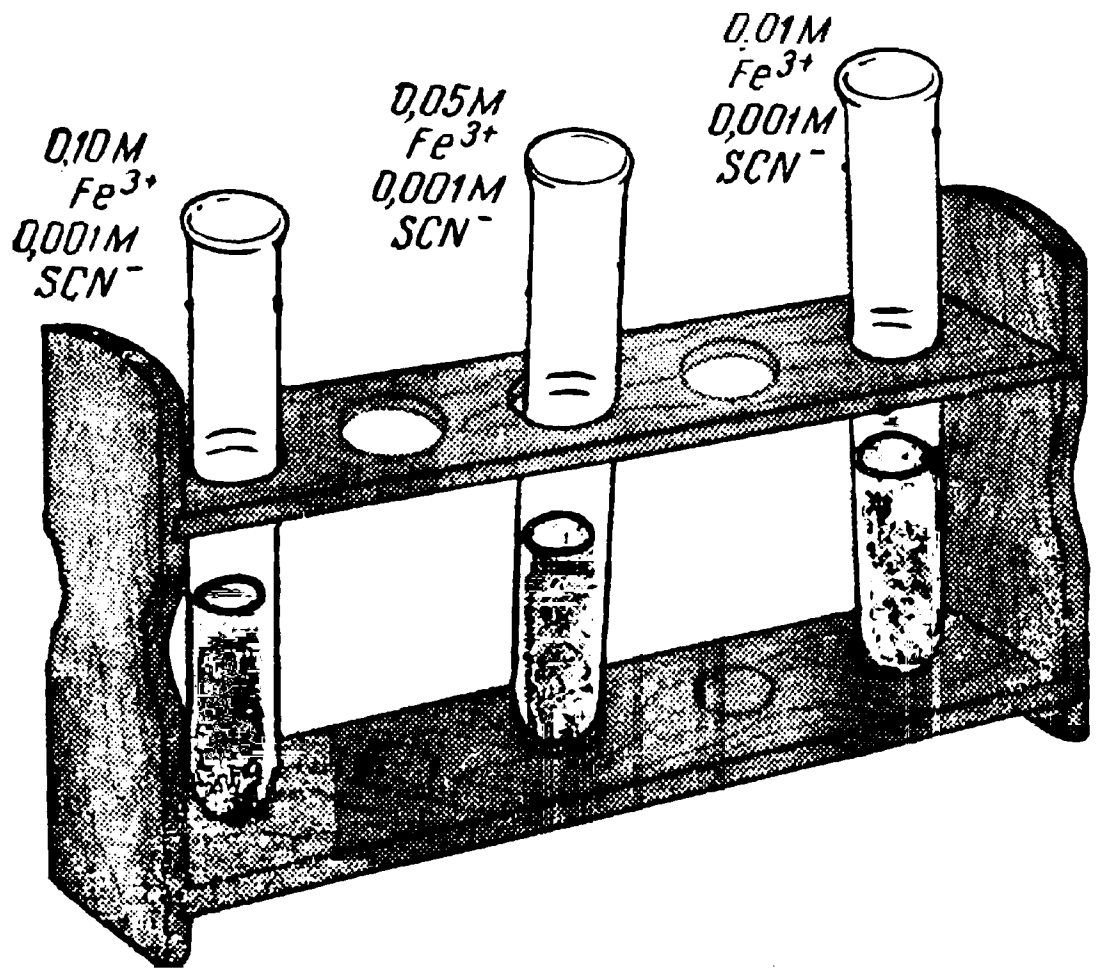


Рис. 9-6. Состояние равновесия зависит от концентрации реагирующих веществ.

Пока мы не располагаем нужными данными, нельзя сказать ничего определенного о том, какое количество воды диссоциирует в состоянии равновесия. Нам известно только, что при разложении каждого моля воды образуются 1 моль водорода и 0,5 моля кислорода.

Было найдено, что в закрытом сосуде при температуре 2273° К и общем давлении 1 *атм* в момент достижения равновесия диссоциирует 0,6% воды. Если был взят 1 моль воды, то это значит, что разлагается 0,006 моля, а 0,994 моля воды находится в недиссоциированном состоянии. Соответственно образуются 0,006 моля H_2 и 0,003 моля O_2. Можно записать следующее:

	H_2O (г) $\rightleftarrows$	H_2 (г) +	$^1/_2O_2$ (г)
Первоначальное число молей	1	0	0
Число молей при равновесии	0,994	0,006	0,003

Другими словами, в состоянии равновесия, достигаемом при 2273° К, разлагается незначительное количество молекул воды.

Как же обстоит дело, если равновесие достигается в системе, в которой исходными веществами являются водород и кислород? Допустим, реакция между 1 молем водорода и $^1/_2$ моля кислорода достигает равновесия при температуре 2273° К и общем давлении 1 *атм*. Мы нашли, что в состоянии равновесия присутствуют 0,994 моля воды, 0,006 моля водорода и 0,003 моля кислорода. Это можно записать следующим образом:

	H_2 (г) +	$^1/_2O_2$ (г) $\rightleftarrows$	H_2O (г)
Первоначальное число молей	1	0,5	0
Число молей при равновесии	0,006	0,003	0,994

Если проводить реакцию, взяв в качестве исходных веществ водород и кислород, то равновесие достигается после того, как почти весь водород и почти весь кислород прореагируют с образованием воды. Более важно, однако, то, что парциальные давления при равновесии в этом случае такие же, как и парциальные давления при равновесной диссоциации воды. Парциальные давления в состоянии равновесия зависят от температуры, состава и общего давления, а не от того, каким путем достигается равновесие. Суммарное уравнение ничего не говорит о концентрациях (или парциальных давлениях) веществ в состоянии равновесия.

9-1.4. Факторы, влияющие на состояние равновесия

Мы уже установили качественно, что состояние равновесия в системе характеризуется относительными количествами присутствующих продуктов реакции и реагирующих веществ. На примере реакции разложения воды мы видим, что при любом изменении условий, которое будет приводить к диссоциации больше 0,6% воды, равновесие реакции

$$H_2O\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \qquad (7)$$

сдвигается в сторону образования водорода и кислорода.

Какие же условия могут оказывать влияние на состояние равновесия? Концентрация и температура! Именно от этих факторов зависит скорость реакции. Равновесие достигается, когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми. Любой фактор, который изменяет скорость прямой или обратной реакции, может оказывать влияние на состояние равновесия

Влияние концентрации. Рассмотрим реакцию, которую вы можете провести в лаборатории, — реакцию между ионами трехвалентного железа Fe^{3+} и роданид-ионами SCN^- в водном растворе:

$$Fe^{3+}\ (водн) + SCN^-\ (водн) \rightleftarrows FeSCN^{2+}\ (водн) \qquad (8)$$

Мы снова можем судить о равновесной концентрации реагирующих веществ по интенсивности окраски, которая зависит от концентрации ионов $FeSCN^{2+}$. При введении в раствор избытка ионов трехвалентного железа [в виде растворимой соли, например нитрата железа $Fe(NO_3)_3$] или роданид-ионов (например, в виде роданида натрия NaSCN) изменяется концентрация одного из реагирующих веществ в соответствии с уравнением реакции (8). Окраска раствора немедленно становится более интенсивной, что свидетельствует об образовании окрашенных ионов $FeSCN^{2+}$. *При изменении концентраций реагирующих веществ (или продуктов реакции) изменяются и их равновесные концентрации.*

Влияние температуры. Мы уже видели на примере, что изменение температуры приводит к изменению равновесных концентраций. Относительные количества NO_2 и N_2O_4 непосредственно и определенно зависят от изменения температуры. *При изменении температуры изменяются равновесные концентрации.*

Влияние катализаторов. Катализаторы повышают скорости реакций. Экспериментально установлено, что *при введении катализатора в систему, находящуюся в равновесии, состояние равновесия* **не изменяется.** Следовательно, любой катализатор оказывает одинаковое влияние на скорости прямой и обратной реакций. Вы уже знаете, что роль катализатора в конечном счете сводится к понижению энергии активации. При понижении энергии активации увеличивается скорость как прямой, так и обратной реакции. Таким образом, катализатор не влияет на равновесные концентрации, хотя система может гораздо быстрее достичь состояния равновесия, чем это происходит в отсутствие катализатора.

9-1.5. Достижение равновесия

В химических реакциях состояние равновесия достигается не всегда. Рассмотрим реакцию (7):

$$H_2O\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г)$$
$$\Delta H = +\ 57{,}8\ ккал$$

В этой реакции при разложении каждого моля воды поглощается большое количество тепла, равное 57,8 *ккал*. Если температуру понизить до комнатной, то равновесие будет еще больше сдвигаться в сторону образования воды, чем при температуре 2273° К. Однако смесь водорода и кислорода при комнатной температуре может находиться без изменения в течение длительного времени. Равновесие в этой системе не наступает, так как скорость реакции между водородом и кислородом при комнатной температуре слишком мала. Это объяснение легко подтвердить, если немного ускорить реакцию. Если через смесь H_2 и O_2 пропустить электрический разряд, то инициируется реакция, которая протекает весьма энергично (со взрывом), пока газы почти полностью не превратятся в воду.

Это различие между условиями, в которых находится химическая система в состоянии равновесия, и скоростью достижения этих условий весьма существенно. На основании соображений, которые мы рассмотрим далее, химик может с уверенностью решить, сдвигается в конкретном случае равновесие в сторону образования реагирующих веществ или продуктов реакции. Однако предсказать скорость достижения равновесия он не может. Скорость достижения равновесия зависит от скорости реакций, которые определяют экспериментальным путем.

9-1.6. Предсказание концентраций при химическом равновесии. Сдвиг химического равновесия и принцип Ле Шателье

Нас не удовлетворяет вывод, что то или иное изменение влияет на равновесные концентрации. Нам необходимо также знать, в каком *направлении* будет смещаться равновесие (в сторону образования продуктов реакции или реагирующих веществ) и *степень* влияния (какие новые равновесные концентрации будут создаваться в изменившихся условиях). Качественно предсказать влияние изменения внешних условий можно с помощью правила, впервые сформулированного в общем виде в 1884 г. французским химиком Ле Шателье. Это правило называется принципом Ле Шателье или принципом подвижного равновесия.

Обобщая многочисленные экспериментальные данные о влиянии изменения внешних условий системы на состояние равновесия, Ле Шателье пришел в такому выводу: **Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих состояние равновесия, то равновесие смещается в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.** Посмотрим, применим ли этот принцип к нашим примерам.

Концентрация и принцип Ле Шателье. Если к раствору, содержащему равновесные концентрации ионов трехвалентного железа Fe^{3+} и роданид-ионов SCN^-, добавить некоторое количество растворимой соли, содержащей роданид-ион, то интенсивность окраски раствора увеличится:

$$Fe^{3+}\ (водн) + SCN^-\ (водн) \rightleftarrows FeSCN^{2+}\ (водн) \qquad (8)$$

В новом состоянии равновесия концентрация ионов $FeSCN^{2+}$ выше, чем до введения роданид-ионов. Увеличение концентрации ионов SCN^- приводит к увеличению концентрации ионов $FeSCN^{2+}$. Это находится в соответствии с принципом Ле Шателье. Изменение, происшедшее с системой, сводится к увеличению концентрации ионов SCN^-. Это изменение может быть компенсировано частичным взаимодействием ионов Fe^{3+} и SCN^- с образованием ионов $FeSCN^{2+}$. Такое же объяснение применимо и в том случае, если повышают концентрацию ионов железа Fe^{3+}, добавляя к раствору растворимую соль трехвалентного железа. В обоих случаях концентрация добавленной соли понижается за счет образования ионов $FeSCN^{2+}$, что компенсирует изменение условий равновесия в системе.

Давление и принцип Ле Шателье. Вместо изменения концентрации одного из компонентов в равновесной системе можно изменить концентрации всех газообразных компонентов, если изменить давление, под которым находится система. Начнем с реакции, протекающей по уравнению (7), и удвоим общее давление в системе. Теперь система будет занимать гораздо меньший объем, чем раньше. Общее число молей веществ в единице объема

увеличится по сравнению с первоначальным значением. Для компенсации этого изменения водород и кислород частично реагируют с образованием паров воды. В результате общее число молей присутствующих веществ уменьшается (из 1,5 моля — 1 моль H_2 и 0,5 моля O_2 — образуется 1 моль воды). Значит, можно предсказать, что при увеличении концентрации всех компонентов в результате повышения давления в системе равновесие смещается в сторону образования паров воды. Это предположение согласуется с экспериментом.

Изменение общего давления в системе не всегда вызывает сдвиг равновесия. В качестве примера рассмотрим реакцию

$$CO\ (г) + NO_2\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г) + NO\ (г) \qquad (9)$$

Если увеличить давление в системе, в которой находятся в равновесии эти четыре газа, то смесь газов сжимается до меньшего объема. Концентрации всех компонентов в этом случае тоже увеличиваются. Что следует в данном случае из принципа Ле Шателье? Если равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, то часть молекул CO и NO_2 реагирует, образуя точно такое же число молекул CO_2 и NO. Поскольку общее число молекул не изменяется, сдвиг равновесия не компенсирует изменения давления. Согласно принципу Ле Шателье, при изменении внешних условий, определяющих состояние равновесия, равновесие смещается в направлении уменьшения эффекта воздействия. В нашем случае ни сдвиг равновесия в сторону образования реагирующих веществ, ни сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции не компенсируют увеличение давления. Поэтому можно ожидать, что состояние равновесия при реакции (9) не изменится, если увеличить давление. Это было подтверждено экспериментально. Изменение давления не влияет на равновесие в случае смеси газов, если число молекул реагирующих веществ равно числу молекул продуктов реакции.

УПРАЖНЕНИЕ 9-2

Позволяет ли принцип Ле Шателье предсказать изменение равновесных концентраций для следующих реакций, если смесь газов сжимается? Если это так, то в какую сторону смещается равновесие — в сторону образования реагирующих веществ или продуктов реакции?

а) $N_2O_4\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г)$

б) $H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightleftarrows 2HI\ (г)$

в) $N_2\ (г) + 3H_2\ (г) \rightleftarrows 2NH_3\ (г)$

Температура и принцип Ле Шателье. Помимо того, что мы уже знаем о реакции (4), известно, что разложение N_2O_4 — эндотермическая реакция:

$$N_2O_4\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г) \qquad \Delta H = +\ 14{,}1\ ккал$$

Из наших наблюдений следует, что повышение температуры благоприятствует образованию NO_2 (бурая окраска становится более интенсивной). Легко заметить, что это находится в соответствии с принципом Ле Шателье. Повышение температуры вызывается притоком тепла. При более высокой температуре равновесие смещается в сторону образования NO_2. При образовании NO_2 поглощается часть тепла, за счет которого происходило повышение температуры.

При нагревании воды повышается ее давление пара. Это согласуется с принципом Ле Шателье, поскольку при испарении жидкости поглощается тепло. Это поглощение тепла, сопровождающее установление нового состояния равновесия, частично компенсирует рост температуры, вызывающей сдвиг равновесия.

9-1.7. Применение принципов равновесия.
Процесс Габера

Знание принципов химического равновесия способствует прогрессу химической промышленности. Очень большое значение имеет контроль за химическими реакциями. Крупнотоннажное промышленное производство соединений азота служит примером успешного практического применения принципа Ле Шателье.

Самой трудной стадией процесса превращения химически инертного азота атмосферы в важные промышленные продукты, например азотные удобрения и взрывчатые вещества, является реакция

$$N_2\ (г) + 3H_2\ (г) \rightleftarrows 2\,NH_3\ (г) + 22\ ккал \qquad (10а)$$

или

$$N_2\ (г) + 3H_2\ (г) \rightleftarrows 2NH_3\ (г) \qquad \Delta H = -22\ ккал \qquad (10б)$$

Можете ли вы предсказать оптимальные условия синтеза аммиака с высоким выходом? При какой температуре — низкой или высокой — выгоднее добиваться установления равновесия в системе? Исходя из принципа Ле Шателье, можно предположить, что чем ниже температура, тем больше равновесное состояние будет сдвигаться в сторону образования аммиака. При каком давлении следует вести процесс — низком или высоком? При образовании NH_3 общее число молей присутствующих веществ уменьшается от 4 до 2. Опять нам помогает принцип Ле Шателье: повышение давления приводит к увеличению концентрации. Но как обстоит дело в действительности? При низких температурах реакция протекает медленно, поэтому приходится принимать компромиссное решение. Так, для установления выгодного для нас состояния равновесия требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости реакции — высокая температура. В промышленности процесс проводят при умеренной температуре (500° С), но даже в этом случае для достижения достаточной скорости реакции необходимо присутствие специфического катализатора.

Что касается давления, то и здесь приходится идти на компромисс. Оборудование, рассчитанное на очень высокое давление, дорого. Обычно используется давление порядка 350 *атм*. В этих условиях, т. е. при температуре 500° С и давлении 350 *атм*, только около 30% исходных веществ превращается в аммиак. Аммиак выделяют из реакционной смеси, сжижая его в таких условиях, в которых азот и водород остаются в газообразном состоянии. Непрореагировавшие N_2 и H_2 снова вводят в реакцию, чтобы общая степень превращения в аммиак была очень высокой.

До первой мировой войны основными источниками соединений азота располагало Чили. Немецкий химик Фриц Габер успешно разработал процесс, который мы только что описали, сделав доступным для промышленного использования практически неисчерпаемый источник азота — атмосферу нашей планеты.

9-2. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Принцип Ле Шателье позволяет качественно судить о состоянии равновесия. Не отрицая полезности подобных предсказаний, нельзя не признать их весьма приближенный характер. Естественно, важно знать что повышение давления приведет к сдвигу равновесия в сторону образования NH_3 по реакции (10а). Но *на сколько* при повышении давления увеличится выход NH_3? Увеличится выход на 10 или всего на 0,1%? Чтобы иметь возможность контролировать реакцию, нам нужно располагать количественными данными о равновесии. Эксперименты показывают, что количественные предсказания возможны и вполне объяснимы с точки зрения наших представлений о состоянии равновесия на молекулярном уровне.

9-2.1. Константа равновесия

Концентрацию ионов $FeSCN^{2+}$, которую мы будем обозначать как $[FeSCN^{2+}]$, в растворах, содержащих ионы трехвалентного железа Fe^{3+} и роданид-ионы, можно определить колориметрически. Уравнение реакции записывается так:

$$Fe^{3+}\ (водн) + SCN^-\ (водн) \rightleftarrows FeSCN^{2+}\ (водн) \qquad (8)$$

Зная концентрацию $[FeSCN^{2+}]$ и начальные концентрации $[Fe^{3+}]$ и $[SCN^-]$, можно вычислить равновесные концентрации $[Fe^{3+}]$ и $[SCN^-]$. Затем можно произвести вычисления для различных сочетаний этих значений. Многочисленные опыты показывают, что соотношение

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\ [SCN^-]} \qquad (11)$$

имеет практически постоянное значение. Следует отметить, что это отношение представляет собой частное от деления равновесной концентра-

Таблица 9-I

Равновесные концентрации водорода, иода и иодистого водорода при 698,6°K[a]

Номер опыта	Равновесная концентрация, *M*		
	$[H_2]$	$[I_2]$	[HI]
1	$1,8313 \cdot 10^{-3}$	$3,1292 \cdot 10^{-3}$	$17,671 \cdot 10^{-3}$
2	$2,9070 \cdot 10^{-3}$	$1,7069 \cdot 10^{-3}$	$16,482 \cdot 10^{-3}$
3	$4,5647 \cdot 10^{-3}$	$0,7378 \cdot 10^{-3}$	$13,544 \cdot 10^{-3}$
4	$0,4789 \cdot 10^{-3}$	$0,4789 \cdot 10^{-3}$	$3,531 \cdot 10^{-3}$
5	$1,1409 \cdot 10^{-3}$	$1,1409 \cdot 10^{-3}$	$8,410 \cdot 10^{-3}$

[a] Значения, приведенные для опытов 1, 2 и 3, получены при совместном нагревании H_2 и I_2; значения, приведенные для опытов 4 и 5, получены при нагревании чистого иодистого водорода.

ции единственного продукта реакции на произведение равновесных концентраций реагирующих веществ.

Колориметрический анализ, основанный на визуальной оценке, не очень точен. В табл. 9-I приведены более точные значения равновесных концентраций H_2, I_2 и HI для реакции диссоциации иодистого водорода

$$2HI\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + I_2\ (г) \qquad (12)$$

Значения концентраций приведены в молях на литр, хотя для реакций в газовой фазе более принято пользоваться единицами давления.

УПРАЖНЕНИЕ 9-3

Для опытов 4 и 5, приведенных в табл. 9-I, объясните, почему $[H_2] = [I_2]$. Для опыта 1 укажите, чему были равны концентрации H_2 и I_2 до начала реакции образования HI.

Таблица 9-II

Значения $\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]}$ для данных табл. 9-I

Номер опыта	$\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]}$
1	$32,429 \cdot 10^{-5}$
2	$30,105 \cdot 10^{-5}$
3	$24,866 \cdot 10^{-5}$
4	$6,495 \cdot 10^{-5}$
5	$15,477 \cdot 10^{-5}$

Таблица 9-III

Значения $\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2}$ для данных табл. 9-I

Номер опыта	$\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2}$
1	$1{,}8351 \cdot 10^{-2}$
2	$1{,}8265 \cdot 10^{-2}$
3	$1{,}8359 \cdot 10^{-2}$
4	$1{,}8390 \cdot 10^{-2}$
5	$1{,}8403 \cdot 10^{-2}$
	Среднее $1{,}835 \cdot 10^{-2}$

Обсудим данные, приведенные в табл. 9-II. Как мы видим, результаты опытов непостоянны. Теперь рассмотрим отношение

$$\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2} \tag{13}$$

Результаты вычислений, приведенные в табл. 9-III, являются весьма обнадеживающими. Поэтому с высокой степенью точности можно записать, что отношение

$$\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2} = \text{const} = 1{,}835 \cdot 10^{-2} \text{ при } 698.6^\circ \text{ K} \tag{14}$$

Посмотрим, как можно вывести это отношение для уравнения (12):

$$2HI\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + I_2\ (г)$$

Отношение (14) является частным от деления произведения равновесных концентраций продуктов реакции на *квадрат* концентрации исходного вещества. В этом отношении степень, в которую возводится концентрация каждого вещества, равна его коэффициенту в уравнении реакции (12).

9-2.2. Законы химического равновесия

Попытаемся обобщить полученные результаты. Для реакции (8)

$$Fe^{3+}\ (водн) + SCN^-\ (водн) \rightleftarrows FeSCN^{2+}\ (водн)$$

мы установили, что концентрации реагирующих ионов находятся в простом соотношении:

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]} = \text{const} \tag{15}$$

Затем мы рассмотрели точные данные о равновесии для реакции (12):

$$2HI\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + I_2\ (г)$$

Было установлено, что концентрации молекул, участвующих в этой реакции, находятся в простом соотношении:

$$\frac{[H_2]\ [I_2]}{[HI]^2} = \text{const} \qquad (13)$$

В обоих соотношениях — (15) и (13) — концентрации продуктов реакции стоят в числителе, а концентрации исходных веществ — в знаменателе. По уравнению (12) в реакцию вступают две молекулы иодистого водорода. Это отражается на форме записи выражения (13), так как теперь концентрацию иодистого водорода [HI] нужно возвести в квадрат, чтобы отношение было постоянным.

Эти и многие другие наблюдения привели к обобщению, известному как закон химического равновесия. Для реакции

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \qquad (16)$$

при которой устанавливается равновесие, между концентрациями продуктов реакции [C] и [D] и концентрациями реагирующих веществ [A] и [B] будет существовать простое соотношение:

$$\frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} = K$$

Константа K постоянна при постоянной температуре. Мы видим, что в этом общем уравнении в числитель опять входит произведение равновесных концентраций продуктов реакции, а в знаменатель — произведение равновесных концентраций исходных веществ, причем концентрация каждого вещества возведена в степень, равную его коэффициенту в уравнении реакции. Частное от деления этих величин остается постоянным и обозначается K. Константа K называется *константой равновесия.*

Этот закон является одним из наиболее важных в химии. Исходя из уравнения любой химической реакции, можно сразу же записать выражение, связывающее концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, которое будет постоянным при любой данной температуре. Если определить эту константу (измерив все равновесные концентрации в конкретном случае), то полученное значение можно использовать в расчетах для всех других случаев равновесия при той же самой температуре.

В табл. 9-IV приведены некоторые реакции, для которых записаны выражения для констант равновесия и приведены их числовые значения для ряда температур. Прежде всего обратим внимание на форму записи выражений для констант равновесия. Самое первое выражение имеет не совсем обычную форму записи. Для реакции

$$Cu\ (тв) + 2Ag^+\ (водн) \rightleftarrows Cu^{2+}\ (водн) + 2Ag\ (тв) \qquad (18)$$

Таблица 9-IV

Константы равновесия некоторых реакций в водных растворах

Реакция	Выражение для константы равновесия	Значение K при заданной температуре
$Cu(тв) + 2Ag^+(водн) \rightleftarrows Cu^{2+}(водн) + 2Ag(тв)$	$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$	$2 \cdot 10^{15}$ при 25°C
$Ag^+(водн) + 2NH_3(водн) \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+(водн)$	$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$	$1{,}7 \cdot 10^7$ при 25°C
$N_2O_4\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г)$	$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	0,87 при 55°C
$2HI\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + I_2\ (г)$	$K = \frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2}$	0,018 при 423°C
$HSO_4^-(водн) \rightleftarrows H^+(водн) + SO_4^{2-}(водн)$	$K = \frac{[H^+]\,[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$	0,013 при 25°C
$CH_3COOH(водн) \rightleftarrows H^+(водн) + CH_3COO^-(водн)$	$K = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$ при 25°C
$AgCl(тв) \rightleftarrows Ag^+(водн) + Cl^-(водн)$	$K = [Ag^+]\,[Cl^-]$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$ при 25°C
$H_2O \rightleftarrows H^+(водн) + OH^-(водн)$	$K = [H^+]\,[OH^-]$	$1 \cdot 10^{-14}$ при 25°C
$AgI(тв) \rightleftarrows Ag^+(водн) + I^-(водн)$	$K = [Ag^+]\,[I^-]$	$1 \cdot 10^{-16}$ при 25°C

вместо выражения

$$K = \frac{[Cu^{2+}]\,[Ag]^2}{[Ag^+]^2\,[Cu]} \tag{19}$$

мы находим выражение

$$K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \tag{20}$$

Это происходит потому, что концентрации металлической меди и металлического серебра уже учтены в константе равновесия. Концентрация металлической меди определяется ее плотностью и не может быть изменена ни химиком, ни в ходе реакции. То же самое можно сказать и о концентрации металлического серебра. Поскольку ни одна из этих концентраций не изменяется независимо от того, какое взято количество металла, нет необходимости учитывать их каждый раз при расчете константы равновесия. Вполне достаточно уравнения (20).

УПРАЖНЕНИЕ 9-4

Пусть константа равновесия K' определяется выражением (19), а константа равновесия K — выражением (20):

$$K' = \frac{[Cu^{2+}]\,[Ag]^2}{[Ag^+]^2\,[Cu]} \qquad K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

Покажите, что

$$K = K' \frac{[Cu]}{[Ag]^2}$$

Еще с одной необычной формой записи выражения для K мы встречаемся при рассмотрении реакции диссоциации воды:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ \text{ (водн)} + OH^- \text{ (водн)} \tag{21}$$

Для этой реакции можно записать:

$$\frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = K \tag{22}$$

Вместо этого в табл. 9-IV приведено выражение

$$[H^+]\,[OH^-] = K \tag{23}$$

Концентрация воды $[H_2O]$ не входит в знаменатель выражения (23). Так обычно поступают, когда имеют дело с реакциями в водных растворах, когда вода либо расходуется, либо образуется в ходе реакции. Действительно, концентрация воды во время реакции в разбавленных водных растворах изменяется очень незначительно. Можно принять, что концентрация $[H_2O]$ остается постоянной, поэтому ее можно ввести в константу равновесия.

УПРАЖНЕНИЕ 9-5

Вода имеет плотность 1 *г/см*^{3}. Вычислите концентрацию воды (в молях на литр) в чистой воде и в 0,10 *М* водном растворе CH_3COOH при условии, что каждая молекула уксусной кислоты занимает такой же объем, что и молекула воды.

Таким образом, концентрации нерастворимых веществ и концентрация растворителя (обычно воды) могут быть введены в константу равновесия, так как они не указываются в выражении для этой константы.

Теперь рассмотрим числовые значения констант равновесия. Приведенные значения K колеблются в очень широких пределах — от 10^{+15} до 10^{-16}. Нам необходимо выяснить смысл взаимосвязи между величиной константы равновесия и состоянием равновесия. Высокое значение K должно означать, что равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции. Напомним, что в числителе нашего выражения для константы равновесия стоит произведение концентраций продуктов реакции. Значение K для реакции (18), равное $2 \cdot 10^{15}$, показывает, что если реакция начинается при внесении металлической меди в раствор, содержащий ионы Ag^+ (например, в раствор нитрата серебра), то в момент наступления равновесия концентрация ионов меди $[Cu^{2+}]$ намного больше, чем квадрат концентрации ионов серебра $[Ag^+]^2$.

Низкое значение K для данной реакции показывает, что к моменту установления равновесия из исходных веществ образуется очень небольшое количество продуктов реакции. Так, величина $K = 10^{-16}$ для реакции

$$AgI\ (тв) \rightleftarrows Ag^+\ (водн) + I^-\ (водн) \qquad (24)$$

свидетельствует о том, что к моменту установления равновесия растворилось очень незначительное количество иодистого серебра AgI. Растворимость иодистого серебра в воде чрезвычайно мала. Наоборот, если смешать 0,1 M растворы иодистого калия KI и нитрата серебра $NaNO_3$, то концентрации $[Ag^+]$ и $[I^-]$ будут высокими и состояние равновесия не сможет быть достигнуто до тех пор, пока $[Ag^+]$ и $[I^-]$ не уменьшатся сильно за счет образования AgI.

9-2.3. Вывод закона химического равновесия на основании скоростей прямой и обратной реакций

Химики считают, что равновесие имеет динамический характер: всегда одновременно протекают прямая и обратная реакции. На основании этих соображений можно вывести уже известный нам закон химического равновесия.

Рассмотрим окисление окиси азота NO в двуокись NO_2:

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г) \qquad (25)$$

Как было установлено экспериментально, реакция слева направо (п) протекает со скоростью, которая зависит от концентрации реагирующих веществ следующим образом:

$$(Скорость)_п = k_п\ [NO]^2\ [O_2] \qquad (26)$$

Столь же хорошо изучена и обратная реакция, протекающая справа налево (л):

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \leftarrow 2NO_2\ (г) \qquad (27)$$

Зависимость скорости этой реакции от концентрации имеет следующий вид:

$$(Скорость)_л = k_л\ [NO_2]^2 \qquad (28)$$

Выражения (26) и (28) показывают зависимость скоростей прямой и обратной реакций от концентраций исходных веществ и продуктов реакции. Известно, что в состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции:

$$k_п\ [NO]^2\ [O_2] = k_л\ [NO_2]^2 \qquad (29)$$

или

$$\frac{k_п}{k_л} = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2\ [O_2]} \qquad (30)$$

Поскольку $k_п$ и $k_л$ при данной температуре постоянны, их отношение тоже постоянно. Следовательно, выражение (30) представляет собой закон химического равновесия для реакции (25)

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2NO_2\ (г)$$

и константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{k_п}{k_л} \tag{31}$$

Таким образом, мы видим, что закон равновесия можно вывести на основании экспериментально определенных значений скоростей реакций. Для каждой достаточно хорошо изученной реакции можно получить подобное выражение. К этому утверждению мы пришли, рассматривая состояние равновесия как равновесие между прямой и обратной реакциями.

9-2.4. Факторы, определяющие равновесие

Мы уже получили довольно много сведений о равновесии. Равновесие характеризуется постоянством макроскопических свойств, но это постоянство носит динамический характер: прямая и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями. Можно утверждать, что в состоянии равновесия каждой реакции, протекающей с определенной скоростью, соответствует обратная реакция, протекающая с такой же скоростью.

Мы пошли дальше и обнаружили, что в состоянии равновесия между концентрациями исходных веществ и продуктов реакции существует постоянное соотношение. Это соотношение называется законом химического равновесия. Используя этот закон, состояние равновесия можно выразить с помощью константы равновесия K.

Однако мы упустили из вида одно обстоятельство. Каков физический смысл константы равновесия? Почему равновесие в одной реакции смещено в сторону образования продуктов реакции, а в другой — в сторону исходных веществ? Почему хлористый натрий хорошо растворяется в воде, а хлористое серебро имеет низкую растворимость? Почему при реакции кислорода с железом равновесие благоприятствует образованию окиси железа Fe_2O_3 (ржавчины), тогда как с золотом кислород не реагирует? Естественно, мы не можем не заняться выяснением факторов, определяющих состояние равновесия.

Снова перед нами встает вопрос: «Почему это происходит?» (раздел 1-1.3). Постараемся дать убедительный ответ. Объяснение сводится к установлению сходства между рассматриваемой системой и системой, которая уже изучена. Начнем с рис. 9-7. Мы видим, что на задней площадке автобуса лежит сумка с мячами для гольфа. Случайно карман сумки открылся и мячи высыпались на пол. Поскольку на полу имеется ступенька, мячи, лежащие наверху, обладают некоторой потенциальной энергией (энергией покоя). Они могут скатываться вниз

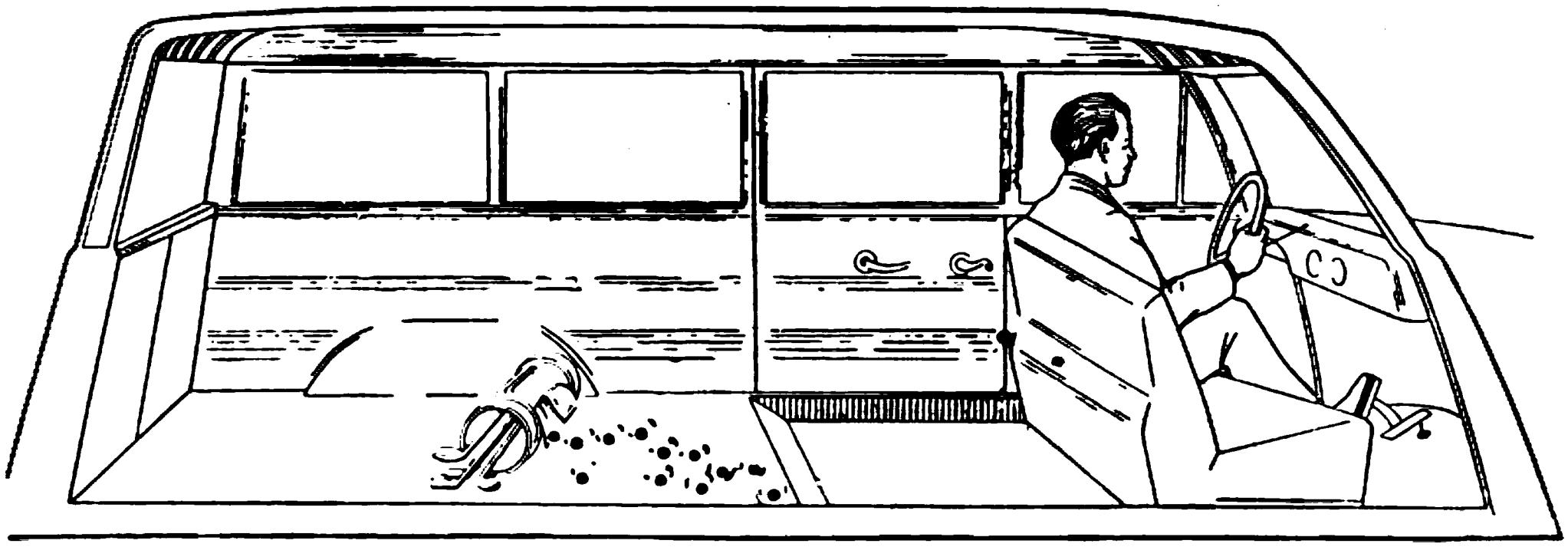


Рис. 9-7. Мячи для гольфа раскатились по полу автобуса.

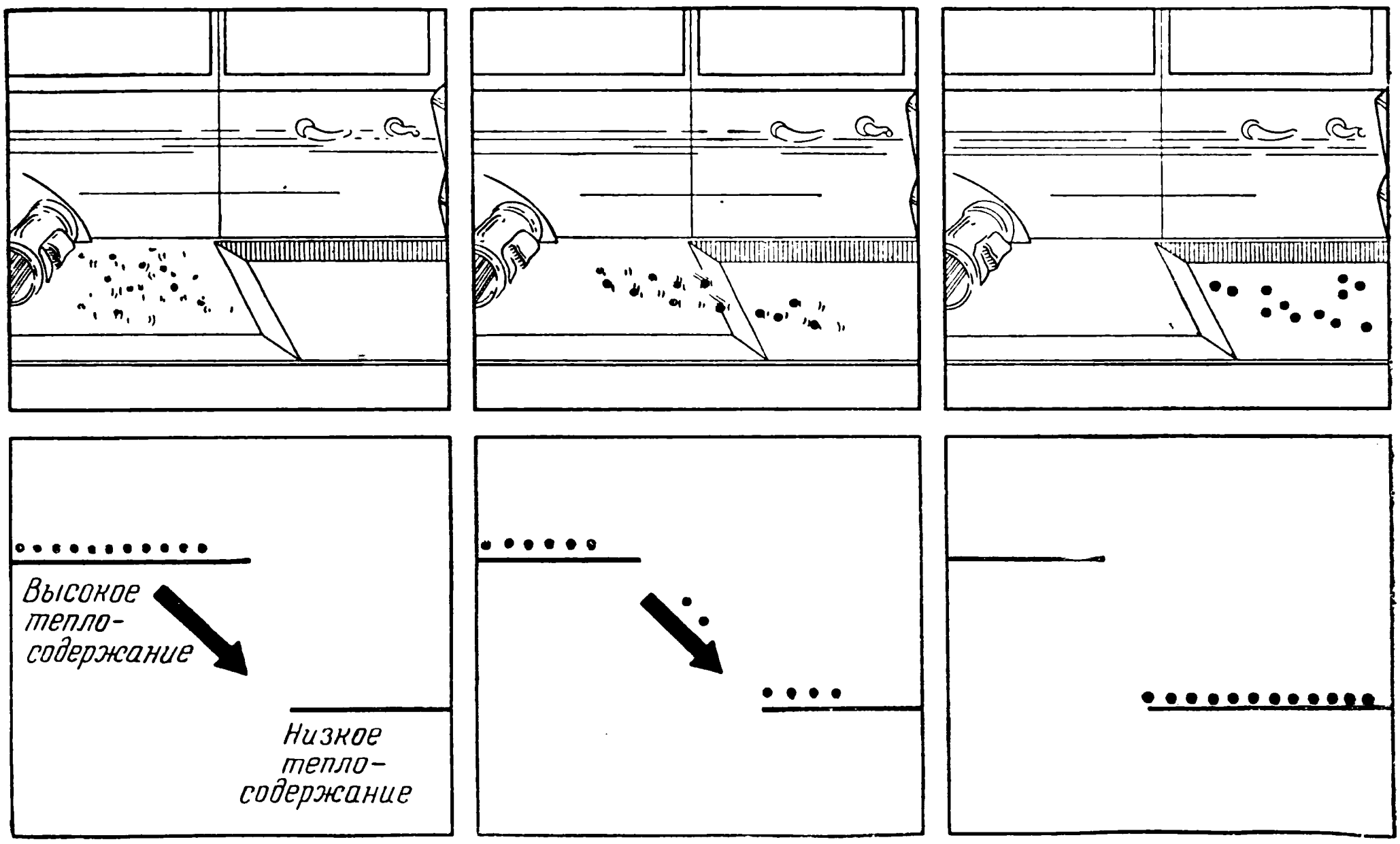


Рис. 9-8. Аналогия между протеканием химической реакции и скатыванием мячей для гольфа с площадки на пол автобуса.

(рис. 9-8), при этом их потенциальная энергия переходит в кинетическую (энергию движения). В конечном счете кинетическая энергия переходит в тепло. В этом случае все мячи оказываются внизу.

Все это до некоторой степени напоминает самопроизвольную экзотермическую реакцию. Реагирующие вещества, имеющие высокое теплосодержание, самопроизвольно вступают в реакцию, в результате которой образуются вещества с меньшим теплосодержанием. При каждой отдельной реакции избыточное теплосодержание переходит в кинетическую энергию. Образующиеся молекулы удаляются друг от друга, обладая высокой кинетической энергией. При их столкновении с другими молекулами кинетическая энергия снова переходит в тепло. На рис. 9-8 это иллюстрируется диаграммой теплосодержания для химической реакции.

1. Для каждой системы можно выделить два состояния:

	Начальное состояние	Конечное состояние
Мячи для гольфа	На верхней площадке	На нижней площадке
Реакция	Реагирующие вещества	Продукты реакции

2. Потенциальная энергия начального состояния выше, чем потенциальная энергия конечного состояния:

	Начальное состояние	Конечное состояние
Мячи для гольфа	Высокая потенциальная энергия	Низкая потенциальная энергия
Реакция	Высокое теплосодержание	Низкое теплосодержание

3. Превращение одной формы энергии в другую при переходе из начального состояния в конечное состояние:

	Начальное состояние	Конечное состояние
Мячи для гольфа	Потенциальная энергия	Кинетическая энергия и тепло
Реакция	Теплосодержание	Кинетическая энергия молекул и тепло

4. Переход из начального состояния в конечное состояние происходит самопроизвольно в направлении состояния с самой низкой потенциальной энергией (что соответствует скатыванию мячей на нижнюю площадку):

	Начальное состояние	Конечное состояние
Мячи для гольфа		Самопроизвольно
Реакция		Самопроизвольно

Установив подобное сходство, можно сделать возможное обобщение:

Поскольку: Мячи для гольфа всегда скатываются самопроизвольно.

Возможно: Реакции всегда протекают самопроизвольно в направлении образования соединений, обладающих минимальной энергией.

Исходя из этого предположения, можно ожидать, что реакция будет протекать самопроизвольно, если продукты реакции обладают меньшей энергией, чем реагирующие вещества. Это предположение подтверждается экспериментальными данными, полученными для многих реакций, в особенности тех, при которых выделяется большое количество тепла.

В нашем объяснении существуют два слабых места. (Помните утверждение, что «цилиндрические предметы горят»?)

1. *Некоторые эндотермические реакции протекают самопроизвольно.* Одним из примеров такой реакции является испарение жидкости. Вода испаряется самопроизвольно, но при этом поглощается тепло. В энергетическом смысле это не значит «скатываться вниз». При растворении хлористого аммония в воде раствор охлаждается, так как в этом случае тоже происходит поглощение тепла.

2. *Самопроизвольные химические реакции не идут до конца.* Если даже самопроизвольная реакция является эндотермической, она протекает только до установления равновесия. В примере с мячами для гольфа «равновесие» достигается только после того, как все мячи оказываются на нижней площадке. Основываясь на нашей аналогии, можно ожидать, что экзотермическая реакция будет продолжаться до тех пор, пока *все* исходные вещества не превратятся в продукты реакции, а не до установления динамического равновесия.

В связи с этим нам необходимо изменить объяснение и найти новую аналогию, которая имела бы большее сходство с химическими реакциями. Как нам лучше представить пример с мячами для гольфа, чтобы он больше соответствовал экспериментальным фактам? Вот возможный вариант.

Посмотрим, что произойдет с мячами для гольфа, если автобус будет двигаться по неровной дороге (рис. 9-9). Теперь мячи раскатываются и сталкиваются друг с другом. То здесь, то там один из мячей приобретает энергию (в результате столкновений), достаточную для возвращения на верхнюю площадку автобуса. Разумеется, любой из мячей, которому удается снова подняться наверх, через некоторое время стремится скатиться вниз. Если движение по неровной дороге продолжается достаточно долго, то наступает такое состояние, когда мячи поднимаются наверх с такой же скоростью, с которой они скатываются вниз. Наступает «равновесие» — часть мячей находится наверху, часть — внизу. Поскольку скорость подъема мячей равна скорости их скатывания, существует динамическое равновесие.

Эта аналогия устраняет противоречия нашего более простого первоначального примера. Пример с движением по неровной дороге служит иллюстрацией эндотермической реакции. Некоторые мячи поднимаются *наверх*, если они получили достаточно сильный толчок. Тенденция к скатыванию мячей на нижнюю площадку всегда сохраняется, и в конечном счете будет достигнуто равновесие, когда скорость скатывания и скорость подъема становятся одинаковыми.

Что произойдет, если дорога станет более гладкой? «Подъем» мячей

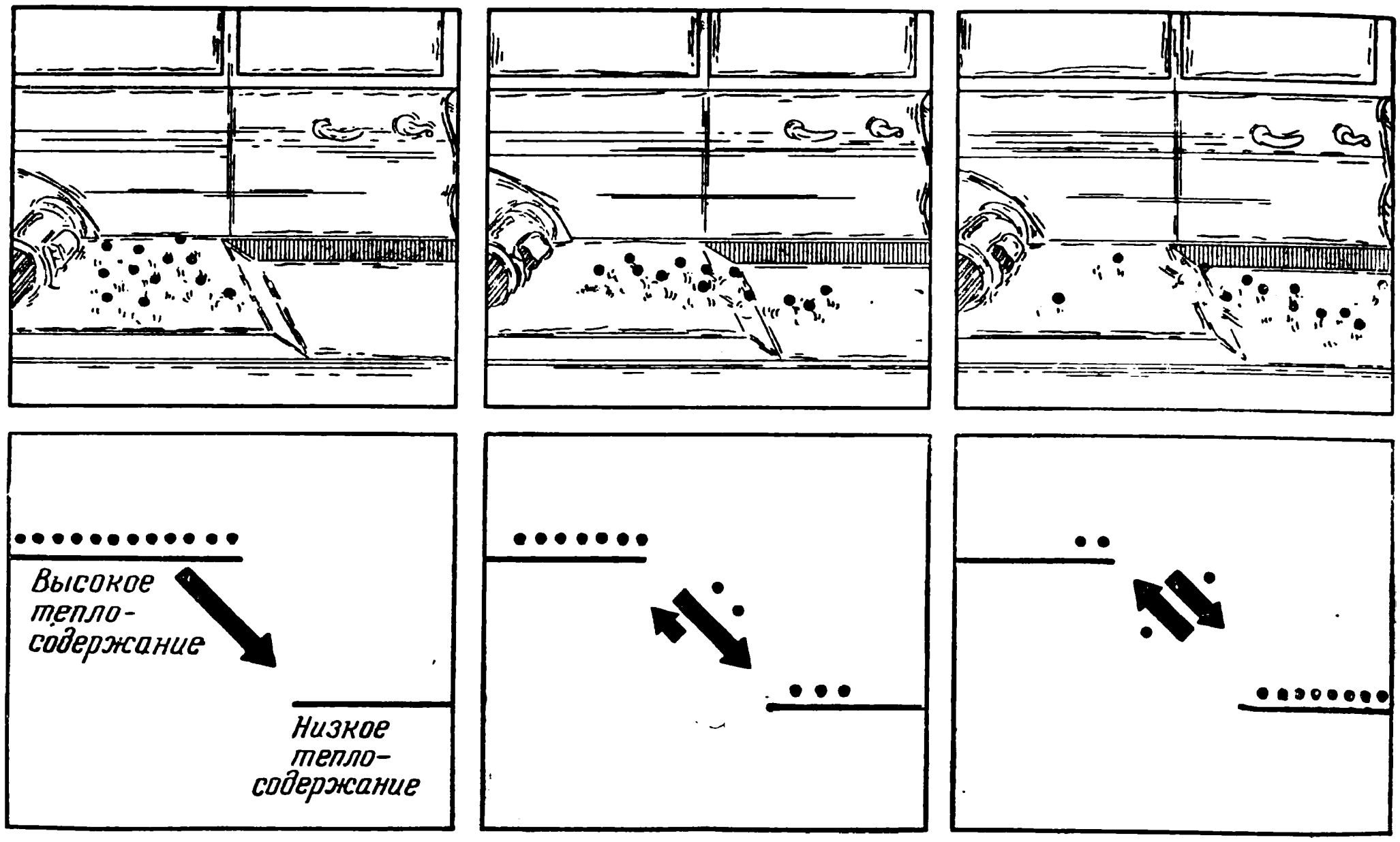


Рис. 9-9. Мячи для гольфа раскатились по полу автобуса, движущегося по неровной дороге.

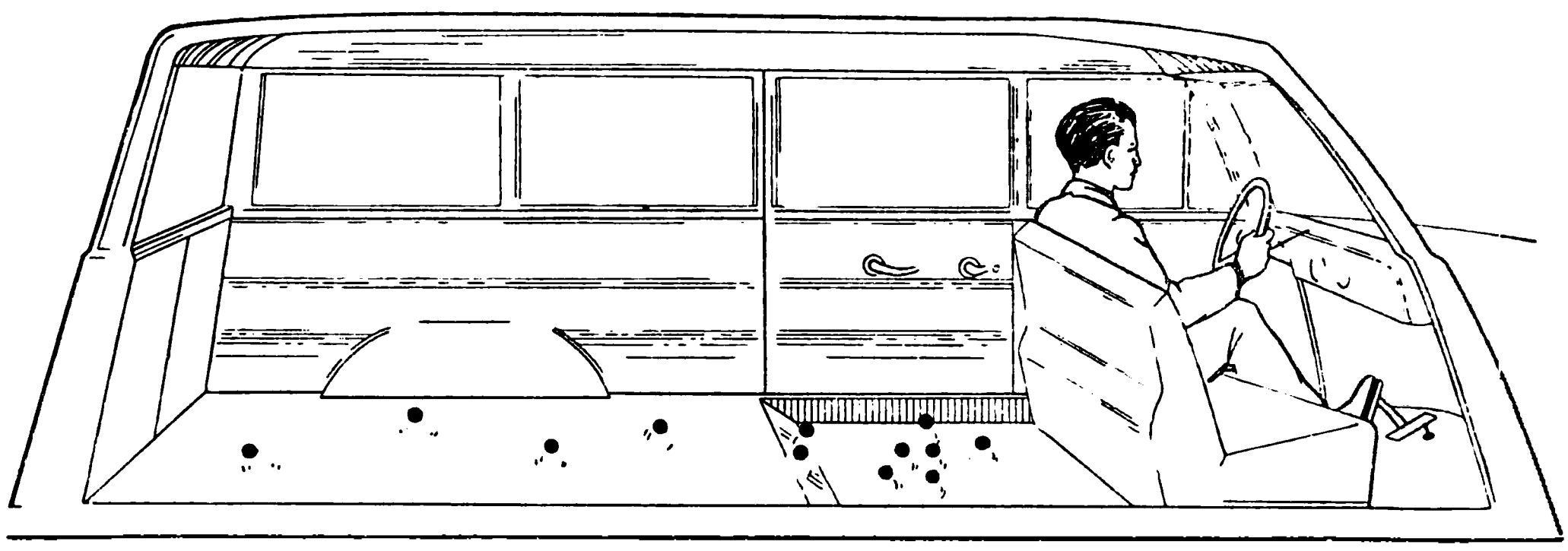


Рис. 9-10. Раскатывание мячей для гольфа по полу движущегося автобуса.

станет менее вероятным, и равновесие сместится в сторону преимущественного скатывания мячей на нижнюю площадку.

Вернемся теперь к химической реакции. Какой фактор влияет на течение реакции таким же образом, как профиль дороги на расположение мячей на верхней и нижней площадках? Таким фактором является *температура*. При любой температуре, кроме абсолютного нуля, происходит непрерывное беспорядочное движение молекул. Одни молекулы имеют низкую кинетическую энергию, другие — высокую в соответствии с кривой распределения молекул по энергиям (см. рис. 8-4). Некоторые молекулы иногда приобретают энергию, достаточную для «подъема наверх» с образованием менее устойчивого соединения. С одной стороны, превращения, в которых участвуют молекулы, идут в направлении образования соединений с минимальной энергией. С другой стороны, реакции, происходящие между молекулами, в конце концов приводят к установлению динамического равновесия, когда при данной температуре системы молекулы в результате беспорядочного движения будут с одинаковой скоростью переходить в соединения с повышенной энергией и «скатываться» на более низкий энергетический уровень.

Теперь мы имеем модель, с помощью которой можно объяснить химические реакции и равновесие. Мы можем отметить следующие характерные черты химических реакций:

1. Химические реакции протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия.

2. *Фактором, определяющим состояние равновесия, является энергия.* **Равновесие стремится сместиться в сторону образования веществ с минимальной энергией.**

3. *Другим фактором, определяющим состояние равновесия, является беспорядочность движения, обусловленная температурой.* **Равновесие стремится сместиться в сторону максимальной беспорядочности движения.**

4. **Состояние равновесия определяется одновременно обоими этими факторами — минимальной энергией и максимальной беспорядочностью движения.** При очень низких температурах более важным фактором является энергия. В этом случае равновесие смещается в сторону образования веществ с самым низким теплосодержанием. При очень высоких температурах преобладающим фактором является беспорядочное тепловое движение молекул. В этом случае равновесие благоприятствует произвольному распределению исходных веществ и продуктов реакции.

Используя нашу аналогию, мы выдвигаем на первое место следующее соображение. Можно задать вопрос, зависит ли распределение мячей для гольфа от соотношения площадей верхней и нижней площадок. В конце концов, если верхняя площадка мала (как на рис. 9-7), то на ней задерживается, вероятно, немного мячей. На рис. 9-10 изображен случай, когда верхняя площадка большая. Мячи, которые попадают на эту площадку, могут двигаться на большем пространстве. В ре-

зультате увеличивается число мячей, находящихся при «равновесии» на верхней площадке.

По-видимому, нам теперь удалось приблизить принятую модель с мячами для гольфа к химическим реакциям. Простейший пример — испарение жидкости. Известно, что молекулы жидкости обладают более низкой энергией, так как они расположены близко друг к другу. С другой стороны, парообразное состояние можно уподобить большой верхней площадке. Каждая молекула, перешедшая в паровую фазу, имеет здесь значительно больше свободного пространства, чем в жидкости. Этот фактор «свободного пространства», сочетающийся с беспорядочным тепловым движением молекул, в результате которого преодолевается различие в потенциальной энергии, облегчает испарение.

Теперь посмотрим, что происходит при нагревании твердого вещества, имеющего очень низкую температуру, до очень высокой температуры. С повышением температуры небольшие различия в энергии становятся несущественными. Таким образом, если температура твердого вещества значительно увеличивается, низкая энергия твердого вещества с упорядоченной структурой становится незначительной по сравнению с тепловой энергией, вызывающей беспорядочное движение молекул. Твердое вещество плавится, теряя свою энергетическую устойчивость, при переходе к неупорядоченности жидкого состояния. Если температуру увеличить еще больше, то энергия притяжения между молекулами становится небольшой по сравнению с энергией беспорядочного теплового движения. Затем жидкость испаряется, расходуя небольшую потенциальную энергию, которой обладают молекулы, находящиеся близко друг к другу. При этом движение молекулы в паровой фазе становится все более беспорядочным. Если продолжать увеличивать температуру, то энергия, удерживающая молекулы вместе, будет незначительной по сравнению с энергией беспорядочного теплового движения. Наконец, при очень высокой энергии молекулы больше не существуют— все находится в хаотическом состоянии. Подобные химические превращения происходят на Солнце и звездах. При таких температурах химические реакции невозможны. Попытаемся применить наши знания о равновесных процессах к химическим системам, представляющим практический интерес.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие из следующих «систем» находятся в динамическом равновесии, а какие являются устойчивыми?
   а) Основной состав баскетбольной команды и запасные игроки. Число играющих и число запасных баскетболистов постоянны.
   б) Жидкая ртуть и пары ртути в термометре. Температура постоянна.
   в) Плотина и озеро за ней. Уровень воды постоянен, хотя в озеро впадает река.
   г) Сытый лев в клетке. Вес льва постоянен.

2. Какие из перечисленных процессов являются равновесными, а какие — установившимися?
   а) Плавание куска дерева в воде.
   б) Работа в полуденные часы фонтана, постоянно обеспечивающего водой 10 человек.
   в) Подъем воды в капиллярной трубке при ее погружении в воду (за счет поверхностного натяжения) на высоту h, которая остается постоянной.
   г) Система капиллярная трубка — вода. Капиллярная трубка находится в воде настолько долго, что приходится учитывать испарение воды через верхнее отверстие капилляра.
   д) Произвольно выбранная точка в паровом котле. Состав смеси газов (топливо, воздух, продукты сгорания) постоянен.
3. Что, собственно говоря, «равно» при химической реакции, достигающей равновесия?
4. Одна капля воды, добавленная в закрытый сосуд, может изменить равновесие в системе вода — пары воды. Объясните, почему это происходит.
5. Почему химическое равновесие считается «динамическим»?
6. Что можно сказать о состоянии равновесия на основании следующих экспериментов, проводимых при 25° С:
   а) К 1 *кг* соли, лишь частично растворимой в воде, добавляют 1 *л* воды порциями по несколько миллилитров.
   б) 1 *кг* соли из бункера постепенно высыпают в 1 *л* воды. Растворимость соли такая же, как и выше.
7. Реакция между водородом и хлором с образованием хлористого водорода протекает следующим образом:

$$H_2\ (г) + Cl_2\ (г) \rightleftarrows 2HCl\ (г) + 44\ ккал$$

   а) Какие четыре важных вывода можно сделать из этого уравнения реакции?
   б) О каких трех важных явлениях, относящихся к этой реакции, ничего нельзя сказать по этому уравнению реакции?
8. Как влияет катализатор на состояние равновесия химической системы?
9. Почему при обсуждении химического равновесия концентрации обычно выражают в молях, а не в граммах, на единицу объема?
10. Что происходит, когда при фазовом переходе, выражаемом уравнением

$$H_2O\ (ж) + Тепло \longrightarrow H_2O\ (г)$$

в замкнутой системе достигается равновесие:
   а) При увеличении давления в результате уменьшения объема системы.
   б) При повышении температуры.

в) При повышении давления в результате введения в замкнутую систему водяного пара.

11. Метиловый спирт (метанол) получают в соответствии с уравнением реакции

$$CO\ (г) + 2H_2\ (г) \rightleftarrows CH_3OH\ (г) + Тепло$$

Какое влияние на равновесные концентрации будет оказывать повышение температуры, повышение давления?

12. Рассмотрим реакцию

$$4HCl\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2H_2O\ (г) + 2Cl_2\ (г) + 27\ ккал$$

Какое влияние на равновесную концентрацию Cl_2 будут оказывать следующие изменения:

а) Повышение температуры в реакционном сосуде.
б) Уменьшение общего давления.
в) Увеличение концентрации O_2.
г) Увеличение объема реакционного сосуда.
д) Введение катализатора.

Ответы обоснуйте.

13. Запишите уравнение диссоциации газообразного иодистого водорода HI на элементы.

а) Увеличится или уменьшится степень диссоциации HI при повышении температуры?

$$\Delta H = -6{,}2\ ккал/моль\ HI$$

б) Сколько граммов иода образуется, если положение равновесия соответствует диссоциации 0,050 моля HI?

14. Рассмотрим две отдельные замкнутые системы, находящиеся в состоянии равновесия:

а) HI и элементы, из которых он образуется.
б) H_2S и элементы, из которых он образуется.

Что будет происходить в каждой системе при повышении общего давления? Предполагается, что все реагирующие вещества и продукты реакции — газы.

15. Все приведенные ниже системы находятся в состоянии равновесия. Как изменится равновесная концентрация каждого вещества в системе при добавлении указанного реагента?

Реакция	Добавленный реагент
а) C_2H_6 (г) $\rightleftarrows$ H_2 (г) + C_2H_4 (г)	H_2 (г)
б) Cu^{2+} (водн) + $4NH_3$ (г) $\rightleftarrows$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (водн)	$CuSO_4$ (тв)
в) Ag^+ (водн) + Cl^- (водн) $\rightleftarrows$ AgCl (тв)	AgCl (тв)
г) $PbSO_4$ (тв) + H^+ (водн) $\rightleftarrows$ Pb^{2+} (водн) + HSO_4^- (водн)	$Pb(NO_3)_2$ (водный раствор)
д) CO (г) + $^1/_2$ O_2 (г) $\rightleftarrows$ CO_2 (г) + Тепло	Нагревание

16. При реакции NO и O_2 с образованием NO_2 выделяется 13,5 *ккал/моль* NO. Напишите уравнение этой реакции и укажите, как изменятся

равновесные концентрации, числовое значение константы равновесия и скорость образования NO_2, если: а) увеличить температуру и б) увеличить концентрацию NO при данной температуре.

17. Дается уравнение реакции

$$SO_2\ (г) + {}^1/_2\ O_2\ (г) \rightleftarrows SO_3\ (г) + 23\ ккал$$

а) Какие условия будут благоприятствовать сдвигу равновесия в сторону образования SO_3?

б) Сколько граммов кислорода необходимо для образования 1 *г* SO_3?

18. Дается уравнение реакции

$$CaCO_3\ (тв) \rightleftarrows CaO\ (тв) + CO_2\ (г)\ (замкнутая\ система)$$

Как скажется введение дополнительного количества $CaCO_3$ на концентрации CO_2 над поверхностью твердой фазы при определенной температуре?

19. Дается уравнение реакции в газовой фазе

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightleftarrows 2HI\ (г)\ (замкнутая\ система)$$

При 450° С для этой реакции $K = 50{,}0$. Чему равна константа равновесия реакции диссоциации при 450° С?

20. Запишите выражение закона химического равновесия для следующих реакций:

а) $N_2\ (г) + 3H_2\ (г) \rightleftarrows 2NH_3\ (г)$

б) $CO\ (г) + NO_2\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г) + NO\ (г)$

в) $Zn\ (тв) + 2Ag^+\ (водн) \rightleftarrows Zn^{2+}\ (водн) + 2Ag\ (тв)$

г) $PbI_2\ (тв) \rightleftarrows Pb^{2+}\ (водн) + 2I^-\ (водн)$

д) $CN^-\ (водн) + H_2O \rightleftarrows HCN\ (водн) + OH^-\ (водн)$

21. Для приведенных ниже систем указаны константы равновесия. В каком случае реакция протекает наиболее полно?

Реакция	Константа равновесия K
а) $CH_3COOH\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + CH_3COO^-\ (водн)$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
б) $CdS\ (тв) \rightleftarrows Cd^{2+}\ (водн) + S^{2-}\ (водн)$	$7{,}1 \cdot 10^{-28}$
в) $H^+\ (водн) + HS^-\ (водн) \rightleftarrows H_2S\ (водн)$	$1 \cdot 10^7$

22. В реакции

$$2HI\ (г) \rightleftarrows H_2\ (г) + I_2\ (г)$$

при 448° С парциальные давления газов в состоянии равновесия следующие:

$$[HI] = 4 \cdot 10^{-3}\ атм$$
$$[H_2] = 7{,}5 \cdot 10^{-3}\ атм$$
$$[I_2] = 4{,}3 \cdot 10^{-5}\ атм$$

Чему равна константа равновесия этой реакции?

23. Смешаны два реагирующих вещества — А и Б. Концентрация каждого вещества равна 0,80 *моль/л*. Реакция протекает медленно с образованием продуктов В и Г: $А + Б \rightleftarrows В + Г$. В состоянии равновесия концентрация В = 0,60 *моль/л*. Вычислите значение константы равновесия.

24. Водяной газ получали при 900° С по реакции

$$CO_2\ (г) + H_2\ (г) \rightleftarrows CO\ (г) + H_2O\ (г)$$

Номер опыта	Парциальное давление, *атм*			
	CO	H_2O	CO_2	H_2
1	0,352	0,352	0,648	0,148
2	0,266	0,266	0,234	0,234
3	0,186	0,686	0,314	0,314

а) Напишите выражение для константы равновесия.
б) Докажите, произведя соответствующую подстановку в написанное выражение, что константа равновесия постоянна.

25. Выберите из приведенных пар систему с большей неупорядоченностью.
а) Запечатанная колода карт, подобранная по мастям и старшинству.
а′) Та же колода карт после перетасовки.
б) Упакованная пачка сахара.
б′) Рассыпанная пачка сахара.
в) Стог сена.
в′) Сложенные дрова.

26. Укажите для каждой из приведенных реакций следующее:
1) равновесие стремится сместиться в сторону образования соединений с минимальной энергией; какие соединения образуются в данном случае — исходные вещества или продукты реакции?
2) равновесие стремится сместиться в сторону максимальной беспорядочности движения; какие соединения образуются в данном случае — исходные вещества или продукты реакции?

а) H_2O (ж) $\rightleftarrows$ H_2O (тв) $\quad \Delta H = -1{,}4$ *ккал*

б) H_2O (ж) $\rightleftarrows$ H_2O (г) $\quad \Delta H = +10$ *ккал*

в) $CaCO_3$ (тв) $+ 43$ *ккал* $\rightleftarrows$ CaO (тв) $+ CO_2$ (г)

г) I_2 (тв) $+ 1{,}6$ *ккал* $\rightleftarrows$ I_2 (в спирте)

д) $4Fe$ (тв) $+ 3O_2$ (г) $\rightleftarrows 2Fe_2O_3$ (тв) $+ 400$ *ккал*

ГЛАВА **10**

Растворение как равновесный процесс

... растворимость... зависит в основном от легкости, с которой могут смешиваться два молекулярных вещества; если эти вещества не обнаруживают склонности к взаимному смешению,... то насыщение достигается при небольшой концентрации...

Джоэл Г. Гильдебранд, 1936 г.

Принципы, лежащие в основе учения о равновесии, имеют самое широкое распространение. С их помощью мы можем, например, изучать и контролировать процесс растворения твердых веществ и газов в жидкостях. Рассмотрим вначале растворение молекулярного твердого вещества, а затем растворение газа в жидкости. При рассмотрении растворения ионных твердых веществ принципы равновесия играют еще большую роль. Значительная часть этой главы посвящена водным растворам ионных твердых веществ.

10-1. РАСТВОРЕНИЕ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ РАВНОВЕСИЯ

Во всех случаях при количественных расчетах равновесных концентраций мы исходим из законов равновесия.

Для реакции, записанной в общем виде

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows cC + dD + \ldots \qquad (1)$$

равновесие достигается, когда концентрации удовлетворяют выражению

$$K = \text{const} = \frac{[C]^c\,[D]^d \ldots}{[A]^a\,[B]^b \ldots} \qquad (2)$$

Прежде всего применим уравнение (2) к раствору кристаллического иода в этиловом спирте.

10-1.1 Растворимость иода в этиловом спирте

При растворении твердого вещества в жидкости атомы или молекулы этого вещества переходят в жидкую фазу. Эти атомы или молекулы могут не иметь заряда (в этом случае они электрически нейтральны) и могут быть ионами. К системам первого типа относится система иод — этиловый спирт. При растворении иода нейтральные молекулы иода I_2 переходят из кристаллической решетки иода в жидкую фазу. При равновесии должно оставаться твердое вещество, а концентрация иода в растворе должна быть постоянной. Эта постоянная концентрация вещества в растворе называется растворимостью.

Для системы, находящейся в состоянии равновесия,

$$I_2\ (\text{тв}) = I_2\ (\text{спиртовый раствор}) \tag{3}$$

Применительно к этой реакции закон равновесия дает

$$K = \text{const} = [\text{Концентрация } I_2 \text{ в спирте}]$$
$$K = [I_2] \tag{4}$$

10-1.2. Динамический характер равновесия при растворении

Простой вид уравнения равновесия (4) следует непосредственно из динамического характера равновесия при растворении твердого вещества в жидкости. Между скоростями перехода молекул иода из кристалла в раствор и из раствора в кристалл должно существовать динамическое равновесие. Чтобы понять это, рассмотрим факторы, определяющие скорости этих двух процессов.

Скорость растворения. Одним из факторов, влияющих на скорость растворения твердого вещества, является площадь A поверхности соприкосновения кристалла с жидкостью. Чем больше эта площадь, тем быстрее идет процесс растворения. Скорость растворения пропорциональна площади A соприкосновения кристалла с растворителем.

Молекула иода более устойчива в кристалле, чем в растворе. При удалении молекулы из кристалла потенциальная энергия должна возрастать. Принципы, определяющие скорость реакции, носят динамический характер. По-видимому, сначала происходит образование активированного комплекса. Скорость, с которой удаляются молекулы с единицы поверхности кристалла, преодолевая энергетический барьер, зависит от высоты барьера и температуры. Обозначим эту скорость k_p. Изменение температуры не влияет на образование активированного комплекса, но распределение молекул по энергиям будет иметь другой вид (см. рис. 8-3, стр. 195). Следовательно, k_p — функция температуры. Эти два фактора полностью определяют скорость растворения:

$$\text{Скорость растворения} = \begin{pmatrix}\text{Площадь}\\ \text{поверхности } A\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{Скорость удаления молекул}\\ \text{с единицы поверхности}\\ \text{кристалла } k_p\end{pmatrix}$$
$$\text{Скорость растворения} = Ak_p \tag{5}$$

Скорость осаждения. Скорость осаждения — это скорость, с которой молекулы возвращаются из раствора на поверхность кристалла и внедряются в кристаллическую решетку. Для этого молекулы, находящиеся в растворе, прежде всего должны столкнуться с поверхностью кристалла. В этом случае также чем больше поверхность, тем чаще будут происходить такие столкновения. Скорость осаждения пропорциональна площади A поверхности соприкосновения с растворителем.

Кроме того, число столкновений молекул растворенного вещества с поверхностью кристалла зависит от концентрации этих молекул в растворе. С повышением концентрации возрастает и число столкновений в единицу времени. Следовательно, скорость осаждения пропорциональна концентрации иода в растворе $[I_2]$.

Последний фактор — это скорость, с которой молекулы преодолевают энергетический барьер, т. е. активированный комплекс для осаждения. Мы приходим к представлению о константе скорости k_0, зависящей от температуры и высоты энергетического барьера для осаждения.

Таким образом, скорость осаждения определяется тремя факторами:

$$\text{Скорость осаждения} = \begin{pmatrix}\text{Площадь}\\ \text{поверхности } A\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{Концентрация}\\ \text{растворенного иода}\\ [I_2]\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{Скорость прохождения растворенных молекул через энергетический барьер } k_0\end{pmatrix}$$

$$\text{Скорость осаждения} = Ak_0\,[I_2]$$

Динамический характер равновесия. Приравнивая выражения (5) и (6), получаем условие равновесия:

$$\text{Скорость растворения} = \text{Скорость осаждения}$$

$$Ak_p = Ak_0\,[I_2] \tag{7}$$

Площадь A поверхности соприкосновения имеется и в левой, и в правой частях выражения (7), так что эту величину можно исключить. Разделив обе части выражения на k_p, получим

$$\frac{k_p}{k_0} = [I_2] \tag{8}$$

Поскольку k_p и k_0 зависят от температуры, их отношение также зависит от температуры. Однако каждая из этих величин постоянна. Мы можем записать

$$K = [I_2]$$

где

$$K = \frac{k_p}{k_0}$$

Таким образом, выразив динамическое равенство скоростей растворения и осаждения, мы получили соотношение (4). Концентрация иода I_2 при равновесии — величина постоянная при данной температуре. Эта постоянная величина называется растворимостью.

10-1.3. Факторы, определяющие растворимость твердого вещества

Рассуждения, касающиеся растворения иода в этиловом спирте, вполне применимы и в случае растворения иода в четыреххлористом углероде CCl_4. При комнатной температуре иод растворяется в четыреххлористом углероде с некоторой скоростью, которая при равновесии точно равна скорости осаждения. Мы снова получаем простое уравнение равновесия

$$K = \frac{k_p}{k_0} = [I_2] \qquad (4)$$

Несмотря на качественное сходство, расторимость иода в четыреххлористом углероде очень сильно отличается от его расторимости в спирте.

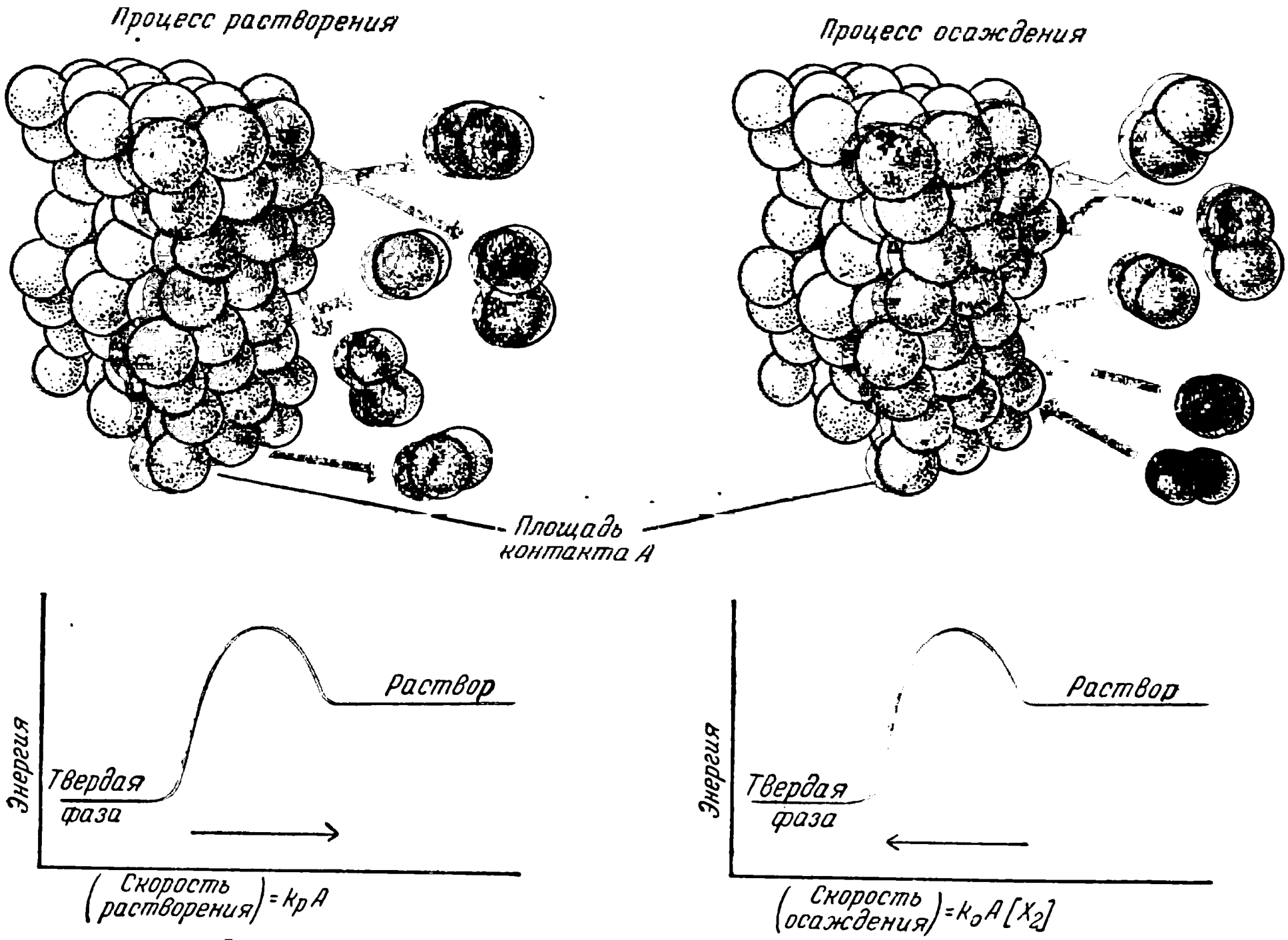


Рис. 10-1. Динамика равновесного состояния при растворении.

В 1 *л* этилового спирта C_2H_5OH растворяется 0,84 моля иода, а в 1 *л* четыреххлористого углерода CCl_4 — только 0,12 моля:

$$K_{C_2H_5OH} = 0{,}84 \text{ моль/л} \quad (9)$$

$$K_{CCl_4} = 0{,}12 \text{ моль/л} \quad (10)$$

Почему эти константы так сильно различаются? Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо рассмотреть два фактора, определяющие любое состояние равновесия: склонность к достижению состояния с минимальной энергией и склонность к максимальной неупорядоченности.

Влияние неупорядоченности. В любом растворителе — спирте или четыреххлористом углероде — в процессе растворения разрушается кристаллическая решетка иода и образуется неупорядоченный раствор. Процесс растворения *увеличивает* неупорядоченность. Эта тенденция обусловливает растворение.

Влияние энергетического фактора. Из экспериментальных данных следует, что при растворении иода происходит поглощение тепла. Молекулы иода в кристаллической форме обладают меньшей потенциальной энергией, чем в случае неупорядоченного распределения, существующего в растворе. Мы видим, что второй фактор — склонность к достижению состояния с минимальной энергией — благоприятствует осаждению вещества из раствора и росту кристалла.

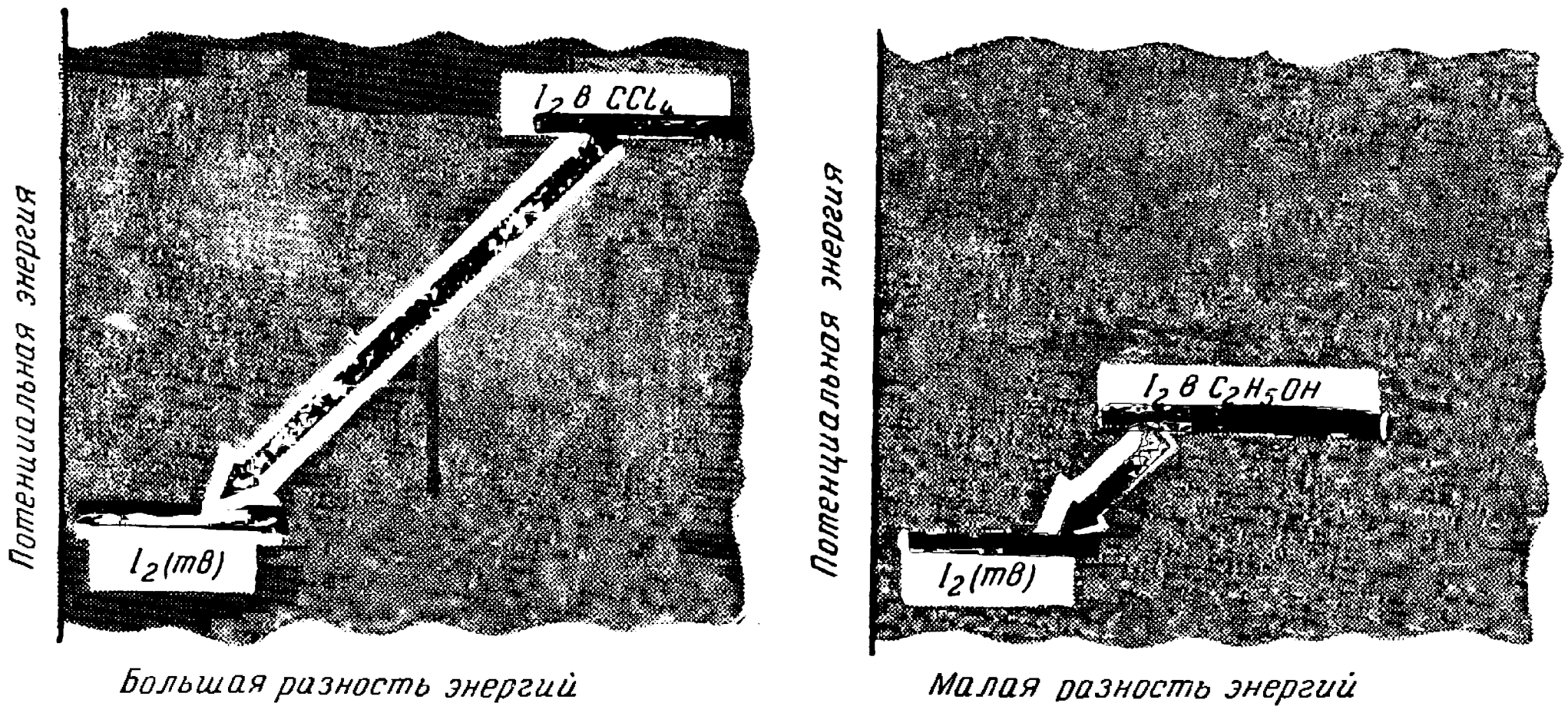
Итак, мы познакомились с двумя противоположными факторами, влияющими на равновесие. Склонность к увеличению неупорядоченности благоприятствует растворению твердого вещества, склонность к понижению потенциальной энергии — осаждению. Равновесие достигается в тот момент, когда концентрация такова, что оба эти процесса уравновешены.

Чему равно изменение теплосодержания 1 моля твердого вещества при переходе его в раствор? Это изменение называется теплотой растворения. Были измерены теплоты растворения иода в двух растворителях:

$$I_2 \text{ (тв)} + 1{,}6 \text{ ккал} \rightleftarrows I_2 \text{ (в } C_2H_5OH) \quad (11)$$

$$I_2 \text{ (тв)} + 5{,}8 \text{ ккал} \rightleftarrows I_2 \text{ (в } CCl_4) \quad (12)$$

Мы видим, что на растворение 1 моля иода в четыреххлористом углероде затрачивается значительно больше тепла, чем на растворение 1 моля иода в спирте. Таким образом, энергетический фактор (благоприятствующий кристаллизации), который действует противоположно фактору неупорядоченности (благоприятствующему растворению), значительно больше для четыреххлористого углерода, чем для спирта. В четыреххлористом углероде иод растворяется хуже, чем в спирте (рис. 10-2).



Большая разность энергий *Малая разность энергий*

Рис. 10-2. Большая разность энергий между твердой фазой и раствором уменьшает растворимость.

Расход энергии на растворение твердого вещества в таком случае является мерой «враждебности» вещества по отношению к взаимному смешению, от которой зависит его растворимость. Чем больше «враждебность», которая измеряется количеством тепла, поглощаемым при растворении, тем меньше растворимость.

Влияние температуры. Повышение температуры всегда благоприятствует более неупорядоченному состоянию. Для рассматриваемых растворителей это значит, что растворимость при этом будет увеличиваться, так как раствор обладает большей неупорядоченностью, чем твердое вещество. С повышением температуры растворимость иода как в этиловом спирте, так и в четыреххлористом углероде *увеличивается*.

УПРАЖНЕНИЕ 10-1

Теплота растворения иода в бензоле равна +4,2 *ккал/моль* (тепло поглощается). Принимая, что неупорядоченность при растворении иода в бензоле увеличивается в такой же степени, как и при его растворении в этиловом спирте и четыреххлористом углероде, обоснуйте утверждение, что в бензоле иод растворяется лучше, чем в четыреххлористом углероде, но хуже, чем в спирте.

10-1.4. Растворимость газа в жидкости

Рассмотрим вопрос о растворении газов в жидкостях с точки зрения закона равновесия.

Влияние неупорядоченности. Газообразное состояние характеризуется большей неупорядоченностью, чем жидкое, так как молекулы газа свободно перемещаются в гораздо большем пространстве. Поэтому при растворении газа в жидкости неупорядоченность *уменьшается*. В этом случае в противоположность твердым веществам склонность к увеличению неупорядоченности способствует выделению газа из жидкости и препятствует растворению.

Влияние энергетического фактора. Молекулы газа удалены друг от друга и очень слабо взаимодействует. При распределении в жидкости молекулы газа соприкасаются с молекулами растворителя и притягиваются друг к другу, что приводит к понижению потенциальной энергии. Мы опять сталкиваемся с поведением, отличающимся от поведения твердых веществ. При растворении газа в жидкости *тепло выделяется*. Склонность к достижению состояния с минимальной энергией благоприятствует растворению.

Таким образом, мы видим, что в случае растворения газа в жидкости, как и при растворении твердого вещества, установление равновесия сводится к уравниванию двух тенденций — к максимальной неупорядоченности и к достижению состояния с минимальной энергией, но они имеют обратный характер (рис. 10-3). Склонность к максимальной неупорядоченности благоприятствует выделению газа из жидкости и препятствует растворению. Склонность к достижению состояния с минимальной энергией благоприятствует существованию жидкой фазы и, следовательно, растворению газа.

В качестве примера рассмотрим растворение в воде двух газов — кислорода O_2 и закиси азота N_2O. Теплоты растворения этих газов в воде известны:

$$O_2\ (г) \rightleftarrows O_2\ (водн) + 3\ ккал/моль\ O_2 \qquad (13)$$

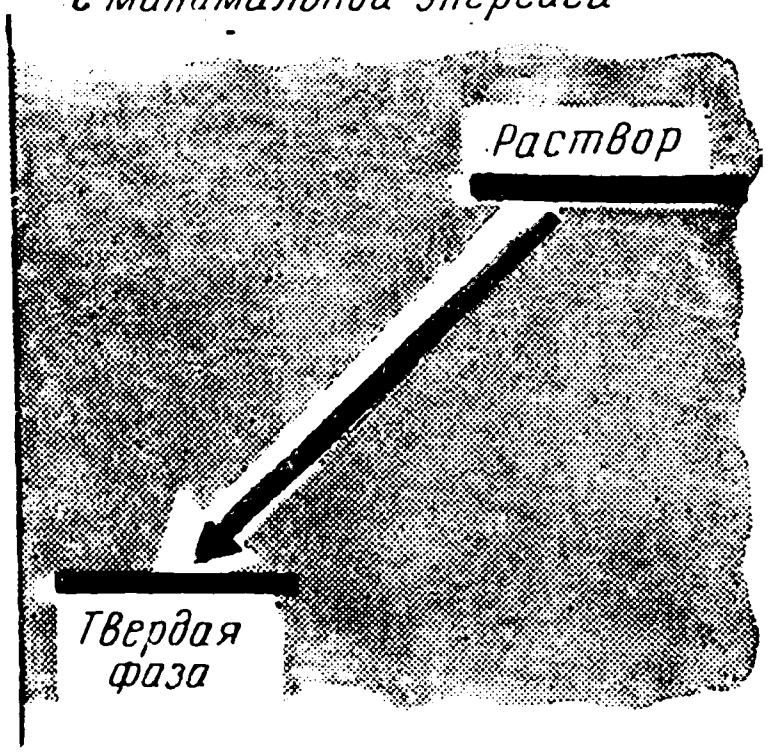
$$N_2O\ (г) \rightleftarrows N_2O\ (водн) + 4{,}8\ ккал/моль\ N_2O \qquad (14)$$

Учитывая, что фактор неупорядоченности в обоих случаях примерно одинаков, можно предположить, что газ, у которого тепловой эффект больше (благоприятствует растворению), должен иметь более высокую растворимость. Как показали измерения, проведенные при температуре 20° С и давлении 1 *атм*, растворимость кислорода в воде равна $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, а N_2O — $27 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, что подтверждает наше предположение.

Влияние температуры. Повышение температуры всегда способствует увеличению неупорядоченности. Это значит, что в этом случае будет растворяться меньшее количество газа, так как неупорядоченность в газообразном состоянии больше, чем в жидкости. Таким образом, растворимость газа с повышением температуры *уменьшается*.

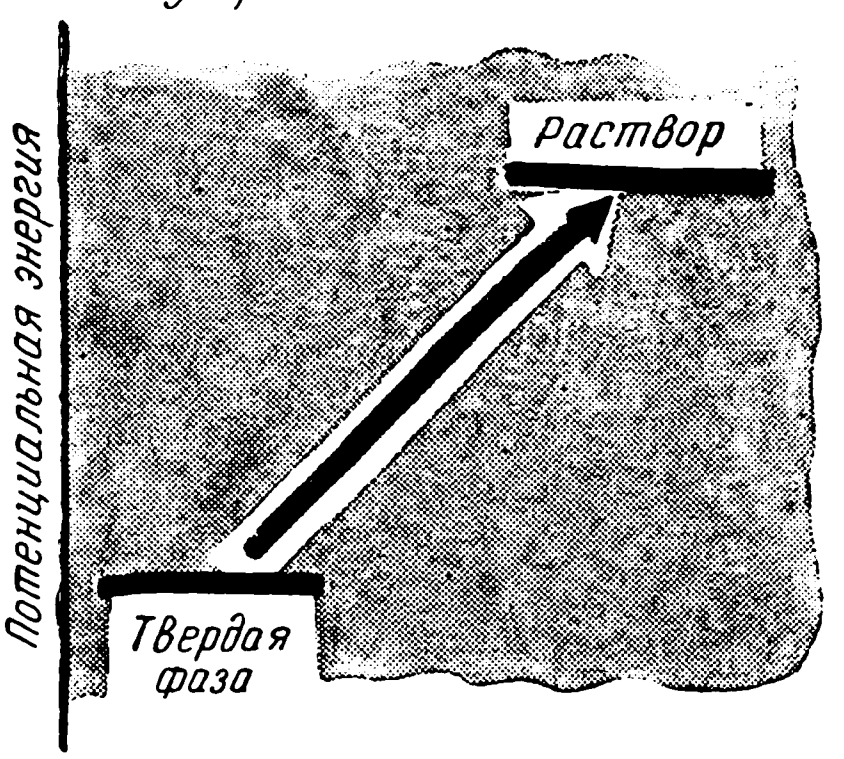
Твердые вещества

Склонность к достижению состояния с минимальной энергией



Не благоприятствует растворению

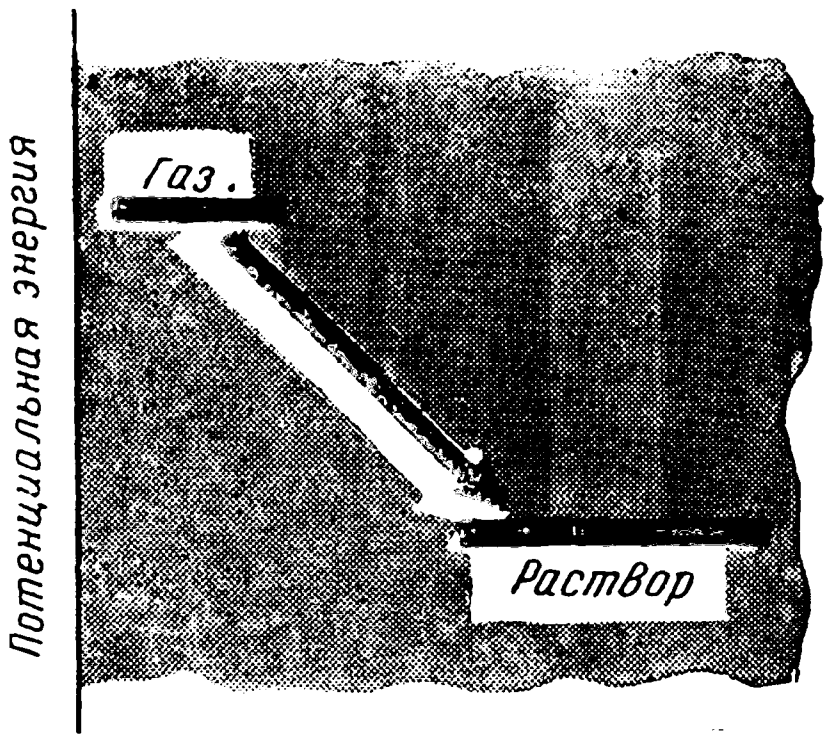
Склонность к максимальной неупорядоченности



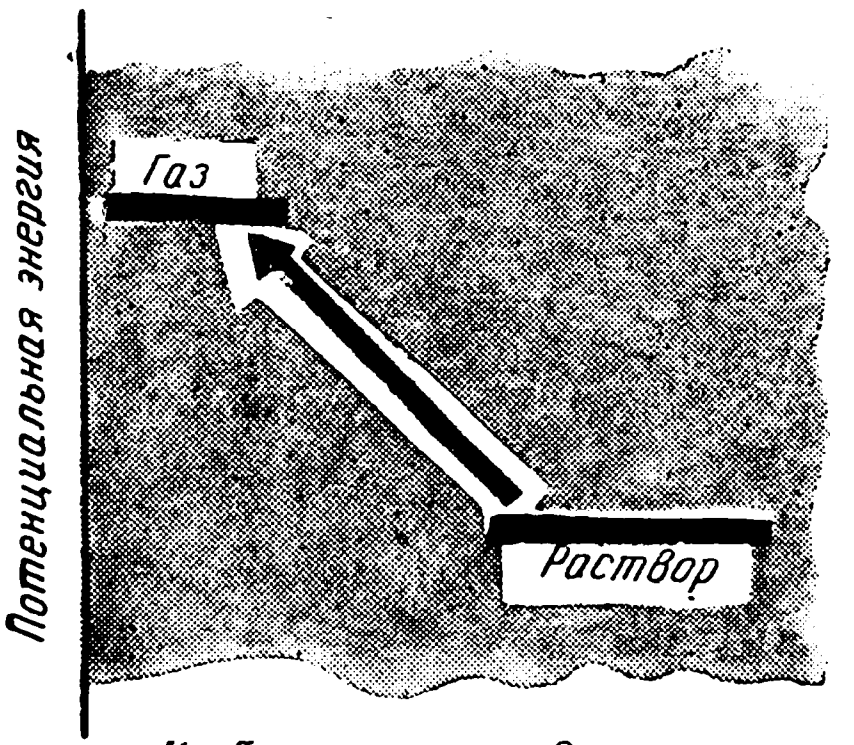
Благоприятствует растворению

При повышении температуры растворимость твердых веществ увеличивается

Газы



Благоприятствует растворению



Не благоприятствует растворению

При повышении температуры растворимость газов уменьшается

Рис. 10-3. Сопоставление максимальной неупорядоченности и склонности к достижению состояния с минимальной энергией. Растворимость твердых веществ и газов.

УПРАЖНЕНИЕ 10-2

Теплота растворения хлора в воде равна —6,0 *ккал/моль* (тепло выделяется). Определите растворимость хлора Cl_2 в воде при 20° С и 1 *атм* по сравнению с растворимостью в воде кислорода O_2 и закиси азота N_2O.

10-2. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

Выражение (4) применимо к состоянию равновесия при растворении в воде многих веществ, но не всех. Сравним, например, водные растворы сахара, соли и хлористого водорода. Кристаллы сахара состоят из молекул, которые при растворении в воде остаются неизменными. Эти молекулы из кристалла переходят в жидкую фазу. Точно такое явление нам уже знакомо по описанию растворения иода в этиловом спирте, поэтому выражение (4) применимо и для случая растворения сахара в воде. Характер процесса растворения хлористого натрия NaCl совсем иной. При растворении хлористого натрия в раствор переходят положительно заряженные ионы Na^+ и отрицательно заряженные ионы Cl^-, существующие в растворе независимо друг от друга:

$$NaCl\ (тв) \longrightarrow Na^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (15)$$

Хлористый водород HCl ведет себя аналогичным образом. При нормальных условиях это вещество представляет собой газ. При очень низких температурах хлористый водород затвердевает, образуя кристаллы, построенные из молекул. При растворении хлористого водорода в воде в растворе образуются положительно заряженные ионы водорода H^+ и отрицательно заряженные ионы хлора Cl^-. Как и в случае хлористого натрия, водный раствор хлористого водорода проводит электрический ток:

$$HCl\ (г) \longrightarrow H^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (16)$$

Вещества, которые, подобно NaCl и HCl , растворяются в воде с образованием растворов, проводящих электрический ток, называются **электролитами**. Проводимость сводится к упорядоченному движению ионов в растворе: положительные ионы перемещаются в одном направлении, а отрицательные — в противоположном. Следовательно, положительные и отрицательные ионы существуют независимо друг от друга. В силу независимого существования ионов растворение электролитов происходит сложнее, чем следует из выражения (4). Мы увидим, что условия равновесия в растворах электролитов соответственно имеют более сложный характер.

10-2.1. Какие типы соединений являются электролитами?

Ионы в растворе электролита могут образоваться в основном двумя путями. Они уже могут присутствовать в растворяемом соединении, если оно имеет ионное строение. Когда такое твердое вещество вносят в во-

ду, происходит разделение ионов и они начинают двигаться в растворе*. Однако некоторые соединения, образующие ионы в водном растворе, до растворения не содержат ионов независимо от того, в каком состоянии они находятся — твердом, жидком или газообразном. Примерами соединений второго типа являются соляная кислота HCl и серная кислота H_2SO_4. Они представляют собой жидкости, состоящие из молекул (или при достаточном охлаждении твердые вещества), но в воде образуют ионы. В водном растворе HCl присутствуют ионы водорода H^+ и ионы хлора Cl^-, а в водном растворе серной кислоты — ионы водорода H^+, бисульфат-ионы HSO_4^- и сульфат-ионы SO_4^{2-}:

$$HCl\ (г) + Вода \rightleftarrows H^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (16)$$

$$H_2SO_4\ (ж) + Вода \rightleftarrows H^+\ (водн) + HSO_4^-\ (водн) \qquad (17)$$

$$HSO_4^-\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + SO_4^{2-}\ (водн) \qquad (18)$$

Независимо от растворенного соединения образовавшиеся в водном растворе ионы представляют собой индивидуальные частицы, по свойствам отличающиеся от соединения, которое было растворено. Более того, свойства определенного иона не зависят от того, из какого соединения они образовались. Ионы хлора, образовавшиеся при растворении в воде хлористого натрия NaCl, обладают теми же свойствами, что и ионы хлора в водном растворе хлористого водорода HCl. В смеси все ионы хлора ведут себя совершенно одинаково: они не «помнят», из какого соединения образовались,— из ионного твердого вещества NaCl или из молекулы газообразного хлористого водорода HCl.

Поскольку свойства ионного раствора (т. е. раствора, содержащего ионы) значительно отличаются от свойств растворов, которые не проводят электрический ток, важно иметь возможность предсказывать, какие соединения при растворении в воде будут образовывать ионные растворы. Решить этот вопрос нам помогает периодическая таблица элементов.

В главе 6 мы видели, что химию натрия можно понять, исходя из представления об устойчивости электронной конфигурации инертного газа неона. Атом натрия сравнительно легко отдает электрон, превращаясь в положительный ион Na^+. С другой стороны, хлор легко присоединяет электрон, образуя отрицательный ион Cl^-, и приобретает электронную конфигурацию инертного газа аргона. При взаимодействии натрия и хлора образуется хлористый натрий — ионное твердое вещество, состоящее из ионов Na^+ и Cl^-, которые расположены в кубической кристаллической решетке. При растворении в воде хлористого натрия образуются ионы Na^+

---

* Растворители, которые образуют растворы, проводящие электрический ток, называются **ионизирующими растворителями**. Ионизирующими растворителями являются некоторые соединения (аммиак NH_3, двуокись серы SO_2, серная кислота H_2SO_4 и т. д.), но наиболее важный растворитель — вода. Мы будем рассматривать только воду, однако те же самые рассуждения применимы и к другим растворителям, в которых происходит образование ионов.

и Cl^-. Хлористый натрий является электролитом, так как его водный раствор проводит электрический ток.

Этот пример иллюстрирует принципы, которыми можно руководствоваться при определении, будет данное вещество образовывать ионные растворы или нет. Натрий — металл; он сравнительно легко отдает электрон, превращаясь в положительно заряженный ион Na^+. Хлор — металлоид; он склонен к присоединению электрона с образованием отрицательного иона Cl^-. Металл реагирует с металлоидом с образованием соединения, которое при растворении в воде обычно дает раствор, проводящий электрический ток. Металлы располагаются в левой части периодической таблицы, металлоиды — в правой. *Соединение, которое образуется из элементов, находящихся в противоположных концах периодической таблицы, как правило, при растворении в воде дает раствор, проводящий электрический ток.* Следует отметить, что водород реагирует с металлоидами, образуя соединения, водные растворы которых проводят электрический ток. В этом смысле водород сходен с металлами.

УПРАЖНЕНИЕ 10-3

Руководствуясь периодической таблицей, определите, какие из указанных соединений при растворении в воде образуют растворы, проводящие электрический ток: карбид кремния SiC, бромистый магний $MgBr_2$, четырехбромистый углерод CBr_4, хлористый хром $CrCl_3$.

10-2.2. Качественная оценка растворимости твердых веществ в воде

В дальнейшем в этой главе мы будем иметь дело только с веществами, которые образуют растворы, проводящие электрический ток. Поскольку

Положительные ионы, *которые образуют растворимые соединения со всеми анионами*

H^+																	He
Li^+	Be^{2+}											B	CO_3^{2-}	NH_4^+ / NO_3^-	OH^-	F^-	Ne
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}	Si	PO_4^{3-}	S^{2-} / SO_4^{2-}	Cl^-	Ar
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti	V	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} / Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^+ / Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge	As^{3+} / As^{5+}	Se	Br^-	Kr
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+} / Sn^{4+}	Sb^{3+} / Sb^{5+}	Te	I^-	Xe
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+} РЗЭ	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg_2^{2+} / Hg^{2+}	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Po	At^-	Rn
Fr^+	Ra^{2+}																

Рис. 10-4. Почти все соединения щелочных элементов, иона водорода и иона аммония растворимы в воде.

все соединения электрически нейтральны, при растворении они должны образовывать положительные и отрицательные ионы. *Положительно заряженные ионы называются* ***катионами***, *отрицательно заряженные ионы —* ***анионами***. Проводящий раствор электрически нейтрален; в нем одновременно присутствуют и катионы, и анионы.

Прежде всего рассмотрим вещества с высокой растворимостью. Как уже упоминалось раньше (стр. 109), вещество считается растворимым, если его растворимость при комнатной температуре превышает 0,1 *моль/л*. На основании этого можно сказать, что некоторые катионы (положительные ионы) образуют растворимые соединения со *всеми* анионами (отрицательными ионами). К числу таких катионов относятся ионы водорода H^+, ионы аммония NH_4^+ и ионы щелочных металлов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+. На рис. 10-4 показано расположение этих ионов в периодической таблице.

То же самое можно сказать и о двух анионах — нитрат-ионах NO_3 и ацетат-ионах CH_3COO^-. Почти все соединения, в состав которых входят эти анионы, растворимы в воде*.

Другие анионы (отрицательные ионы) с одними катионами металлов (положительными ионами) образуют соединения с высокой растворимостью, с другими катионами — соединения с малой растворимостью.

На рис. 10-5 указаны катионы металлов, образующие с упомянутыми пятью анионами соединения с *малой* растворимостью. На рис. 10-5, *А* приведены данные для анионов Cl^-, Br^- и I^-, образующих хлориды, бромиды и иодиды металлов соответственно, на рис. 10-5, *Б* — для сульфат-аниона SO_4^{2-} и на рис. 10-5, *В* — для сульфид-аниона S^{2-}. Отметьте различие между рис. 10-4 и 10-5. В голубых квадратах на рис. 10-4 находятся катионы, образующие *растворимые* соединения, на рис. 10-5 — катионы, образующие соединения с *малой* растворимостью.

На рис. 10-6, *А* приведены положительные ионы, которые образуют гидроокиси с малой растворимостью. На рис. 10-6, *Б* приведены положительные ионы, образующие с анионами PO_4^{3-}, CO_3^{2-} и SO_3^{2-} плохо растворимые соединения.

На этих рисунках в удобной для сравнения форме представлены данные о растворимости различных соединений. Из рис. 10-5, *А* мы видим, что немногие хлориды имеют малую растворимость. Эти хлориды содержат катионы металлов, значительно удаленных от левого края периодической таблицы (ион серебра Ag^+, ион меди Cu^+, ион ртути Hg_2^{2+} и ион свинца

---

* Некоторые соединения, в состав которых входят ионы щелочных металлов, нитрат- и ацетат-ионы, имеют малую растворимость, но в большинстве случаев они очень сложны по составу. Например, натрийуранилацетат $NaUO_2(CH_3COO)_3$ плохо растворяется в воде. Ацетат серебра составляет исключение — его растворимость умеренна.

а

Положительные ионы, которые образуют плохо растворимые соединения с Cl^-, Br^- и I^-

H^+																	He
Li^+	Be^{2+}											B	CO_3^{2-}	NH_4^+ / NO_3^-	OH^-	F^-	Ne
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}	Si	PO_4^{3-}	S^{2-} / SO_4^{2-}	Cl^-	Ar
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti	V	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} / Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^+ / Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge	As^{3+} / As^{5+}	Se	Br^-	Kr
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+} / Sn^{4+}	Sb^{3+} / Sb^{5+}	Te	I^-	Xe
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+} РЗЭ	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg_2^{2+} / Hg^{2+}	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Po	At	Rn
Fr^+	Ra^{2+}																

б

Положительные ионы, которые образуют плохо растворимые соединения с SO_4^{2-}

H^+																	He
Li^+	Be^{2+}											B	CO_3^{2-}	NH_4^+ / NO_3^-	OH^-	F^-	Ne
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}	Si	PO_4^{3-}	S^{2-} / SO_4^{2-}	Cl^-	Ar
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti	V	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} / Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^+ / Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge	As^{3+} / As^{5+}	Se	Br^-	Kr
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+} / Sn^{4+}	Sb^{3+} / Sb^{5+}	Te	I^-	Xe
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+} РЗЭ	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg_2^{2+} / Hg^{2+}	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Po	At	Rn
Fr^+	Ra^{2+}																

в

Положительные ионы, которые образуют плохо растворимые соединения с S^{2-}

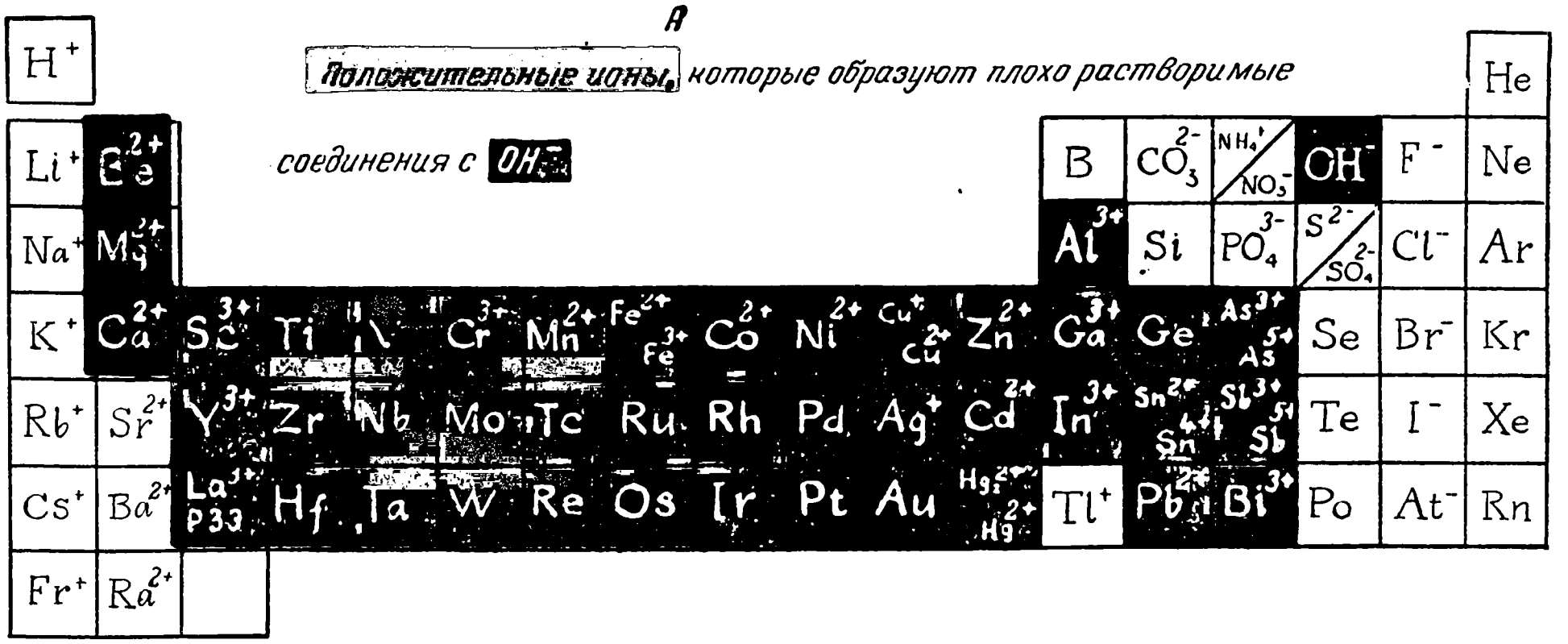
H^+																	He
Li^+	Be^{2+}											B	CO_3^{2-}	NH_4^+ / NO_3^-	OH^-	F^-	Ne
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}	Si	PO_4^{3-}	S^{2-} / SO_4^{2-}	Cl^-	Ar
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti	V	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+} / Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^+ / Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge	As^{3+} / As^{5+}	Se	Br^-	Kr
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+} / Sn^{4+}	Sb^{3+} / Sb^{5+}	Te	I^-	Xe
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+} РЗЭ	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg_2^{2+} / Hg^{2+}	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Po	At	Rn
Fr^+	Ra^{2+}																

Рис. 10-5. Положительные ионы, образующие плохо растворимые соединения с различными анионами.

Pb^{2+}), но эти ионы не образуют единой группы. Такое поведение не является необычным, и мы вновь сталкиваемся с этим при рассмотрении рис. 10-5, *Б* и 10-6, *А*. Мы видим, как изменяется растворимость аналогичных солей в ряду щелочноземельных элементов. Так, ионы бериллия и магния (Be^{2+} и Mg^{2+}) образуют растворимые сульфаты, а ионы кальция, стронция, бария и радия (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Ra^{2+})— плохо растворимые сульфаты. Сравнивая гидроокиси этих элементов (рис. 10-6, *А*), мы наблюдаем обратную картину. Что касается элементов, расположенных в середине периодической таблицы, то, как мы замечаем, с сульфид-ионами S^{2-}, гидроксильными ионами OH^-, фосфат-ионами PO_4^{3-}, карбонат-ионами CO_3^{2-} и сульфит-ионами SO_3^{2-} они образуют плохо растворимые соединения.

Данные, приведенные на рис. 10-4, 10-5 и 10-6, сведены в табл. 10-I.

А



Б

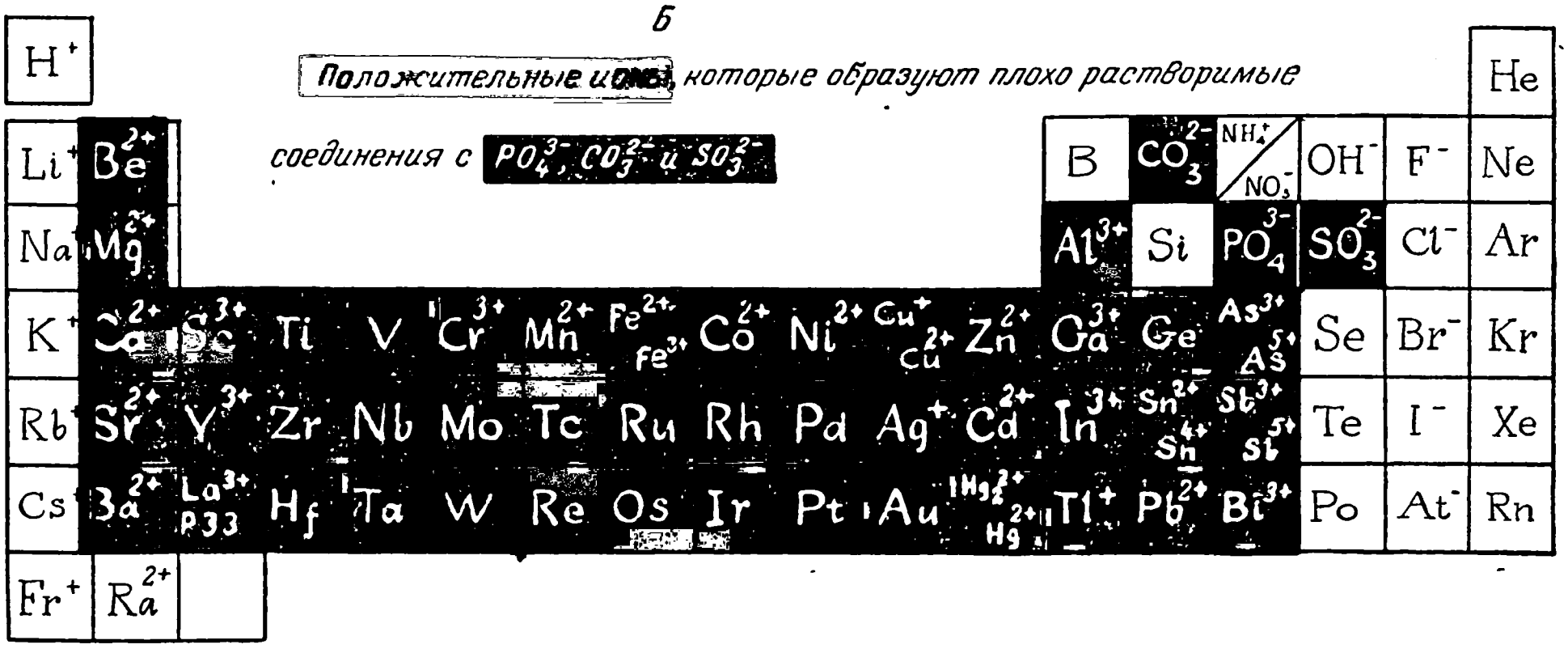


Рис. 10-6. Более положительные ионы, образующие плохо растворимые соединения с различными анионами.

Таблица 10-1

Растворимость некоторых соединений в воде

Отрицательные ионы (анионы)	Положительные ионы (катионы)	Соединения с растворимостью
Все	Ионы щелочных металлов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+	Растворимы
Все	Ионы водорода H^+ (водн)	»
Все	Ионы аммония NH_4^+	»
Нитрат NO_3^-	Все	»
Ацетат CH_3COO^-	»	»
Хлор Cl^-, Бром Br^-, Иод I^-	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^+	Плохо растворимы
	Все остальные	Растворимы
Сульфат SO_4^{2-}	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}	Плохо растворимы
	Все остальные	Растворимы
Сульфид S^{2-}	Ионы щелочных металлов, H^+ (водн), NH_4^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	»
		»
	Все остальные	Плохо растворимы
Гидроксил OH^-	Ионы щелочных металлов, H^+ (водн), NH_4^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}	Растворимы
	Все остальные	Плохо растворимы
Фосфат PO_4^{3-}, Карбонат CO_3^{2-}, Сульфит SO_3^{2-}	Ионы щелочных металлов, H^+ (водн), NH_4^+	Растворимы
	Все остальные	Плохо растворимы

УПРАЖНЕНИЕ 10-4

Пользуясь рис. 10-4, 10-5 и 10-6, охарактеризуйте растворимость следующих соединений:

$Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$,
$Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$,
$Sr(NO_3)_2$, $SrCl_2$, $SrSO_4$ $Sr(OH)_2$, $SrCO_3$

Если соединение хорошо растворяется в воде, отметьте его индексом «раств», если же оно имеет малую растворимость — индексом «нераств».

УПРАЖНЕНИЕ 10-5

Напишите формулы следующих соединений и укажите те из них, которые имеют малую растворимость в воде: карбонат серебра, хлористый алюминий, гидроокись алюминия, хлористая медь (хлорид Cu^{+}), хлорная медь (хлорид Cu^{2+}), бромистый алюминий.

10-2.3. Закон равновесия

Пользуясь данными табл. 10-1 и рис. 10-4, 10,5 и 10-6, можно быстро охарактеризовать растворимость различных соединений с качественной стороны. Но определение, что данное соединение имеет малую растворимость, не удовлетворяет химиков. Нам необходимо знать, *какое количество* вещества растворяется. Мы должны уметь выражать растворимость количественно. Это можно сделать с помощью закона равновесия, рассмотренного в главе 9.

Как уже упоминалось, количественные соотношения реагирующих веществ и продуктов реакции в состоянии равновесия выражаются уравнением равновесия:

$$K = \frac{[C]^c\ [D]^d \ldots}{[A]^a\ [B]^b \ldots} \qquad (2)$$

Выражение (2) применимо и к равновесию при растворении при условии, что мы можем записать уравнение реакции, которое включало бы все соединения, принимающие участие в этой реакции. В разделе 10-1 был рассмотрен процесс растворения иода в этиловом спирте. Поскольку иод растворяется, образуя раствор, содержащий молекулы иода, его концентрация определяет растворимость. Однако в случае растворения ионных веществ картина меняется. При растворении в воде хлористого серебра в растворе находятся не молекулы AgCl, а ионы Ag^{+} и Cl^{-}. Растворимость в состоянии равновесия определяется концентрациями этих ионов. Соответствующее уравнение записывается следующим образом:

$$AgCl\ (тв) \rightleftharpoons Ag^{+}\ (водн) + Cl^{-}\ (водн) \qquad (19)$$

Равновесие достигается, когда концентрации находятся в соответствии с выражением

$$K = \text{const} = [Ag^{+}]\ [Cl^{-}] \qquad (20)$$

Как и в выражении (4), «концентрация» твердого вещества (хлористого серебра) в выражении (20) не указывается, так как она постоянна.

Рассмотрим более сложный пример, применив выражение (2) для определения растворимости хлористого свинца $PbCl_2$:

$$PbCl_2\ (тв) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (водн) + 2Cl^{-}\ (водн) \qquad (21)$$

В состоянии равновесия

$$K = \text{const} = [Pb^{2+}]\ [Cl^{-}]^2 \qquad (22)$$

Константы растворимости в состоянии равновесия, определяемые выражениями (20) и (22), имеют особое название **произведение растворимости**

(ПР). Малая величина ПР означает, что в состоянии равновесия концентрации ионов небольшие, поэтому и растворимость должна быть малой. В табл. 10-II приведены значения произведения растворимости для некоторых соединений.

Таблица 10-II

Произведения растворимости некоторых солей при комнатной температуре

TlCl	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
CuCl	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	$BaCrO_4$	$8{,}5 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$PbCrO_4$	$2{,}0 \cdot 10^{-16}$
TlBr	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	$CaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
CuBr	$5{,}9 \cdot 10^{-9}$	$SrSO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$
AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	$PbSO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
TlI	$8{,}9 \cdot 10^{-8}$	$BaSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
CuI	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$RaSO_4$	$4{,}0 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$	$AgBrO_3$	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
		$AgIO_3$	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$

УПРАЖНЕНИЕ 10-6

Напишите уравнение для растворения в воде сульфата кальция $CaSO_4$ и выражение для произведения растворимости ПР этой соли.

УПРАЖНЕНИЕ 10-7

Напишите уравнение для растворения в воде хромата серебра Ag_2CrO_4 и выражение для произведения растворимости ПР. Хромат серебра растворяется, образуя ионы серебра Ag^+ и хромат-ионы CrO_4^{2-}.

10-2.4. Определение растворимости хлористой меди(I) в воде

Произведение растворимости для данного соединения можно определить по результатам измерения его растворимости. И, наоборот, зная произведение растворимости соединения, можно вычислить его растворимость. Допустим, мы хотим знать, какое количество хлористой меди CuCl будет растворяться в 1 *л* воды. Напишем сначала уравнение реакции:

$$CuCl\ (тв) \rightleftarrows Cu^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (23)$$

Исходя из этого уравнения, можно записать выражение для равновесия

$$ПР = [Cu^+]\,[Cl^-] \qquad (24)$$

Затем в табл. 10-II находим числовое значение ПР:

$$ПР = 3{,}2 \cdot 10^{-7} = [Cu^+]\,[Cl^-] \qquad (25)$$

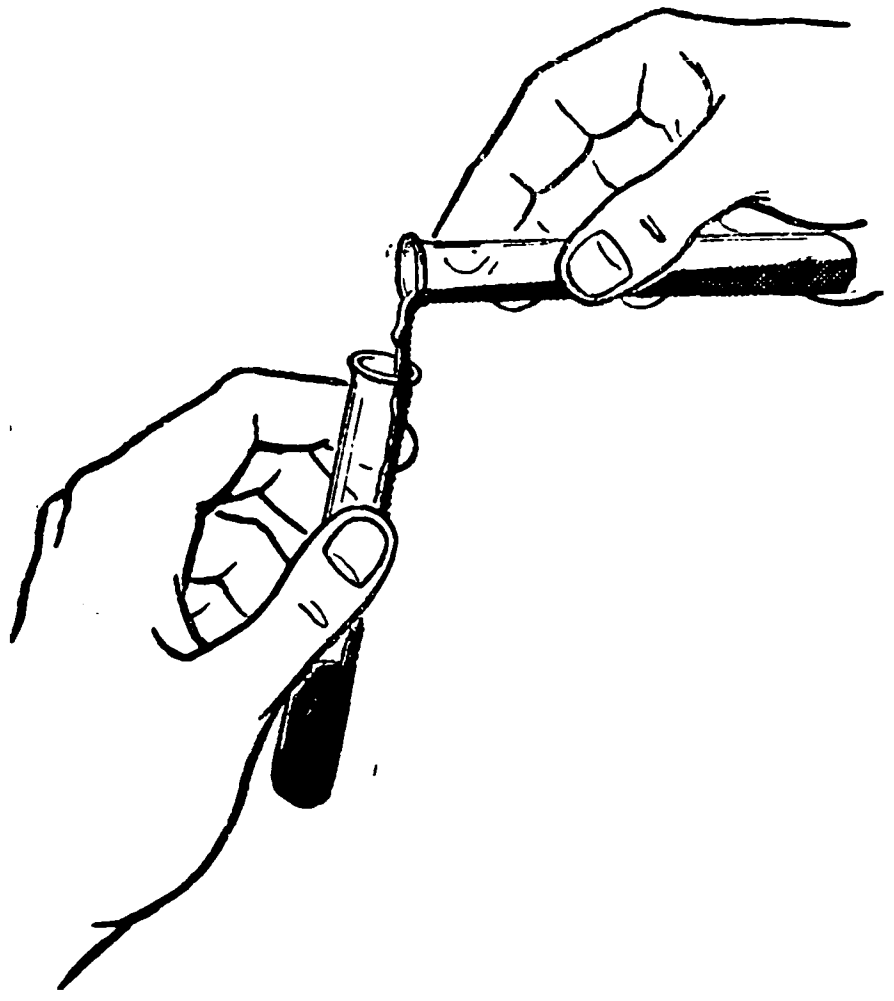


Рис. 10-7. Образуется ли осадок?

Выражение (25) показывает, что хлористая медь растворяется в воде в соответствии с уравнением реакции (23) до тех пор, пока молярные концентрации ионов Cu^+ и Cl^- не увеличатся настолько, что их произведение будет равно $3{,}2 \cdot 10^{-7}$.

Теперь произведем необходимые алгебраические вычисления. Обозначим растворимость CuCl в воде символом «*s*». Это значит, что в 1 *л* воды при данной температуре растворяется *s* молей CuCl. Из уравнения (23) мы видим, что *s* молей CuCl образуют *s* молей ионов Cu^+ и *s* молей ионов Cl^-. Следовательно, концентрации этих ионов должны быть равны:

$$[Cu^+] = [Cl^-] = s \text{ моль/л} = \text{Число молей растворенной CuCl} \qquad (26)$$

После подстановки выражения (26) в (25) имеем

$$\text{ПР} = 3{,}2 \cdot 10^{-7} = (s)\ (s) = s^2$$

$$s^2 = 3{,}2 \cdot 10^{-7} = 32 \cdot 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{32 \cdot 10^{-8}} = 5{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0{,}00057\ M \qquad (27)$$

УПРАЖНЕНИЕ 10-8

Вычислите растворимость (в *моль/л*) сульфата кальция в воде, используя значение произведения растворимости ПР из табл. 10-II.

10-2.5. Образуется ли осадок?

При смешении двух растворов может образоваться осадок. Например, смешаем растворы хлористого кальция $CaCl_2$ и сульфата натрия Na_2SO_4. Смешанный раствор содержит ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-}, поэтому в растворе может образоваться твердое вещество — сульфат кальция $CaSO_4$. Величина произведения растворимости позволит нам с уверенностью решить, будет ли выпадать осадок.

Рассмотрим два примера, чтобы показать, в каких случаях образуется осадок.

1. Смешаем равные объемы 0,02 *M* раствора $CaCl_2$ и 0,0004 *M* раствора Na_2SO_4.

2. Смешаем равные объемы 0,08 *M* раствора $CaCl_2$ и 0,02 *M* раствора Na_2SO_4.

Образуется осадок в обоих случаях или в каком-либо одном случае?

Сначала напишем уравнение для растворения сульфата кальция в воде и затем применим закон равновесия:

$$CaSO_4\ (тв) \rightleftarrows Ca^{2+}\ (водн) + SO_4^{2-}\ (водн) \qquad (28)$$

$$ПР = [Ca^{2+}]\left[SO_4^{2-}\right] \qquad (29)$$

Теперь определим концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе. После того как мы смешали равные объемы, концентрация каждого иона в смешанном растворе уменьшилась вдвое по сравнению с исходным раствором.

Следовательно, в случае 1 концентрации ионов

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}02\,M}{2} = 0{,}01M = 1\cdot10^{-2}M$$

$$\left[SO_4^{2-}\right] = \frac{0{,}0004M}{2} = 0{,}0002M = 2\cdot10^{-4}M$$

Вычислим произведение концентраций ионов, присутствующих в растворе:

$$[Ca^{2-}]\left[SO_4^{2-}\right] = 1\cdot10^{-2}\cdot2\cdot10^{-4} = 2\cdot10^{-6}$$

Полученное значение ПР $2\cdot10^{-6}$ *меньше*, чем равновесное значение ПР для $CaSO_4$ при комнатной температуре, равное $2{,}4\cdot10^{-5}$. Поэтому *в первом случае осадок не образуется.* В случае 2 концентрации ионов

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}08M}{2} = 0{,}04M = 4\cdot10^{-2}M$$

$$\left[SO_4^{2-}\right] = \frac{0{,}02M}{2} = 0{,}01M = 1\cdot10^{-2}M$$

Снова вычислим произведение концентраций ионов, присутствующих в растворе:

$$[Ca^{2+}]\left[SO_4^{2-}\right] = 4\cdot10^{-2}\cdot1\cdot10^{-2} = 4\cdot10^{-4}$$

На этот раз произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе *превышает* равновесное значение ПР при комнатной температуре для $CaSO_4$,

равное $2{,}4 \cdot 10^{-5}$. Поэтому *во втором случае осадок образуется.* Твердый сульфат кальция $CaSO_4$ будет образовываться до тех пор, пока произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе не станет равным равновесному значению ПР для $CaSO_4$. В этом случае наступает равновесие и дальнейшее образование $CaSO_4$ прекращается.

УПРАЖНЕНИЕ 10-9

50 *мл* 0,04 *М* раствора $Ca(NO_3)_2$ приливают к 150 *мл* 0,008 *М* раствора $(NH_4)_2SO_4$. Покажите, что произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе равно $6 \cdot 10^{-5}$. Образуется ли в этих условиях осадок?

10-2.6. Использование осаждения для разделения

Часто химику необходимо выделить вещество из раствора, в котором оно находится в смеси с другими веществами Такая проблема решается с помощью закона равновесия.

Предположим, мы имеем раствор, который содержит нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ и нитрат магния $Mg(NO_3)_2$. Свинец и магний можно разделить, удалив из раствора все ионы свинца Pb^{2+} в виде плохо растворимого соединения. При этом, разумеется, следует избегать совместного осаждения соединения магния. Из рис. 10-5 или табл. 10-I мы видим, что ионы свинца и сульфат- ионы образуют плохо растворимое соединение. Если добавить достаточное количество сульфата натрия Na_2SO_4, то произойдет осаждение сульфата свинца $PbSO_4$. Поскольку рис. 10-5, *Б* и табл. 10-I показывают, что сульфат магния $MgSO_4$ растворим в воде, его осаждения не происходит. Осадок можно удалить из раствора фильтрованием и таким образом достичь желаемого разделения.

УПРАЖНЕНИЕ 10-10

Основываясь на данных рис. 10-5 и 10-6 или табл. 10-I, определите, какие из следующих растворимых солей позволяют разделить магний и свинец путем осаждения одного из компонентов: иодистый натрий NaI, сульфид натрия Na_2S, карбонат натрия Na_2CO_3.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чашку кофе добавляют сахар до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Увеличивается ли при добавлении сахара скорость перехода его молекул из твердой фазы в жидкую? Становится ли раствор более сладким? Объясните.
2. Учитывая факторы, влияющие на скорость растворения (раздел 10-1.2), укажите два способа увеличения скорости растворения сахара в воде.

3. Процесс непосредственного перехода вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние, называется **возгонкой.** Простой пример возгонки — испарение «сухого льда» (твердой углекислоты CO_2). Возгоняются при нагревании также два соединения —FCN и ICN:

$$FCN\ (тв) \rightleftarrows FCN\ (г) \qquad \Delta H = +\ 5{,}7\ ккал$$

$$ICN\ (тв) \rightleftarrows ICN\ (г) \qquad \Delta H = +14{,}2\ ккал$$

а) В какую сторону смещается равновесие в процессе возгонки при максимальной неупорядоченности — в сторону твердой фазы или газовой фазы?

б) В какую сторону смещается равновесие в процессе возгонки при достижении состояния с минимальной энергией — в сторону твердой фазы или газовой фазы?

в) Давление пара твердого FCN при 201° K равно 760 *мм рт. ст.* Используя ответ на вопрос (б), определите, какое давление пара будет иметь твердый ICN при той же температуре — более низкое или более высокое по сравнению с давлением пара твердого FCN.

4. Жидкий хлороформ $CHCl_3$ и жидкий ацетон CH_3COCH_3 смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

а) Увеличивается или уменьшается неупорядоченность при смешении чистого CH_3Cl с чистым CH_3COCH_3?

б) Какому процессу благоприятствует склонность к максимальной неупорядоченности — разделению компонентов или образованию раствора:

$$CHCl_3\ (ж) + CH_3COCH_3\ (ж) \longrightarrow Раствор\ 1{:}1 \qquad \Delta H = -\ 495\ кал$$

в) Исходя из приведенного значения ΔH, укажите, какому процессу благоприятствует склонность к достижению состояния с минимальной энергией — разделению компонентов или образованию раствора.

г) Используя ответы на два предыдущих вопроса, объясните, почему эти жидкости взаимно смешиваются.

5. Какие из следующих веществ при растворении в указанном растворителе будут образовать ионы, а какие — молекулы?

а) Сахар в воде.
б) RbBr в воде.
в) $CHCl_3$ в воде.
г) $CsNO_3$ в воде.
д) HNO_3 в воде.
е) S_8 в сероуглероде.
ж) ICl в этиловом спирте.

6. Какие из веществ приведенных в вопросе 5, являются электролитами?

7. Предположим, что перечисленные ниже соединения, растворяясь в воде, образуют в растворе свободные подвижные ионы. Напишите формулы и названия этих ионов.

а) HI.
б) $CaCl_2$.
в) Na_2CO_3.
г) $Ba(OH)_2$.
д) KNO_2.
е) NH_4Cl.

8. Напишите уравнения реакций, которые протекают при растворении в воде следующих соединений:

а) Гидроокись лития LiOH (тв).
б) Азотная кислота HNO_3 (ж).
в) Сульфат калия K_2SO_4 (тв).
г) Нитрат натрия $NaNO_3$ (тв).
д) Иодистый аммоний NH_4I (тв).
е) Карбонат калия K_2CO_3 (тв).

9) Что произойдет, если смешать равные объемы 0,1*M* раствора $MgSO_4$ и 0,1 *M* раствора $ZnCl_2$?
10. Что произойдет, если смешать равные объемы 0,2 *M* раствора Na_2SO_3 и 0,2 *M* раствора $MgSO_4$? Если при этом протекает реакция, напишите уравнение этой реакции в ионной форме.
11. Пользуясь рис. 10-4, 10-5 и 10-6 или табл. 10-1, охарактеризуйте растворимость соединений, содержащих следующие ионы:

Анион	Катионы
а) Карбонат CO_3^{2-}	Ионы щелочных металлов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+
б) Карбонат CO_3^{2-}	Ионы щелочноземельных металлов Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
в) Сульфид S^{2-}	Ионы щелочноземельных металлов Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
г) Гидроксил OH^-	Катионы элементов четвертого периода периодической таблицы
д) Хлор Cl^-	Катионы элементов пятого периода периодической таблицы

12. Напишите эмпирические формулы следующих соединений и укажите, какие из них плохо растворимы:

а) Сульфид серебра.
б) Сульфид калия.
в) Сульфид аммония.
г) Сульфид никеля.
д) Сульфид железа (Fe^{2+}).
е) Сульфид железа (Fe^{3+})

13. Напишите в ионной форме уравнения реакций, протекающих в растворе, если смешать равные объемы 0,2 *M* растворов следующих пар соединений:

а) Нитрат серебра $AgNO_3$ и бромистый аммоний NH_4Br.
б) Бромистый стронций $SrBr_2$ и нитрат натрия $NaNO_3$.
в) Едкого натра $NaOH$ и хлористого алюминия $AlCl_3$.
г) Иодистый натрий NaI и нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$.
д) Хлористый барий $BaCl_2$ и сульфат натрия Na_2SO_4.

14. Какие ионы могут присутствовать в растворе если:
а) При введении ионов Cl^- или SO_4^{2-} выпадает осадок.
б) При введении ионов Cl^- осадок выпадает, а при введении ионов SO_4^- — нет.
в) При введении ионов SO_4^{2-} осадок выпадает, а при введении ионов Cl^- — нет.

15. Какие катионы элементов четвертого периода периодической таблицы могут присутствовать в растворе если:
а) При введении гидроксильных ионов осадок не выпадает.
б) При введении гидроксильных и сульфат-ионов выпадает осадок.
в) При введении гидроксильных и сульфид-ионов выпадает осадок.
г) При введении карбонат-ионов осадок выпадает, а при введении сульфид-ионов — нет.

16. Растворимость хлористого серебра настолько мала, что при добавлении избытка раствора хлористого натрия к раствору нитрата серебра хлористое серебро осаждается практически полностью. Сколько граммов весит осадок хлористого серебра, образующийся при смешении 100 *мл* 0,5 *М* раствора $NaCl$ и 50 *мл* 0,1*М* раствора $AgNO_3$?

17. Напишите выражение для произведения растворимости ПР для следующих реакций:

а) $BaSO_4$ (тв) $\rightleftarrows Ba^{2+}$ (водн) $+ SO_4^{2-}$(водн)

б) $Zn(OH)_2$ (тв) $\rightleftarrows Zn^{2+}$ (водн) $+ 2OH^-$ (водн)

в) $Ca_3(PO_4)_2$ (тв) $\rightleftarrows 3Ca^{2+}$ (водн) $+ 2PO_4^{3-}$ (водн)

18. Напишите выражение для произведения растворимости ПР применительно к растворению в воде следующих соединений:
а) Карбонат кальция.
б) Сульфид серебра.
в) Гидроокись алюминия

19. Произведение растворимости ПР $AgCl$ равно $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ при 100° С. Вычислите растворимость хлористого серебра в кипящей воде.

20. Эксперименты показывают, что в 1 *л* воды при 25° С растворяется 0,0059 *г* $SrCO_3$. Определите ПР $SrCO_3$.

21. Сколько миллиграммов бромистого серебра $AgBr$ растворяется в 20 *л* воды? (Используйте данные табл. 10-II.)

22. К 1 *л* 0,001 *М* H_2SO_4 добавляют 0,002 моля твердого $Pb(NO_3)_2$. Образуется ли осадок сульфата свинца при растворении нитрата свинца?
23. 10 *мл* 1,0 *М* раствора $AgNO_3$ разбавляют до 1 *л* водопроводной водой. Принимая, что концентрация Cl^- в воде равна примерно 10^{-5} *М*, определите, образуется ли при этом осадок.
24. Если вместо водопроводной воды для разбавления 1,0 *М* раствора $AgNO_3$ взять дистиллированную воду, то осадок не будет образовываться. Определите максимальную концентрацию Cl^-, при которой все еще не образуется осадок.
25. Образуется ли осадок после установления равновесия, если 0,5 *л* $2 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора $AlCl_3$ смешать с 0,5 *л* $4 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора едкого натра и полученный раствор разбавить до 1000 *л* водой при комнатной температуре ($ПР = 5 \cdot 10^{-33}$).
26. Пользуясь рис. 10-5 и 10-6 или табл. 10-I, определите, какие из перечисленных растворимых веществ позволяют добиться разделения ионов магния и бария, находящихся в водном растворе. В тех случаях, когда разделение возможно, напишите соответствующие уравнения реакций.

    а) Карбонат аммония.
    б) Бромистый натрий.
    в) Сульфат калия.
    г) Едкий натр.

27. К раствору, содержащему по 0,1 *моль/л* ионов Ag^+, Cu^+, Fe^{2+} и Ca^{2+}, добавляют 2 *М* раствор NaBr. В результате образуется осадок *А*. Выпавший осадок отфильтровывают, а к фильтрату приливают раствор, содержащий сульфид-ионы. Из фильтрата выпадает черный осадок *Б*. Этот осадок отфильтровывают, и к фильтрату приливают раствор карбоната натрия. На этот раз образуется осадок *В*. Определите состав осадков *А*, *Б* и *В*.

ГЛАВА 11

Водные растворы кислот и оснований

Кислоты... состоят как бы из двух частей..., одна из которых является носителем кислотности и входит в состав всех кислот,... другая же индивидуальна для каждой кислоты и отличается от остальной ее части...
А. Лавуазье, 1789 г.

В главе 10 мы использовали понятие о химическом равновесии для объяснения растворимости в жидкостях. В такой системе устанавливается динамическое равновесие в растворе между двумя фазами — жидкой и твердой (или газовой). Равновесие может также существовать между двумя или несколькими соединениями, присутствующими в растворе. С одним из примеров равновесия в растворе мы уже познакомились (глава 9):

$$Fe^{3+}\ (\text{водн}) + SCN^{-}\ (\text{водн}) \rightleftarrows FeSCN^{2+}\ (\text{водн}) \qquad (1)$$

для которого экспериментально найдено, что

$$K = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\ [SCN^{-}]} \qquad (2)$$

Все вещества, участвующие в реакции (1), находятся в водном растворе в виде ионов. Хотя соотношение между равновесными концентрациями несколько более сложно, чем выражение для произведения растворимости, основные принципы здесь те же.

В этой главе мы займемся изучением нескольких равновесных реакций типа реакции (1), когда все реагирующие вещества находятся в растворе. Мы будем рассматривать главным образом те равновесные реакции, в которых принимает участие ион водорода H^{+}, находящийся в водном растворе. Этот тип равновесия характерен для одной из наиболее важных групп химических реакций, протекающих в водных растворах.

11-1. ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В разделе 10-2 мы рассмотрели *электролиты* — вещества, которые при растворении в воде образуют ионы. До сих пор мы рассматривали такие электролиты, как HCl (г) и NaOH (тв):

$$HCl\ (г) \xrightarrow{\text{Вода}} H^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (3)$$

$$NaOH\ (тв) \xrightarrow{\text{Вода}} Na^+\ (водн) + OH^-\ (водн) \qquad (4)$$

Согласно уравнению реакции (3), при растворении газообразного хлористого водорода в воде все молекулы HCl *диссоциируют* на ионы H^+ и Cl^-. В водных растворах хлористого водорода экспериментальным путем не обнаружены молекулы HCl. Аналогично этому в водном растворе гидроокиси натрия (едкого натра) не присутствуют молекулы NaOH — кристаллы едкого натра в воде полностью *диссоциируют* на ионы Na^+ и OH^-. *Вещества, которые при растворении полностью диссоциируют на ионы, называются* **сильными электролитами.**

Не все вещества, растворы, которых проводят электрический ток, диссоциируют полностью. Например, уксус — это водный раствор уксусной кислоты, который проводит электрический ток. Это значит, что в растворе присутствуют ионы:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+\ (водн) + CH_3COO^-\ (водн) \qquad (5)$$

Однако электропроводность 0,1 *M* раствора уксусной кислоты намного ниже, чем электропроводность раствора HCl такой же концентрации (рис. 11-1). Этот и другие опыты показывают, что только небольшая часть растворенной уксусной кислоты CH_3COOH диссоциирует на ионы. *Вещества, которые при растворении только частично диссоциируют на ионы, называются* **слабыми электролитами.** В результате тщательных измерений установлено, что вода является слабым электролитом. Прежде всего мы и рассмотрим этот электролит.

11-1.1. Вода — слабый электролит

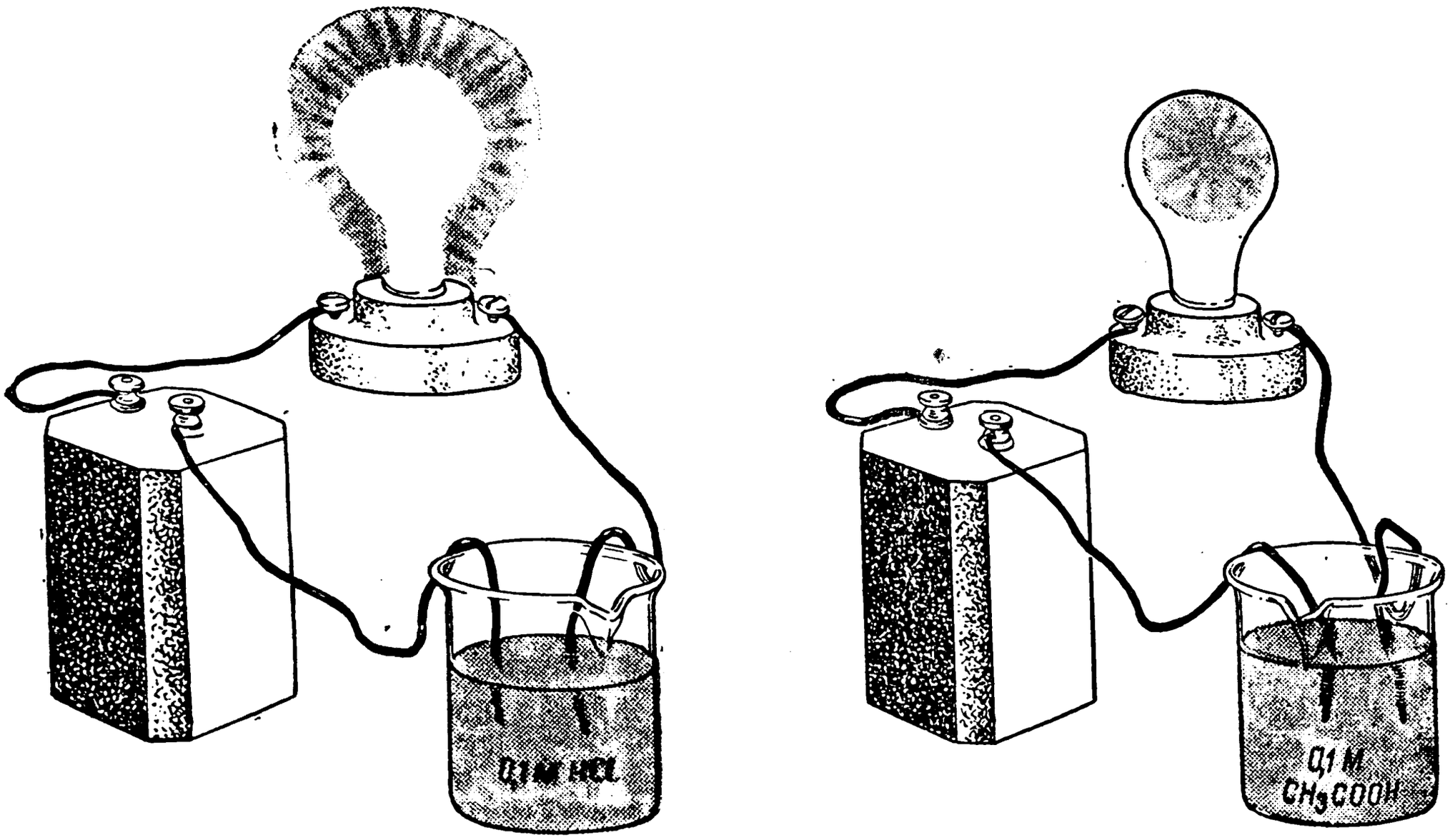
Чистая вода почти не проводит электрического тока. Однако очень точные измерения показали, что даже после специальной очистки вода все же имеет незначительную проводимость. Для этого вода должна диссоциировать на ионы в очень небольшой степени:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (6)$$

Согласно уравнению равновесия, можно записать

$$K = \frac{[H^+]\ [OH^-]}{[H_2O]} \qquad (7)$$

Однако, как мы уже отметили в разделе 9-2.2, концентрация недиссоциированных молекул H_2O в воде настолько велика (55,5 *M*), что ее мож-



HCl - сильный электролит *CH_3COOH - слабый электролит*

Рис. 11-1. Раствор сильного электролита проводит электрический ток лучше, чем раствор слабого электролита.

но считать практически постоянной. Поэтому уравнение (7) обычно упрощают, вводя в константу множитель 55,5:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] \tag{8}$$

$$K_{H_2O} = [H_2O]\,K = 55{,}5\,K \tag{9}$$

В табл. 9-IV приведено значение K_{H_2O} при 25° С, равное $1{,}00 \cdot 10^{-14}$. Зная значение K_{H_2O}, можно вычислить концентрации ионов, пользуясь уже известными нам методами.

В реакции (6), протекающей в растворе, на каждый ион OH^- образуется один ион H^+. Следовательно, в чистой воде, где ионы могут образовываться только по реакции (6), концентрации ионов H^+ и OH^- должны быть одинаковыми. Таким образом, в чистой воде

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

Подставляя выражение (10) в уравнение равновесия, можно вычислить концентрации обоих ионов:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[OH] = [H^+]\,[H^+] = [H^+]^2$$

или

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{1{,}00 \cdot 10^{-14}} = 1{,}00 \cdot 10^{-7} M \tag{11}$$

Поскольку концентрации обоих ионов одинаковы, можно также записать, что

$$[OH^-] = [H^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-7} M \qquad (12)$$

Теперь мы можем объяснить низкую электропроводность воды. Хотя вода и диссоциирует на ионы H^+ и OH^-, их концентрация чрезвычайно мала. *Вода*, следовательно, *является слабым электролитом*.

11-1.2. Изменение K_{H_2O} с температурой

Опыты показывают, что реакция (6) протекает с поглощением тепла:

$$H_2O\ (ж) + 13{,}68\ ккал \longrightarrow H^+\ (водн) + OH^-\ (водн) \qquad (13)$$

Хотя при равновесии диссоциирует лишь незначительная доля молекул воды, если измерить тепловой эффект реакции и разделить его на число молей, мы получим, что на диссоциацию 1 моля воды затрачивается 13,68 *ккал*.

Зная тепловой эффект, можно предсказать изменение K_{H_2O} с температурой. В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие будет смещаться в сторону увеличения концентрации ионов (при этом поглощается тепло). Следовательно, можно ожидать увеличения K_{H_2O}. Это согласуется с экспериментальными значениями K_{H_2O} для различных температур, приведенными в табл. 11-I.

Таблица 11-I

Значения K_{H_2O} для различных температур

Температура, °С	K_{H_2O}
0	$0{,}114 \cdot 10^{-14}$
10	$0{,}295 \cdot 10^{-14}$
20	$0{,}676 \cdot 10^{-14}$
25	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$
60	$9{,}55 \cdot 10^{-14}$

11-1.3. Особая роль ионов H^+ и OH^- в воде

Из уравнения равновесной реакции (6) можно видеть особую роль ионов H^+ и OH^- в водных растворах:

$$H_2O\ (ж) \rightleftarrows H^+\ (водн) + OH^-\ (водн)$$

В чистой воде, где ионы могут образовываться только по реакции (6), концентрации ионов H^+ и OH^- должны быть одинаковыми. Но что

произойдет, если к воде добавить соляную кислоту HCl? Мы уже знаем, что HCl — сильный электролит, диссоциирующий в воде на ионы H^+ и Cl^-. Таким образом, концентрация ионов $[H^+]$ в растворе увеличится и уже не будет равна концентрации ионов $[OH^-]$. Но концентрации этих ионов связаны соотношением равновесия:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] \tag{8}$$

или

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \tag{14}$$

Из выражения (14) следует, что при повышении концентрации ионов $[H^+]$ (например, при добавлении к воде HCl) концентрация ионов $[OH^-]$ должна понижаться

Предположим теперь, что мы добавили к чистой воде едкий натр NaOH. Едкий натр — тоже сильный электролит, но он поставляет в раствор ионы OH^-. Тогда выражение (8) мы можем записать в следующем виде:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} \tag{15}$$

Мы видим, что при повышении концентрации ионов $[OH^-]$ понижается концентрация ионов $[H^+]$.

Таким образом, концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в воде взаимосвязаны: когда $[H^+]$ высокая, $[OH^-]$ должна быть низкой, и наоборот.

Рассмотрим пример. Пусть в 1 *л* воды растворено 0,10 моля хлористого водорода. Поскольку водный раствор HCl — сильный электролит, 0,10 моля HCl образует в объеме, равном 1 *л*, 0,10 моля ионов H^+ и 0,10 моля ионов Cl^-.

Концентрации ионов H^+ и Cl^- в водном растворе HCl равны*:

$$[H^+] = [Cl^-] = 0{,}10M \tag{16}$$

Если концентрация $[H^+]$ равна 0,10 *M*, то с помощью выражения (14) мы можем вычислить концентрацию ионов $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{0{,}10} = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{1{,}00\cdot10^{-1}} = 1{,}0\cdot10^{-13} \tag{17}$$

Мы видим, что при добавлении 0,10 моля HCl к 1 *л* воды концентрация ионов $[OH^-]$ уменьшается с $1{,}0\cdot10^{-7}$ до $1{,}0\ 10^{-13}$ *M*, т. е. в миллион (10^6) раз!

УПРАЖНЕНИЕ 11-1

Покажите, что при добавлении к 1 *л* воды 0,010 моля твердой NaOH концентрация ионов $[H^+]$ снижается до $1{,}0\cdot10^{-12}$ *M*.

---

* Изменение концентрации ионов H^+ в растворе вследствие диссоциации воды пренебрежимо мало по сравнению с концентрацией ионов H^+, равной 0,10 *моль/л*.

УПРАЖНЕНИЕ 11-2

Предположим, в 10 *л* воды растворено 3,65 *г* HCl. Чему будет равна концентрация $[H^+]$? Используя выражение (14), покажите, что концентрация ионов $[OH^-]$ равна $1{,}0 \cdot 10^{-12}$ *M*.

Таким образом, мы видим, что концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водном растворе всегда взаимосвязаны соотношением (8). В чистой воде концентрации одинаковы — $[H^+] = [OH^-]$. В кислом растворе, например в растворе HCl, концентрация ионов $[H^+]$ высокая, а концентрация $[OH^-]$ должна быть низкой. В щелочном растворе, например в растворе NaOH, наоборот, концентрация $[OH^-]$ высокая, а концентрация $[H^+]$ низкая. Кроме того, уже при добавлении сравнительно небольшого количества HCl или NaOH увеличение концентрации ионов $[H^+]$ или $[OH^-]$ приводит к понижению концентрации другого иона с 0,1 до $1{,}0 \cdot 10^{-13}$ *M* [см. уравнение (17) и упражнение 11-1], т. е. в миллион миллионов (10^{12}) раз!

Легкость, с которой можно изменять и контролировать концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$, не представляла бы особого интереса, если бы не один факт. *Ионы H^+ и OH^- участвуют в многочисленных важных реакциях, протекающих в водных растворах.* Таким образом, если какое-либо исходное вещество или продукт реакции дает ионы H^+, изменение концентрации этих ионов в 10^{12} раз может иметь поразительный эффект. В состоянии равновесия при таком изменении концентрации происходит реакция, в результате которой изменяются концентрации всех других исходных веществ и продуктов реакции, пока соотношение новых равновесных концентраций не будет равно константе равновесия. Кроме того, для многих реакций ионы H^+ или OH^- являются катализатором. В качестве примера снова приведем каталитическую реакцию разложения муравьиной кислоты серной кислотой (см. главу 8). Муравьиная кислота довольно устойчива, пока не увеличится концентрация ионов водорода, после чего скорость разложения резко возрастает.

Так путем изменения концентраций ионов H^+ и OH^-, оказывающего очень сильное влияние на состояние равновесия и на скорости реакций, мы имеем возможность контролировать реакции, протекающие в водных растворах.

УПРАЖНЕНИЕ 11-3

Окраска раствора хромата калия K_2CrO_4 при подкислении раствора переходит в окраску, свойственную раствору бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Напишите уравнение реакции, протекающей в водном растворе между CrO_4^{2-} и H^+ с образованием $Cr_2O_7^{2-}$, и объясните изменение окраски на основании принципа Ле Шателье.

11-2. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Особое влияние ионов H^+ и OH^- на реакции в водных растворах замечено много лет назад. В соответствии с этим химики долгое время называли кислотами и основаниями такие соединения, которые изменяли концентрации этих двух ионов. Далее мы увидим, что в настоящее время понятия «кислота» и «основание» имеют более общий характер. Вполне естественно, что химики пытаются связать реакции в водных растворах с реакциями, протекающими в других растворителях и в других фазах. Однако здесь мы сосредоточим внимание на водных растворах и разберем, как химики различают кислоты и основания.

11-2.1. Свойства водных растворов кислот

Рассмотрим следующие соединения:

HCl	— соляная кислота (или хлористый водород),
HNO_3	— азотная кислота,
CH_3COOH	— уксусная кислота,
H_2SO_4	— серная кислота
H_3PO_4	— фосфорная кислота

Все пять соединений — кислоты. Их называют так потому, что они обладают следующими общими свойствами:

1. Все эти соединения содержат водород.
2. Водные растворы этих соединений проводят электрический ток. В этих водных растворах присутствуют ионы.
3. При восстановлении водных растворов этих соединений металлическим цинком выделяется водород.
4. Водные растворы кислот окрашивают лакмусовую бумагу в красный цвет.



Рис. 11-2. Некоторые известные кислоты.

5. Разбавленные водные растворы всех этих соединений имеют кислый вкус *.

Поскольку водные растворы указанных выше соединений обладают всеми этими свойствами, соединения эти удобно объединить в один класс под общим названием «кислоты». Разумеется, перечисленные свойства кислот являются самыми общими. Основываясь на этих свойствах, можно решить, является ли соединение кислотой.

Почему же все эти вещества имеют одинаковые свойства? Водные растворы кислот проводят электрический ток; на основании этого мы заключаем, что в растворе все кислоты образуют ионы. Все кислоты содержат водород и с металлическим цинком реагируют с образованием газообразного водорода. Возможно, что в состав всех кислот входит один и тот же ион и что именно с ним связано образование газообразного водорода H_2. Естественно предположить, что общим ионом в растворе является ион водорода H^+. Мы делаем следующий вывод: *если соединение может образовывать ионы водорода, то оно обладает свойствами* ***кислоты***.

11-2.2. Свойства водных растворов оснований

Рассмотрим следующие соединения:

NaOH	— гидроокись натрия (едкий натр),
KOH	— гидроокись калия (едкое кали),
$Mg(OH)_2$	— гидроокись магния,
Na_2CO_3	— карбонат натрия (кальцинированная сода),
NH_3	— аммиак.

Все пять соединений — основания. Их называют так потому, что они обладают следующими общими свойствами:

1. Как и водные растворы кислот, водные растворы этих соединений проводят электрический ток. В водных растворах оснований присутствуют ионы.

2. При добавлении основания к раствору кислоты кислотные свойства последнего исчезают, за исключением электропроводности.

3. Водные растворы оснований окрашивают лакмусовую бумагу в синий цвет.

4. Разбавленные водные растворы оснований горькие на вкус.

5. Водные растворы оснований скользкие на ощупь.

Перечисленные свойства оснований являются самыми общими. Основываясь на этих свойствах, можно решить, является ли соединение основанием.

---

* Многие химические вещества, в том числе кислоты и основания, ядовиты. Поэтому химики редко распознают на вкус, является ли неизвестный раствор кислым или щелочным.

11-2.3. Объяснение свойств оснований

Постараемся найти для оснований то общее свойство, которое определяет их природу. Поскольку растворы оснований проводят электрический ток, в растворе все основания образуют ионы. Основания способны нейтрализовать кислоты, поэтому следует искать ионы, которые могли бы связывать ионы водорода H^+, так как именно эти ионы определяют свойства кислот.

Едкий натр при растворении в воде дает раствор, обладающий свойствами основания. Гидроокиси многих элементов, находящихся в левой части периодической таблицы, имеют такие же свойства. Возможно, это объясняется тем, что в водных растворах всех оснований присутствует один и тот же ион:

$$NaOH\ (тв) \rightleftarrows Na^+\ (водн) + OH^-\ (водн) \qquad (18)$$

$$KOH\ (тв) \rightleftarrows K^+\ (водн) + OH^-\ (водн) \qquad (19)$$

$$Mg(OH)_2\ (тв) \rightleftarrows Mg^{2+}\ (водн) + 2OH^-\ (водн) \qquad (20)$$

$$Ca(OH)_2\ (тв) \rightleftarrows Ca^{2+}\ (водн) + 2OH^-\ (водн) \qquad (21)$$

Гидроксильные ионы, присутствующие в водных растворах оснований, могут реагировать с ионами водорода, присутствующими в водных растворах кислот, нейтрализуя их и образуя молекулы воды:

$$OH^-\ (водн) + H^+\ (водн) \rightleftarrows H_2O \qquad (22)$$

Сходство между различными основаниями вполне очевидно. Сравним карбонат натрия Na_2CO_3 и аммиак. Карбонат натрия при растворении в воде дает раствор со свойствами основания. Количественные исследования растворимости карбонатов различных металлов показали, что карбонат-ион CO_3^{2-} может реагировать с водой:

$$Na_2CO_3\ (тв) \rightleftarrows 2Na^+\ (водн) + CO_3^{2-}\ (водн) \qquad (23)$$

$$CO_3^{2-}\ (водн) + H_2O \rightleftarrows HCO_3^-\ (водн) + OH^-\ (водн) \qquad (24)$$



Рис. 11-3. Некоторые известные основания.

Реакция (24) показывает, что при растворении карбонатов в воде в растворе увеличивается концентрация гидроксильных ионов. Именно эти ионы присутствуют в водных растворах NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$.

Основываясь на реакции (24), можно также понять, почему при действии основания исчезают кислотные свойства. Карбонат-ион в растворе легко переходит в бикарбонат-ион HCO_3^- (или, как его иногда называют, гидрокарбонат-ион) в соответствии со следующей реакцией:

$$CO_3^{2-}\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows HCO_3^-\ (\text{водн}) \qquad (25)$$

Мы видим, что вместе с устойчивыми бикарбонат-ионами HCO_3^- появляются ионы OH^-, которые обычно присутствуют в растворах гидроокисей. Можно считать, что растворы оснований скользкие на ощупь и имеют горький вкус благодаря присутствию гидроксильных ионов. Исчезновение кислотных свойств растворов [реакция (25)] объясняется устойчивостью бикарбонат-ионов.

Пятым в нашем перечне оснований указан аммиак NH_3. Аммиак при взаимодействии с водой легко образует ионы аммония NH_4^+:

$$NH_3\ (\text{водн}) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+\ (\text{водн}) + OH^-\ (\text{водн}) \qquad (26)$$

Так же легко реагирует аммиак с ионами водорода в растворе:

$$NH_3\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows NH_4^+\ (\text{водн}) \qquad (27)$$

Образование ионов NH_4^+ показывает, что водный раствор аммиака имеет свойства оснований [реакция (26)]. При этой реакции образуются гидроксильные ионы, которые, как мы установили, делают растворы оснований скользкими на ощупь и придают им горький вкус. Из реакции (27) видно, как происходит нейтрализация растворов кислот, содержащих ионы H^+, аммиаком.

Изучение реакций других соединений, обладающих свойствами оснований, приводит к выводу, что эти соединения при растворении образуют гидроксильные ионы. Эти ионы могут образовываться непосредственно (например, при растворении твердого NaOH в воде) и при взаимодействии с водой (например, при растворении Na_2CO_3 и NH_3 в воде):

$$NaOH\ (\text{тв}) \rightleftarrows Na^+\ (\text{водн}) + OH^-\ (\text{водн}) \qquad (18)$$

$$CO_3^{2-}\ (\text{водн}) + H_2O \rightleftarrows HCO_3^-\ (\text{водн}) + OH^-\ (\text{водн}) \qquad (24)$$

$$NH_3\ (\text{водн}) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+\ (\text{водн}) + OH^-\ (\text{водн}) \qquad (26)$$

Кроме того, *любое вещество, образующее при растворении в воде гидроксильные ионы, может связывать ионы водорода*:

$$OH^-\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows H_2O \qquad (22)$$

$$CO_3^{2-}\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows HCO_3^-\ (\text{водн}) \qquad (25)$$

$$NH_3\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows NH_4^+\ (\text{водн}) \qquad (27)$$

Поскольку образование ионов OH^- и их реакция с ионами H^+ в водном растворе взаимосвязаны, основания можно охарактеризовать как соединения, образующие ионы OH^-, или соединения, связывающие ионы H^+. Для неводных растворов второе определение более целесообразно. Поэтому мы делаем следующий вывод: *если вещество может связывать ионы H^+, то оно имеет свойства* ***основания.***

11-2.4. Выводы

Повторим все сказанное выше о свойствах кислот и оснований.

Определения. *Кислотой* является водородсодержащее соединение, водный раствор которого обладает следующими свойствами: проводит электрический ток, при реакции с металлическим цинком выделяет газообразный водород, окрашивает лакмус в красный цвет, имеет кислый вкус.

Основанием является соединение, водный раствор которого обладает следующими свойствами: проводит электрический ток, нейтрализует кислоты, окрашивает лакмус в синий цвет, имеет горький вкус и является скользким на ощупь.

Объяснения. *Соединение является кислотой, если при растворении оно образует ионы H^+.*

Соединение является основанием, если оно может реагировать с ионами водорода H^+.

11-2.5. Природа гидратированных ионов водорода H^+

Объясняя свойства кислот и оснований, мы упоминаем о ионах водорода H^+. Поскольку эти ионы играют важную роль в химии водных растворов, рассмотрим данные о них более подробно.

Прежде чем перейти к рассмотрению того, что понимают химики под символом H^+ (водн) (гидратированный ион водорода), мы должны более широко изучить взаимодействие ионов с водой. В качестве примера возьмем хлористый литий. Эта соль легко растворяется в воде при 25° С, образуя раствор, проводящий электрический ток. При равновесии хлористый литий имеет высокую растворимость в воде:

$$LiCl\ (тв) \rightleftarrows Li^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (28)$$

Хлористый литий плавится при температуре выше 613° С и образует расплав, также проводящий электрический ток:

$$LiCl\ (тв) \rightleftarrows Li^+\ (ж) + Cl^-\ (ж) \qquad (29)$$

Состояние равновесия при любой реакции определяется равновесием между двумя тенденциями: к образованию веществ с минимальной энергией (мячи для гольфа скатываются вниз) и к состоянию с максимальной неупорядоченностью. Реакции (28) и (29) приводят к увеличению неупорядоченности, поскольку при этих реакциях происходит разрушение кристалли-

ческой решетки. В результате обеих реакций образуются ионы. Однако реакция (28) легко протекает при 25° С, тогда как реакция (29) не начинается до тех пор, пока температура не поднимется до 613° С. Различие обусловлено особой устойчивостью ионов Li^+ и Cl^- в воде. То, что хлористый литий плавится при высокой температуре, свидетельствует об очень высокой устойчивости кристаллов этой соли. Высокую растворимость хлористого лития в воде тоже можно объяснить особой устойчивостью гидратированных ионов Li^+ и Cl^-. Это значит, что вода должна энергично взаимодействовать с этими ионами.

То же самое можно сказать о соляной кислоте HCl. Газообразный хлористый водород легко растворяется в воде при 25° С:

$$HCl\ (г) \rightleftarrows H^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (30)$$

Молекула HCl устойчива: ее нужно нагреть до температуры порядка нескольких тысяч градусов, прежде чем произойдет термическая диссоциация на атомы. Но даже в этом случае молекула распадается на нейтральные атомы, а ионизация наступает при еще более высоких температурах

$$HCl\ (г) \rightleftarrows H^+\ (г) + Cl^-\ (г) \qquad (31)$$

Из сказанного следует, что молекула HCl очень устойчива. Растворимость HCl в воде также обусловлена очень высокой устойчивостью ионов H^+ и Cl^- в водном растворе. Вода должна энергично взаимодействовать с этими ионами.

Этим объясняется, почему такие ионы в водном растворе называются гидратированными ионами. На рис. 11-4 показано, что вокруг каждого иона Li^+ и H^+ могут располагаться четыре молекулы воды, причем атомы кислорода находятся в вершинах правильного тетраэдра. Тип координации воды около ионов Li^+ и H^+ одинаков, что указывает на сходство их свойств.

Однако большинство химиков не придерживается этой точки зрения. Действительно, ион водорода H^+ является уникальным — это по существу «голый» протон. Многие химики считают, что протон прочно связывается с одной молекулой воды, образуя ион H_3O^+. На рис. 11-5 изображена модель такого иона, называемого ионом гидроксония. Следует отметить, что в этой модели все три атома водорода эквивалентны. Между образованием иона гидроксония и иона аммония с его четырьмя эквивалентными атомами водорода имеется несомненное сходство:

$$H_2O + H^+\ (водн) \rightleftarrows H_3O^+(водн) \qquad (32)$$

$$NH_3\ (водн) + H^+\ (водн) \rightleftarrows NH_4^+\ (водн) \qquad (33)$$

Однако другие химики считают, что существует несколько возможных вариантов расположения молекул воды вокруг иона водорода, т. е., помимо H_3O^+, могут существовать молекулярные ионы $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ и т. д.

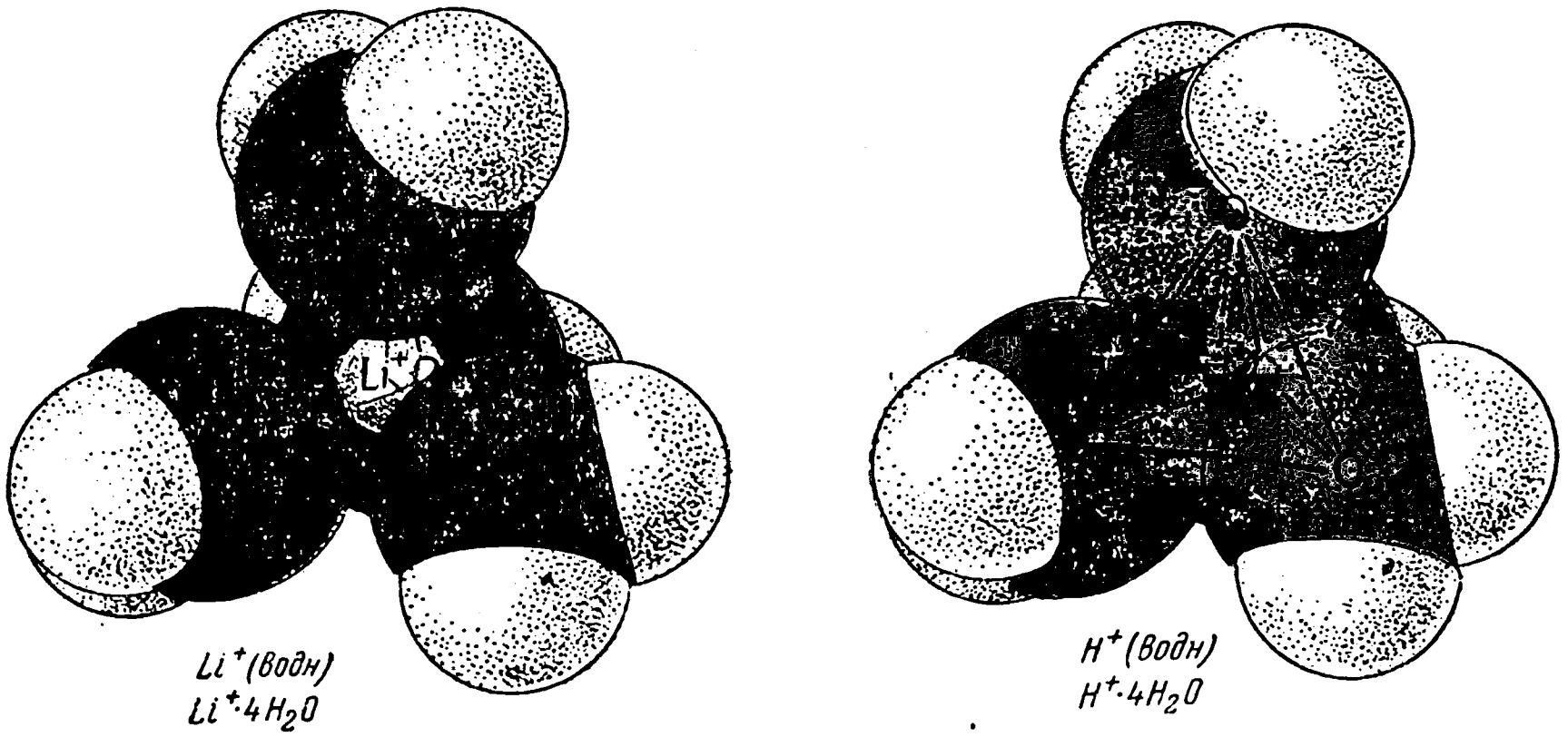


Рис. 11-4. Возможное расположение молекул воды вокруг ионов Li^+ и H^+ в вершинах тетраэдра.

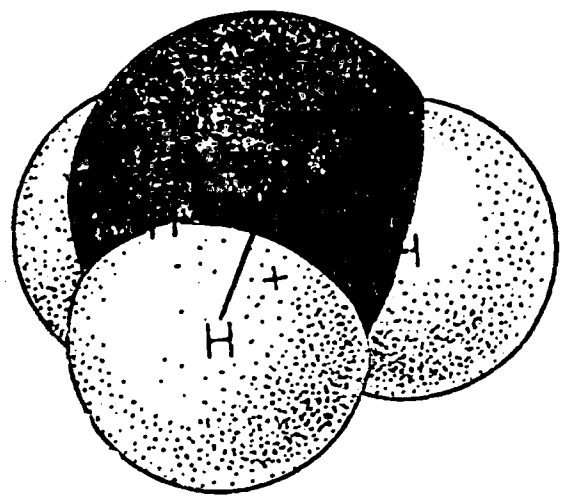


Рис. 11-5. Модель иона гидроксония H_3O^+.

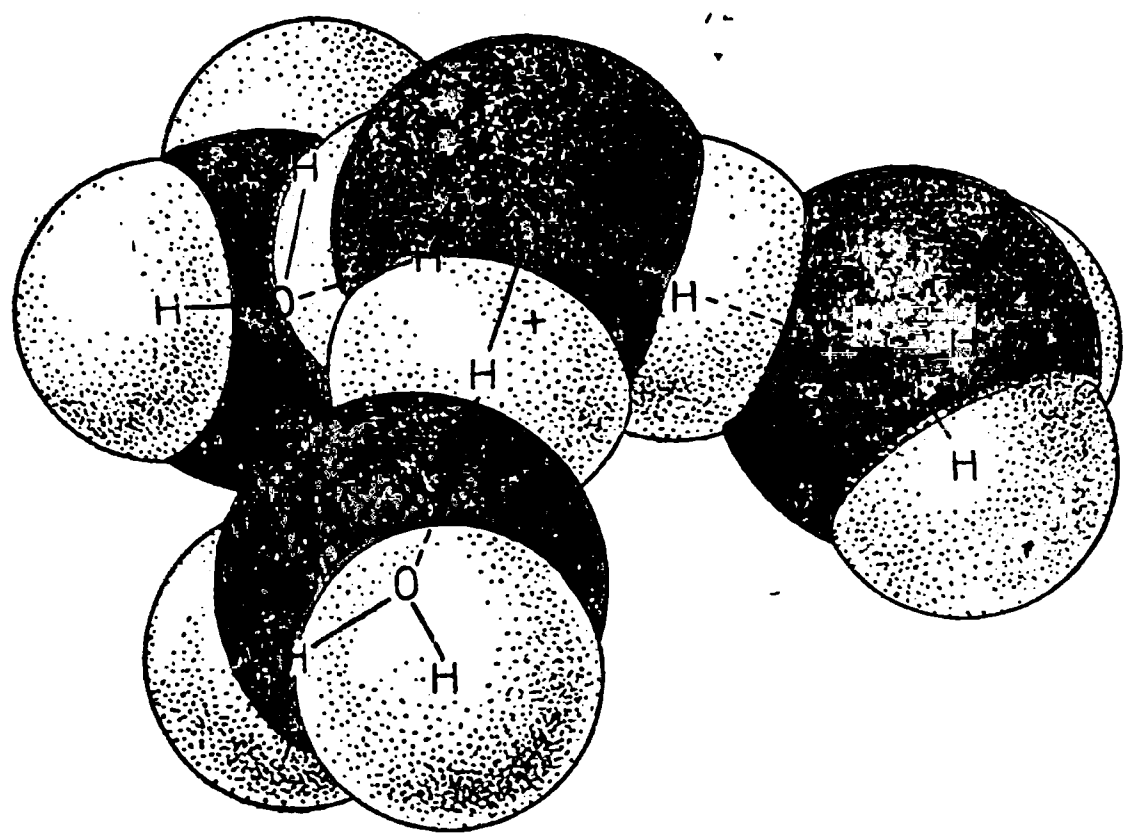


Рис. 11-6. Возможная модель иона $H_9O_4^+$, состоящего из ионов H_3O^+ и трех молекул воды.

К сожалению, на основании экспериментальных данных пока нельзя сказать ничего определенного о характере гидратированного иона H^+. Ион гидроксония, изображенный на рис. 11-5, действительно присутствует в некоторых кристаллических структурах*. Спектроскопические исследования** показывают, что в воде содержатся сложные полигидратные ионы. В результате исследований теплопроводности и электропроводности водных растворов кислот обнаружено присутствие молекулярного иона $H_9O_4^+$.

На рис. 11-4 изображен ион водорода, окруженный четырьмя молекулами воды. Формулу такого соединения можно записать в виде $H^+ \cdot 4H_2O$ или $H_9O_4^+$. Однако на рис. 11-6 показано, каким образом ион H_3O^+ может послужить основой для другой структуры с формулой $H_3O^+ \cdot 3H_2O$, что приведет к той же эмпирической формуле $H_9O_4^+$. По-видимому, имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод.

Таким образом, приходится допускать существование по крайней мере трех возможных структур (см. рис. 11-4, 11-5 и 11-6). Наш выбор определяется удобством записи H^+ (водн) при обсуждении свойств водных растворов.

Пока мы будем обозначать гидратированный ион водорода символом H^+ (водн). Далее в этой же главе мы рассмотрим более общую теорию кислот и оснований. Тогда нам будет удобнее обозначать гидратированный ион водорода H_3O^+ (водн). Причина ясна — такой способ записи позволяет нам установить закономерность в поведении большего числа кислот и оснований. Это достаточный довод для использования любой теории.

11-2.6. Титрование кислот и оснований

Мы уже отметили, что концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ взаимосвязаны. Если в 0,10 *л* воды растворить 0,10 моля хлористого водорода HCl, то концентрация ионов водорода $[H^+]$ возрастает до 1,0 *M*. При этом концентрация ионов $[OH^-]$ уменьшается до $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ *M*, а произведение концентраций $[H^+]\,[OH^-]$ остается равным константе равновесия $K_{H_2O} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$. Возможно, вас интересует, почему концентрация гидроксильных ионов уменьшается с $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ *M* (в чистой воде) до $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ *M*. Это происходит в результате связывания гидроксильных ионов ионами водорода в молекулы воды по уравнению реакции

$$OH^- \text{ (водн)} + H^+ \text{ (водн)} \rightleftarrows H_2O \qquad (34)$$

что находится в соответствии с принципом Ле Шателье. При добавлении к воде HCl повышается концентрация ионов водорода $[H^+]$. Согласно

---

* Ион гидроксония H_3O^+ входит как структурная единица в молекулу твердого гидрата хлорной кислоты $HClO_4 \cdot H_2O$, что было показано с помощью метода ЯМР (ядерного магнитного резонанса).

** Речь идет о поглощении света водными растворами типа раствора HCl.

принципу Ле Шателье, в растворе будет протекать реакция между ионами H^+ и OH^-, частично компенсирующая изменение концентрации ионов водорода.

В данном случае понижение концентрации $[H^+]$ очень мало. Для понижения концентрации ионов $[OH^-]$ с $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ до $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ *M* (т. е. в 10^7 раз) при протекании реакции (34) должно расходоваться 10^{-7} моля ионов водорода на каждый литр раствора. Поскольку 1 моль ионов OH^- реагирует с 1 молем ионов H^+, на каждый литр раствора требуется также 10^{-7} моля ионов H^+. Сравнивая величины 1,0 и $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ *M*, мы видим, что изменение концентрации ионов водорода $[H^+]$ настолько невелико, что его практически можно не учитывать (см. упражнения 11-1 и 11-2).

Одновременное присутствие в растворе HCl и NaOH. Избыток HCl. К 0,10 *л* 1,0 *M* раствора HCl добавляют 0,09 моля твердого едкого натра. Теперь *в одном и том же растворе* содержатся ионы H^+ и OH^- в высокой концентрации. Что же происходит?

Сразу же после растворения едкого натра концентрации ионов водорода и гидроксильных ионов перестают соответствовать условиям равновесия. Произведение концентраций этих ионов намного превышает $1{,}0 \cdot 10^{-14}$.

$$\text{Начальная концентрация } [H^+] = 1{,}0\,M$$

$$\text{Начальная концентрация } [OH^-] = \frac{0{,}09 \text{ моля}}{0{,}10\ л} = 0{,}90\,M$$

Произведение начальных концентраций $[H^+]\,[OH^-] = 9{,}01 \cdot 10^{-1}$ (гораздо выше, чем $1{,}0 \cdot 10^{-4}$)

На основании принципа Ле Шателье можно установить качественно, что́ при этом происходит, и вычислить константу равновесия. Если в раствор введены ионы OH^-, то должно произойти изменение, частично компенсирующее увеличение концентрации OH^-. Это достигается за счет реакции между ионами OH^- и H^+, в результате которой расходуются и те и другие ионы и уменьшается произведение концентраций ионов $[H^+]\,[OH^-]$. Реакция продолжается до тех пор, пока это произведение концентраций не достигнет равновесного значения $K_{H_2O} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$.

Поскольку величина K_{H_2O} очень мала, одни из ионов (H^+ или OH^-) расходуются при реакции почти полностью, и в растворе окажутся только те ионы, которые были взяты в избытке. В нашем примере начальная концентрация ионов $[H^+]$ превышает начальную концентрацию ионов $[OH^-]$ на 0,10 *M*.

Начальная концентрация $[H^+]$	—	Начальная концентрация $[OH^-]$	=	Избыток $[H^+]$
1,0 *M*	—	0,90 *M*	=	0,10 *M*

В разделе 11-1.3 мы вычислили, что, если концентрация $[H^+] = 0{,}10\,M$, равновесная концентрация $[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-13}\,M$. Следовательно, достаточно иметь сравнительно небольшой избыток ионов водорода (0,1 *M*),

чтобы при реакции между ионами H^+ и OH^- в растворе расходовалась большая часть из 0,90 *M* ионов OH^-. В результате концентрация ионов $[OH^-]$ уменьшалась до $1{,}0 \cdot 10^{-13}$ *M*.

УПРАЖНЕНИЕ 11-4

К 0,099 моля твердого едкого натра NaOH добавляют 0,10 *л* 1,0 *M* раствора HCl.

а) Насколько число молей HCl в растворе больше числа молей NaOH?

б) Зная избыточное число молей HCl и объем раствора, определите концентрацию ионов водорода H^+ (водн).

в) Вычислите избыточную концентрацию ионов H^+ в растворе по разности между начальными концентрациями HCl и NaOH.

г) Вычислите концентрацию $[OH^-]$ (водн) в состоянии равновесия (см. расчет к упражнению 11-2).

Одновременное присутствие в растворе HCl и NaOH. Избыток NaOH. К 0,10 *л* 1,0 *M* раствора HCl добавляют 0,101 моля твердого едкого натра NaOH. В этом случае тоже в растворе одновременно присутствуют ионы H^+ и OH^-, и их концентрации сразу после смешивания перестают удовлетворять условиям равновесия:

$$\text{Начальная концентрация } [H^+] = 1{,}0\,M$$

$$\text{Начальная концентрация } [OH^-] = \frac{0{,}101 \text{ моля}}{0{,}10\ л} = 1{,}01\,M$$

$$\text{Произведение начальных концентраций } [H^+]\,[OH^-] = 1{,}01 \text{ (гораздо больше, чем } 1{,}0 \cdot 10^{-14})$$

Этот раствор содержит избыток гидроксильных ионов. Поскольку гидратированные ионы OH^- имеются в избытке, почти все ионы водорода связываются с образованием воды:

Начальная концентрация $[OH^-]$	—	Начальная концентрация $[H^+]$	=	Избыток $[OH^-]$
$1{,}01M$	—	$1{,}0M$	=	$0{,}01M$

В упражнении 11-1 мы определили равновесную концентрацию ионов $[H^+]$ в растворе, содержащем 0,01 *M* ионов OH^-. В этом случае $[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-12}\,M$.

Одновременное присутствие в растворе HCl и NaOH в равных концентрациях. До сих пор мы рассматривали примеры, когда при добавлении определенного количества твердого едкого натра NaOH к 0,10 *л* 1,0 *M* раствора HCl оказывались в избытке ионы H^+ или OH^-. При взаимодействии этих ионов расходуются почти полностью ионы, взятые не в избытке. Рассмотрим теперь пример, когда концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ одинаковы.

Таблица 11-II

Концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах, содержащих одновременно HCl и NaOH

Начальная концентрация ионов, *M*		Избыточная концентрация ионов H^+ или OH^-, *M*	Вычисленная концентрация ионов, *M*	
H^+	OH^-		H^+	OH^-
1,0	Нет	1,0 (H^+)	1,0	$1,0 \cdot 10^{-14}$
1,0	0,90	0,10 (H^+)	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
1,0	0,99	0,01 (H^+)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
1,0	1,00	Нет	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
1,0	1,01	0,01 (OH^-)	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

К 0,10 *л* 1,0 *M* раствора HCl добавляют 0,10 моля твердого едкого натра NaOH. Начальные концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ равны, а произведение концентраций этих ионов значительно превышает $1,0 \cdot 10^{-14}$.

$$\text{Начальная концентрация } [H^+] = 1,0M$$

$$\text{Начальная концентрация } [OH^-] = \frac{0,10 \text{ моля}}{0,10 \text{ л}} = 1,0M$$

$$\text{Произведение начальных концентраций } [H^+]\,[OH^-] = 1,0 \text{ (гораздо больше } 10 \cdot 10^{-14})$$

Ионы H^+ и OH^- в водном растворе должны взаимодействовать с образованием воды:

$$OH^- \text{ (водн)} + H^+ \text{ (водн)} \rightleftarrows H_2O$$

Поскольку 1 моль ионов OH^- взаимодействует с 1 молем ионов H^+, концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ остаются одинаковыми, пока протекает реакция (34). Когда достигается равновесие, концентрации продолжают оставаться одинаковыми. Следовательно, положение является таким же, как и в случае чистой воды. Как мы видели в разделе 11-1.2,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 1,0 \cdot 10^{-7}M$$

Раствор, содержащий точно эквивалентные количества кислоты и основания, не обладает ни кислотными, ни основными свойствами. Такой раствор называется **нейтральным***.

Постепенное добавление NaOH к раствору HCl. Титрование. Рассмотрим теперь, что происходит при постепенном добавлении едкого натра NaOH к определенному количеству раствора HCl. Полученные результаты приведены в табл. 11-II.

---

* Понятие «нейтральный раствор» не следует путать с термином «электрическая нейтральность». Водные растворы *всегда* электрически нейтральны, независимо от того, имеется ли в них избыток ионов H^+ или OH^-.

Таблица показывает, что концентрация ионов водорода резко изменяется, когда количество NaOH приближается к эквивалентному количеству HCl. Концентрация ионов H^+ изменяется в 10^{10} раз при увеличении концентрации ионов OH^- с 0,99 до 1,01 *M*. Таким образом, концентрация изменяется в огромное число раз вблизи точки, при которой количества кислоты и основания эквивалентны. Вследствие этого *постепенное добавление основания к кислоте*, называемое **титрованием**, используется в качестве чувствительного метода определения концентрации кислоты.

При титровании кислоты основанием к определенному объему кислоты постепенно приливают точно измеренный объем раствора основания известной концентрации. К раствору кислоты добавляют индикатор — краситель, позволяющий визуально наблюдать за изменением концентрации ионов H^+. Таким индикатором является, например, лакмус. Как уже упоминалось, в растворах, содержащих избыток ионов H^+, лакмус имеет красную окраску. В тех растворах, в которых $[H^+]$ меньше, чем $[OH^-]$, лакмус имеет синюю окраску. Небольшое количество лакмуса окрашивает раствор в красный цвет, пока в результате титрования не достигается точка, при которой число молей ионов OH^- становится равным числу молей ионов H^+. После этого добавление самого незначительного избытка ионов OH^- вызывает резкое уменьшение концентрации $[H^+]$, и раствор мгновенно приобретает синюю окраску. Вещества, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации ионов $[H^+]$, называются **кислотно-основными индикаторами.**

11-2.7. Величина pH

Для более краткого выражения концентрации $[H^+]$ используется величина pH, определяемая уравнением

$$pH = - \log_{10} [H^+]$$

Поскольку в нейтральном растворе при 25° С концентрация ионов водорода $[H^+] = 10^{-7}$ *M*, для такого раствора

$$pH = - \log_{10} [10^{-7}] = - (- 7) = + 7$$

Таблица 11-III

Концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах, выраженные через величину pH

Раствор	$[H^+]$	pH
Кислый	1,0	0
Кислый	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	1
Кислый	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2
Нейтральный	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	7
Щелочной	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$	13

Величина pH впервые была введена датским химиком Сёренсоном. Буква «p» — начальная от датского слова potenz (степень), «H» — символ водорода. После перемены знака pH представляет собой степень, в которую возводится цифра 10, и выражает концентрацию ионов водорода в молях на литр (*моль/л*). В кислых растворах pH меньше 7 ($pH < 7$), в основных растворах pH больше 7 ($pH > 7$). В табл. 11-III приведены те же данные, что и в табл. 11-II, но они выражены через величину pH.

11-3. СИЛА КИСЛОТ

В начале этой главы мы указали, что сильные и слабые электролиты различаются по степени диссоциации растворенного вещества на ионы. В соответствии с этим кислоты можно различать по концентрации ионов водорода в растворе, что позволяет количественно сравнивать силу кислот.

11-3.1. Слабые кислоты

Сравним электропроводность 0,1 *M* водных растворов соляной и уксусной кислот (см. рис. 11-I). В воде хлористый водород полностью диссоциирует на ионы; HCl — сильный электролит. Поскольку при диссоциации HCl образуются ионы H^+ (водн), соляная кислота называется **сильной кислотой**. Уксусная кислота диссоциирует на ионы лишь в незначительной степени; она является слабым электролитом. При диссоциации этой кислоты также образуются ионы H^+ (водн), поэтому она называется **слабой кислотой**.

На основании закона химического равновесия эти качественные представления можно выразить в более удобной форме. Сравним поведение водных растворов двух слабых кислот — уксусной и фтористоводородной (плавиковой):

$$CH_3COOH\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + CH_3COO^-\ (водн) \qquad (36)$$

$$HF\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + F^-\ (водн) \qquad (37)$$

Измерения электропроводности 0,10 *M* растворов этих двух кислот показывают, что в растворе HF присутствует большее количество ионов, чем в растворе CH_3COOH. Значит, уксусная кислота слабее фтористоводородной. Выразим это количественно, применив к реакциям (36) и (37) закон химического равновесия:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \qquad (38)$$

$$K_{HF} = \frac{[H^+]\,[F^-]}{[HF]} = 6{,}7 \cdot 10^{-4} \qquad (39)$$

Поскольку $K_{HF} > K_{CH_3COOH}$, фтористоводородная кислота диссоциирует в воде в большей степени, чем уксусная. Хотя HF — слабая кислота (диссоциирует лишь частично), она сильнее уксусной кислоты.

Кислотный характер кислот связан с их способностью образовывать при диссоциации ионы водорода. Для водных растворов кислот в общей форме HA можно записать следующее уравнение:

$$HA\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + A^-\ (водн) \qquad (40)$$

Константа равновесия реакции (40) количественно определяет легкость диссоциации кислоты HA на ионы:

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad (41)$$

Значения K_{HA}, которые являются количественной мерой силы кислот, сведены в специальные таблицы. С помощью этих таблиц можно сравнивать различные кислоты и предсказывать их свойства. Некоторые значения K_{HA} приведены в табл. 11-IV.

Таблица 11-IV

Относительная сила кислот в водном растворе при комнатной температуре

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

Кислота	Сила кислоты	Реакция	K_{HA}
HCl	Очень сильная	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$	Очень высокая
	↓		
HNO_3	↓	$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$	» »
H_2SO_4	Очень сильная	$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$	Высокая
	↓		
HSO_4^-	Сильная	$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
	↓		
HF	Слабая	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	↓	$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
$H_2CO_3\ (CO_2 + HO_2)$	↓	$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
H_2S	Слабая	$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
NH_4^+	↓	$NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3$	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$
HCO_3^-	↓	$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$
H_2O[a]	Очень слабая	$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$

а Константа равновесия $K_{H_2O} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{55{,}5}$; см. раздел 11-1.1.

Мы видим, что оценка силы кислот с точки зрения химического равновесия позволяет считать воду слабой кислотой. Вода диссоциирует с образованием ионов H^+, причем о степени диссоциации можно судить по ее константе равновесия, как и в случае других кислот. Далее мы увидим, что подобное сравнение силы кислот позволит сделать важный вывод о концепции кислота — основание.

УПРАЖНЕНИЕ 11-5

Какая из приведенных ниже кислот самая сильная, какая самая слабая?

Азотистая кислота HNO_2, $K_{HNO_2} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота H_2SO_3, $K_{H_2SO_3} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$
Фосфорная кислота H_3PO_4, $K_{H_3PO_4} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$

11-3.2. Определение кислотности с помощью уравнения равновесия

Кислотность раствора оказывает очень большое влияние на многие химические реакции. Поэтому очень важно уметь определять и контролировать концентрацию ионов водорода в растворе. Это можно осуществить, если применить к диссоциации кислоты уравнение равновесия. Обычными типами вычислений с помощью уравнения равновесия являются определение K_{HA} на основании экспериментальных данных и определение $[H^+]$ по константе равновесия K_{HA}. Произведем соответствующие вычисления на примере бензойной кислоты C_6H_5COOH.

Определение K_{HA}. Чтобы применить закон равновесия к кислым растворам, необходимо знать числовое значение константы равновесия K_{HA}. Для этого надо экспериментальным путем определить концентрацию ионов водорода. Проще всего это сделать с помощью чувствительных к кислотам индикаторов, например лакмуса.

Возьмем типичный пример. Бензойная кислота C_6H_5COOH — твердое вещество, лишь умеренно растворимое в воде. Ее водные растворы проводят электрический ток и обладают другими свойствами кислоты, приведенными в разделе 11-2.1. Поведение бензойной кислоты в растворе можно описать с помощью уравнения реакции

$$C_6H_5COOH\ (\text{водн}) \rightleftarrows H^+\ (\text{водн}) + C_6H_5COO^-\ (\text{водн}) \qquad (42)$$

Применив к этому уравнению закон равновесия, мы получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\ [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \qquad (43)$$

Для определения константы равновесия K_{HA} был проведен следующий опыт. Навеску 1,22 *г* бензойной кислоты растворяли в 1,0 *л* воды при 25° С. С помощью чувствительного к кислотам индикатора было определено, что концентрация $[H^+] = 8 \cdot 10^{-4}$ *M*.

Чтобы можно было использовать это значение, сначала необходимо выразить все величины в молях. Молекулярный вес бензойной кислоты C_6H_5COOH равен 122,1 *г/моль*. Следовательно,

$$1{,}22\ г\ C_6H_5COOH = \frac{1{,}22\ г}{122{,}1\ г/моль} = 0{,}0100\ \text{моля}\ C_6H_5COOH$$

Тогда, приняв, что лишь небольшое количество бензойной кислоты диссоциирует с образованием ионов H^+ по уравнению реакции (42), можно вычислить концентрацию бензойной кислоты:

$$[C_6H_5COOH] = \frac{\text{Число молей}}{\text{Объем}} = \frac{0{,}0100\ \text{моля}}{1{,}0\ л} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ M \qquad (44)$$

Путем измерения было найдено, что

$$[H^+] = 8 \cdot 10^{-4}\ M \qquad (45)$$

(Следует отметить, что $[H^+]$ составляет меньше 10% $[C_6H_5COOH]$. Это подтверждает наше предположение о том, что диссоциирует очень небольшое количество кислоты.) Теперь мы знаем две концентрации в выражении (43), и нам остается определить концентрацию бензоат-иона $[C_6H_5COO^-]$. Поскольку бензойная кислота была растворена в чистой воде, единственным источником иона $C_6H_5COO^-$ служит реакция (42). По этой же реакции образуется ион водорода H^+ (водн). Оба эти иона образуются только по реакции (42), поэтому их концентрации в растворе должны быть равны:

$$[H^+] = [C_6H_5COO^-]$$

Таким образом, если $[H^+] = 8 \cdot 10^{-4}$, то и

$$[C_6H_5COO^-] = 8 \cdot 10^{-4} \qquad (46)$$

Теперь мы можем закончить вычисление, подставив в выражение (43) величины, найденные по уравнениям (44), (45) и (46):

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\ [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[8 \cdot 10^{-4}]\ [8 \cdot 10^{-4}]}{[1{,}0 \cdot 10^{-2}]} = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$$

Определение $[H^+]$. Вычисленное на основании экспериментальных данных значение K_{HA} можно использовать для определения равновесных концентраций.

Допустим, нам надо определить концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,010 *моль/л* бензойной кислоты C_6H_5COOH и 0,030 *моль/л* бензоата натрия C_6H_5COONa. Разумеется, $[H^+]$ можно определить в лаборатории с помощью соответствующих колориметрических

измерений. Однако легче вычислить значение $[H^+]$, используя точное значение K_{HA}.

Бензоат натрия — сильный электролит. Его водные растворы содержат ионы Na^+ и бензоат-ионы $C_6H_5COO^-$. Следовательно, равновесие можно представить так же, как и раньше:

$$C_6H_5COOH\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + C_6H_5COO^-\ (водн) \qquad (42)$$

При равновесии концентрации ионов должны удовлетворять уравнению равновесия:

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\ [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 6{,}6\cdot10^{-5} \qquad (43)$$

Во-первых, предположим, что очень небольшое количество ионов H^+ в растворе образуется в результате диссоциации бензойной кислоты. Это значит, что реакция (42) мало влияет на концентрации бензоат-ионов и бензойной кислоты. Учитывая это, мы видим, что две концентрации, входящие в уравнение (39), уже известны:

$$[C_6H_5COOH] = 0{,}010\ M$$
$$[C_6H_5COO^-] = 0{,}030\ M$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+]\ [C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[H^+]\cdot0{,}030}{0{,}010} \qquad (47)$$

Из уравнения (47) получаем

$$[H^+] = K_{HA}\,\frac{0{,}010}{0{,}030} = 6{,}6\cdot10^{-5}\,\frac{0{,}010}{0{,}030} = 2{,}2\cdot10^{-5}$$

Однако вычисление нельзя считать законченным, пока мы не проверим сделанное предположение. Можно ли считать, что реакция (42) не влияет на концентрации бензоат-ионов и бензойной кислоты? Чтобы решить этот вопрос, сопоставим величину $[H^+]$, равную $2{,}2\cdot10^{-5}\ M$, с концентрациями бензоат-ионов и бензойной кислоты. Мы находим, что $[C_6H_5COOH] = 0{,}010\ M$ примерно в 500 раз больше, чем изменение концентрации, необходимое для того, чтобы образовалось $2{,}2\cdot10^{-5}\ M$ $[H^+]$. То же самое можно сказать и о концентрации $[C_6H_5COO^-]$. Следовательно, наше предположение правильно.

11-3.3. Склонность слабых кислот к присоединению H^+

Мы объяснили свойства кислот на основании их способности диссоциировать в водном растворе с образованием H^+. Например, уксусная кислота является слабой, так как степень ее диссоциации, согласно приведенному ниже уравнению, невелика:

$$CH_3COOH\ (водн) \rightleftarrows H^+\ (водн) + CH_3COO^-\ (водн) \qquad (48)$$

Мы объяснили свойства оснований их способностью связывать ионы водорода. Так, аммиак является основанием, так как он реагирует следующим образом:

$$NH_3\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows NH_4^+\ (\text{водн}) \qquad (49)$$

Посмотрим теперь, что произойдет, если смешать водные растворы уксусной кислоты и аммиака. Реакцию, которая при этом происходит, можно представить через две стадии:

$$CH_3COOH\ (\text{водн}) \rightleftarrows H^+\ (\text{водн}) + CH_3COO^-\ (\text{водн})$$

$$NH_3\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \rightleftarrows NH_4^+\ (\text{водн})$$

Суммарная реакция

$$CH_3COOH\ (\text{водн}) + NH_3\ (\text{водн}) \rightleftarrows CH_3COO^-\ (\text{водн}) + NH_4^+\ (\text{водн}) \qquad (50)$$

Практически результатом реакций (48) и (49) является реакция (50). Мы видим, что уксусная кислота участвует в этой реакции как кислота, так же как и в реакции (48). В обоих случаях уксусная кислота образует ионы водорода. В реакции (48) уксусная кислота диссоциирует с образованием ионов H^+, а в реакции (50) она отдает ионы водорода аммиаку, в результате чего образуются ионы аммония NH_4^+. Одновременно аммиак действует как основание: в реакции (50) он связывает ионы водорода, образовавшиеся при диссоциации уксусной кислоты. Таким образом, реакция (50) представляет собой реакцию между кислотой и основанием, хотя суммарная реакция и не показывает образования ионов водорода.

Рассмотрим реакцию между кислотой и основанием в более широком смысле. Предположим, что мы смешиваем растворы хлористого аммония NH_4Cl и ацетата натрия CH_3COONa. Характерный запах указывает на образование аммиака. Происходит следующая реакция:

$$NH_4^+\ (\text{водн}) + CH_3COO^-\ (\text{водн}) \rightleftarrows CH_3COOH\ (\text{водн}) + NH_3\ (\text{водн}) \qquad (51)$$

Реакция (51) обратна реакции (50). Как мы видим, *реакция (51) также представляет собой реакцию между кислотой и основанием.* В ней опять принимают участие кислота, которая образует H^+, — это ионы NH_4^+, и основание, присоединяющее ионы H^+, — ионы CH_3COO^-. В этом случае также суммарная реакция сводится к переносу иона водорода от одного вещества к другому. Мы видим, что в результате реакции между уксусной кислотой и аммиаком образуются два вещества — кислота NH_4^+ и основание CH_3COO^-. Мы легко можем убедиться, что так протекает *любая* реакция между кислотой и основанием. Перенос иона водорода от кислоты к основанию всегда свидетельствует о том, что возможен и обратный перенос. Реакция обратного перенесса иона водорода — обратная реакция — тоже является реакцией между кислотой и основанием.

Следует отметить, что теперь мы рассматриваем реакции, в которых ион водорода переносится от кислоты к основанию, минуя стадию обра-

зования гидратированных ионов H^+. Ионы водорода H^+ являются не чем иным, как протонами. Следовательно, мы можем дать более общую характеристику реакциям между кислотой и основанием с помощью представления о *переносе протонов*. Главное преимущество этой точки зрения состоит в том, что она применима к более широкому кругу химических реакций, включая реакции в неводных растворах.

Обобщим наш взгляд на реакцию между кислотой и основанием. Обратимся снова к нашему примеру:

$$\underset{\text{Кислота}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Основание}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{Кислота}}{NH_4^+} + \underset{\text{Основание}}{CH_3COO^-} \qquad (50)$$

Уксусная кислота реагирует как кислота, отдавая свой протон, с образованием ацетат-ионов CH_3COO^-, которые могут действовать как основание. Реакцию (50) можно переписать в общем виде:

$$HA_1 + A_2 \rightleftarrows HA_2 + A_1 \qquad (52)$$

$$\text{Кислота}_1 + \text{Основание}_2 \rightleftarrows \text{Кислота}_2 + \text{Основание}_1 \qquad (53)$$

Мы видим, что *кислота и основание реагируют с переносом протона, образуя другие кислоту и основание.*

Эту более общую точку зрения можно использовать при обсуждении силы кислот. В реакции (52), представляющей взаимодействие между кислотой и основанием в общем виде, перенос протонов означает, что должны происходить разрыв химической связи HA_1 и образование химической связи HA_2. Если связь HA_1 разрывается легко, то HA_1 — сильная кислота. В этом случае равновесие будет смещаться в сторону переноса протона от HA_1 к основанию A_2. Если же связь HA_1 очень устойчива, то это соединение является слабой кислотой. Равновесие будет смещаться в сторону переноса протонов от кислоты HA_2 к основанию A_1 с образованием устойчивой связи HA_1.

11-3.4. Роль иона гидроксония в процессе переноса протонов. Теория кислот

Рассматривая реакции между кислотами и основаниями с точки зрения переноса протонов, мы видим, что в результате взаимодействия кислоты и основания образуются другие кислота и основание. Посмотрим, как эта теория объясняет простое взаимодействие между ионами H^+ и OH^- и реакцию диссоциации уксусной кислоты:

$$H^+ \text{ (водн)} + OH^- \text{ (водн)} \rightleftarrows H_2O \qquad (54)$$

$$CH_3COOH \text{ (водн)} \rightleftarrows H^+ \text{ (водн)} + CH_3COO^- \text{ (водн)} \qquad (55)$$

Для этого сделаем специальное допущение о природе ионов H^+ в водном растворе. Будем считать, что им соответствует молекулярная формула

H_3O^+. Таким образом, при растворении хлористого водорода HCl в воде реакция должна быть записана в виде:

$$HCl\ (г) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (56)$$

вместо

$$HCl\ (г) \rightleftarrows H^+\ (водн) + Cl^-\ (водн) \qquad (57)$$

В тех случаях, когда по ходу записи уравнения реакции должны присутствовать ионы H^+, их заменяют ионами H_3O^+, а к левой части уравнения добавляют молекулу воды. Реакцию (55) можно представить в следующем виде

$$CH_3COOH\ (водн) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+\ (водн) + CH_3COO^-\ (водн) \qquad (58)$$

Теперь диссоциацию уксусной кислоты можно считать реакцией между кислотой и основанием. Кислота CH_3COOH передает протон основанию H_2O, образуя кислоту H_3O^+ и основание CH_3COO^-.

Тогда реакция (54) записывается следующим образом:

$$H_3O^+\ (водн) + OH^-\ (водн) \longrightarrow H_2O + H_2O \qquad (59)$$

В уравнении (59) кислота H_3O^+ передает протон основанию OH^-, образуя кислоту H_2O и основание H_2O. Мы видим, что в соответствии с теорией переноса протонов можно считать, что молекулы воды обладают как кислотными, так и основными свойствами.

Правильность обозначения гидратированных ионов H^+ в виде ионов гидроксония H_3O^+ не подтверждена экспериментально. Нет доказательства, что в разбавленных водных растворах существуют ионы H_3O^+ (см. раздел 11-2.5). Тем не менее такое допущение помогает установить взаимосвязь между кислотой и основанием, что полностью оправдывает его применение.

11-3.5. Различие в определении кислоты и основания

В этой главе мы вначале охарактеризовали кислоты и основания, изучая свойства их водных растворов. При этом мы ввели понятие «кислота» на основании свойств растворов кислот. Затем мы объяснили свойства кислоты с помощью процесса переноса протонов. Поскольку такое объяснение согласуется с многочисленными экспериментальными фактами, в настоящее время оно общепринято. Если задать химику вопрос, какие соединения являются кислотами, вероятнее всего, он станет объяснять, почему определенные соединения считаются кислотами, а не станет перечислять свойства кислот. В таком случае он придет к новому определению. Сравним эти два определения:

Определение 1. *Кислота* — это соединение, водный раствор которого проводит электрический ток, при взаимодействии с металлическим цинком выделяет газообразный водород, вызывает покраснение лакмуса, имеет кислый вкус.

Определение 2. *Кислота* — это соединение, способное отдавать протоны.

Первое определение можно было бы назвать «определением, основанным на непосредственных наблюдениях». Чтобы лучше понять смысл этого выражения, постараемся выяснить, что́ мы имеем в виду под словом «определение». Согласно толковому словарю, «определение» — это «утверждение о том, что представляет собой данная вещь». С помощью определения становится возможным разделение разнообразных явлений на две группы. К одной из них относятся явления, подходящие под «определение», а к другой — те, которые не совпадают с «определением». Утверждение» дает критерии, на основании которых можно произвести подобное разделение. «Определение, основанное на непосредственных наблюдениях» предусматривает выбор в качестве критериев измерений или наблюдений, с помощью которых можно решить, подходит ли данное явление под определение.

Второе определение основано на определенных представлениях. В этом случае класс соединений определяют, объясняя, почему эти соединения имеют такие свойства. Чтобы увидеть различие и сравнить ценность этих двух типов определений, рассмотрим следующую аналогию.

Сравним два таких определения.

1. «Звездой» называют спортсмена, который регулярно набирает очень большое количество очков или который, искусно играя в защите, постоянно содействует победе своей команды.

2. «Звездой» называют спортсмена, который по физическому развитию выделяется среди остальных.

Первое определение основано на непосредственных наблюдениях. Оно дает точные критерии, какого спортсмена можно считать «звездой». Такой спортсмен «регулярно набирает очень большое количество очков» или «искусно играя в защите, постоянно содействует победе своей команды». По этим результатам мы и судим о спортсмене.

Второе определение основано на определенных представлениях. Оно дает объяснение, почему этот спортсмен имеет лучшие спортивные достижения, чем другие.

Первое определение не объясняет, почему один баскетболист является «звездой», а другой — нет. Ценность этого определения состоит в его практичности, полезности и несомненной точности. Не имеет значения, насколько красиво играет баскетболист. Если он набирает по 30 очков за игру, он привлекает внимание зрителей.

Ценность второго определения заключается в том, что оно дает значительно больше сведений о баскетболисте, который является «звездой». Если оно сделано достаточно точно, то оно имеет большее значение, чем первое. Тренер баскетбольной команды с его помощью может подобрать лучший состав и сделать определенные выводы о мастерстве баскетболиста по результатам первой игры.

Возвращаясь к нашим двум определениям кислоты, отметим в заключение, что первое определение, основанное на непосредственных на-

блюдениях, дает четкие указания, по которым можно решить, является ли данное соединение кислотой. Для этого растворим это соединение в воде и посмотрим, какие свойства имеет его водный раствор. Однако второе определение, основанное на определенных представлениях, имеет большее значение, так как в него включено наше знание причины, почему кислота имеет присущие ей свойства. Второе определение помогает обнаружить скрытое сходство реакций между кислотой и основанием в водных и неводных растворах. Каждый тип определения имеет свои достоинства. Ни одно из них не является исчерпывающим.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Чему равна концентрация ионов H^+ в водном растворе, в котором концентрация $[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*?
2. 100 *мл* раствора HCl с концентрацией, как и в упражнении 11-2, разбавляют водой до 1 *л*. Чему равна концентрация ионов H^+ в растворе? Чему равна концентрация $[OH^-]$ в этом растворе?
3. Уксус, лимонный сок и свернувшееся молоко имеют кислый вкус. Какие другие общие свойства могут они иметь?
4. Назовите и напишите формулы трех водородсодержащих соединений, которые не являются кислотами. Укажите для каждого соединения одно или несколько свойств, которые были бы ему присущи, если бы оно было кислотой.
5. При смешении растворов гидроокиси бария и серной кислоты образуется белый осадок, а электропроводность заметно уменьшается. Напишите уравнения протекающих реакций и объясните причину изменения электропроводности.
6. Капельница на 1 *мл* калибруется по числу капель. Для заполнения такого объема требуется 20 капель.
   а) Чему равен объем одной капли?
   б Допустим, что одна такая капля 0,20 *M* HCl добавлена к 100 *мл* воды. Чему будет равна концентрация $[H^+]$?
   в) Во сколько раз изменится концентрация $[H^+]$ после добавления одной капли кислоты?
7. Допустим, что из той же капельницы к 100 *мл* 0,20 *M* HCl добавляют по каплям 0,10 *M* раствор NaOH.
   а) Чему равна концентрация $[H^+]$ после добавления одной капли?
   б) Чему равна концентрация $[H^+]$ после добавления двух капель?
   в) Чему равна концентрация $[H^+]$ после добавления трех капель?
8. Вычислите концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, приготовленном смешением 50,0 *мл* 0,20 *M* HCl и 49,0 *мл* 0,20 *M* раствора NaOH.
9. Вычислите концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, приготовленном смешением 50,0 *мл* 0,20 *M* HCl и 49,9 *мл* 0,20 *M* раствора NaOH.

10. Сколько раствора NaOH надо еще добавить к раствору (задача 9), чтобы концентрация $[H^+]$ стала равной $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ *M*?
11. Кислота — это соединение HA, которое может образовывать ионы H^+ в соответствии с уравнением реакции

$$HA\ (водн) \rightleftharpoons H^+\ (водн) + A^-\ (водн)$$

а) В какую сторону смещается равновесие в случае сильной кислоты?
б) В какую сторону смещается равновесие в случае очень слабой кислоты?
в) Кислота HA_1 более сильная, чем HA_2. Какая константа равновесия выше?

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[A_1^-]}{[HA_1]}, \quad K_2 = \frac{[H^+]\,[A_2^-]}{[HA_2]}$$

12. а) Какая из перечисленных ниже кислот самая сильная и какая самая слабая?

Ион аммония NH_4^+ (в растворе NH_4Cl).

Бисульфат-ион HSO_4^- (в растворе $KHSO_4$).

Раствор сероводорода H_2S.

б) Приготовлены 0,10 *M* растворы NH_4Cl, $KHSO_4$ и H_2S. В каком растворе концентрация $[H^+]$ будет самой высокой и в каком — самой низкой?
13. а) Азотная кислота HNO_3 очень сильная. Чему равна концентрация $[H^+]$ в 0,05 *M* растворе азотной кислоты?
б) Перекись водорода H_2O_2 — очень слабая кислота. Чему равна концентрация $[H_2O_2]$ в 0,05 *M* растворе перекиси водорода?
14. Найдено, что в 0,25 *M* растворе бензойной кислоты $[H^+] = 4 \cdot 10^{-3}$ *M*
а) Пользуясь уравнением реакции диссоциации кислоты в воде в общей форме

$$HA\ (водн) \rightleftharpoons H^+\ (водн) + A^-\ (водн),$$

вычислите K_{HA} для бензойной кислоты.
б) Сравните значения [HA], $[H^+]$, $[A^-]$ и K_{HA} из этой задачи с данными, полученными для бензойной кислоты в разделе 11-3.2.
15. 23 *г* муравьиной кислоты HCOOH растворяют в 10 *л* воды при 20° С. Найдено, что концентрация $[H^+] = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ *M*. Вычислите K_{HA}.
16. 25 *г* уксусной кислоты CH_3COOH растворяют в таком количестве воды, чтобы общий объем раствора был равен 1 *л*. Какова концентрация CH_3COOH в растворе? Чему равна концентрация ионов H^+? Изменение концентрации $[CH_3COOH]$ вследствие диссоциации с образованием ионов H^+ можно не учитывать.
17. При добавлении раствора ацетата натрия CH_3COONa к водному раствору фтористого водорода HF происходит реакция, в результате которой слабая кислота HF теряет H^+.
а) Напишите уравнение реакции.
б) Какая слабая кислота, помимо HF, теряет ионы H^+?

18. а) Напишите уравнение реакции, из которого следовало бы, что реакция между сероводородом H_2S и карбонат-ионом CO_3^{2-} является реакцией между кислотой и основанием.
    б) Какие две кислоты связывают ионы H^+ в данном случае?
    в) На основании значений K_{HA} для этих двух кислот (см. табл. 11-IV) определите, в какую сторону смещается равновесие — исходных веществ или продуктов реакции?
19. Напишите уравнения реакций в водных растворах между приведенными ниже парами кислота — основание. Для каждой реакции определите, в какую сторону смещается равновесие — исходных веществ или продуктов реакции?

    а) HNO_2 (водн) + NH_3 (водн) $\rightleftarrows$

    б) NH_4^+ (водн) + F^- (водн) $\rightleftarrows$

    в) C_6H_5COOH (водн) + CH_3COO^- (водн) $\rightleftarrows$

20. Напишите уравнения реакций в водных растворах между приведенными ниже парами кислота — основание. Для каждой реакции определите, в какую сторону смещается равновесие — исходных веществ или продуктов реакции?

    а) H_2SO_3 (водн) + HCO_3^- (водн) $\rightleftarrows$

    б) H_2CO_3 (водн) + SO_3^{2-} (водн) $\rightleftarrows$

    в) H_2SO_3 (водн) + SO_3^{2-} (водн) $\rightleftarrows$

21. Определите концентрацию $[H^+]$ в растворе с pH 5. Какой это раствор — кислый или щелочной?
22. Определите концентрацию $[H^+]$ в растворе с pH 8. Какой это раствор — кислый или щелочной? Чему равна концентрация $[OH^-]$ в растворе?
23. Попытайтесь охарактеризовать газ, используя для этого два типа определений: на основании непосредственных наблюдений (т. е. его свойств) и на основании определенных представлений (т. е. причин, обусловливающих эти свойства).

ГЛАВА 12

Реакции окисления — восстановления

Химическая термодинамика позволяет установить, что может происходить при взаимодействии двух веществ.

У. М. Латимер, 1953 г.

Мы применяли принципы химического равновесия к двум основным типам реакций. В главе 10 были рассмотрены реакции между твердым веществом и раствором — осаждение и растворение. В главе 11 мы снова обсуждали реакции, протекающие в растворе с переносом протонов. Теперь мы рассмотрим более общий случай равновесия в водных растворах — будем изучать электрохимические процессы.

12-1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Электрохимические элементы хорошо известны: лампочка карманного фонаря работает от сухой батарейки; запуск автомобильного двигателя осуществляется с помощью аккумулятора, представляющего собой несколько последовательно соединенных электрохимических элементов. Когда вы спустя некоторое время заменяете батарейку в карманном фонаре, так как она «садится», не задумываетесь ли вы при этом, что происходит внутри элемента? Почему новая сухая батарейка является источником электрического тока, а проработавшая много часов — нет? Мы увидим, что все эти вопросы важны для химии. Изучая химические реакции, протекающие в электрохимическом элементе, мы получим основу для предсказания, в какую сторону смещается равновесие при химической реакции — в сторону реагирующих веществ или продуктов реакции. Реакции такого типа называются реакциями окисления — восстановления. Изучением этих реакций мы и займемся в данной главе.

12-1.1. Химические реакции, протекающие в электрохимическом элементе

Прежде чем начать изучение, соберем электрохимический элемент. Наполним один стакан разбавленным раствором нитрата серебра (с концентрацией примерно 0,1 *M*), а другой — разбавленным раствором сульфата меди (II). Опустим в раствор $AgNO_3$ серебряный стержень, а в раствор $CuSO_4$ — медную пластину. Соединим серебряный стержень проволокой с одним из зажимов амперметра для измерения электрического тока. Медную пластину соединим через реостат с другим зажимом амперметра. Наконец, соединим два раствора, чтобы замкнуть цепь. Собранная установка показана на рис. 12-1. На этих двух схемах мы видим, каким образом можно осуществить соединение стаканов с растворами солей, чтобы окончательно замкнуть электрическую цепь. Для этого в стаканы опускают концы изогнутой стеклянной трубки, заполненной раствором нитрата натрия. Эта трубка называется солевым мостиком.

Как только цепь замкнута, мы начинаем наблюдать происходящие изменения. Стрелка амперметра отклоняется: по цепи проходит электрический ток. Ток идет в направлении движения электронов от медной пластины к серебряному стержню. Сопротивление разогревается : при прохождении по нему электрического тока элемент совершает работу, ускоряя движение электронов через сопротивление. Медная пластина в стакане постепенно растворяется, а серебряный стержень увеличивается в размере. С течением времени амперметр показывает все более слабый ток, пока, наконец, он вообще не прекратится.

Рассмотрим процесс с количественной стороны. Повторим опыт, но на этот раз взвесим металлические электроды до и после измерений. Взвешивание показывает, что медная пластина стала на 0,635 *г* легче, а серебряный стержень — на 2,16 *г* тяжелее, чем до опыта. Следовательно, произошла химическая реакция. Сразу же возникает вопрос: сколько молей меди и серебра приняло участие в этой реакции?

$$\text{Число молей растворившейся меди Cu} = \frac{0{,}635\ г}{63{,}5\ г/моль} = 0{,}010 \text{ моля}$$

$$\text{Число молей выделившегося серебра Ag} = \frac{2{,}16\ г}{108\ г/моль} = 0{,}020 \text{ моля}$$

Мы видим, что между весом растворившейся меди и весом выделившегося серебра существует простая зависимость. На каждый моль меди, перешедшей в раствор из медной пластины в правом стакане, на серебряном стержне выделяются 2 моля серебра в левом стакане. В правом стакане с раствором $CuSO_4$ образуются ионы меди Cu^{2+} из нейтральных атомов металлической меди. Это значит, что атомы меди отдают электроны медной пластине. Эти электроны двигаются через соединительные провода, сопротивление и амперметр. Затем они проходят к серебряному электроду, погруженному в стакан с раствором $AgNO_3$, где из ионов серебра Ag^+ образуется металли-

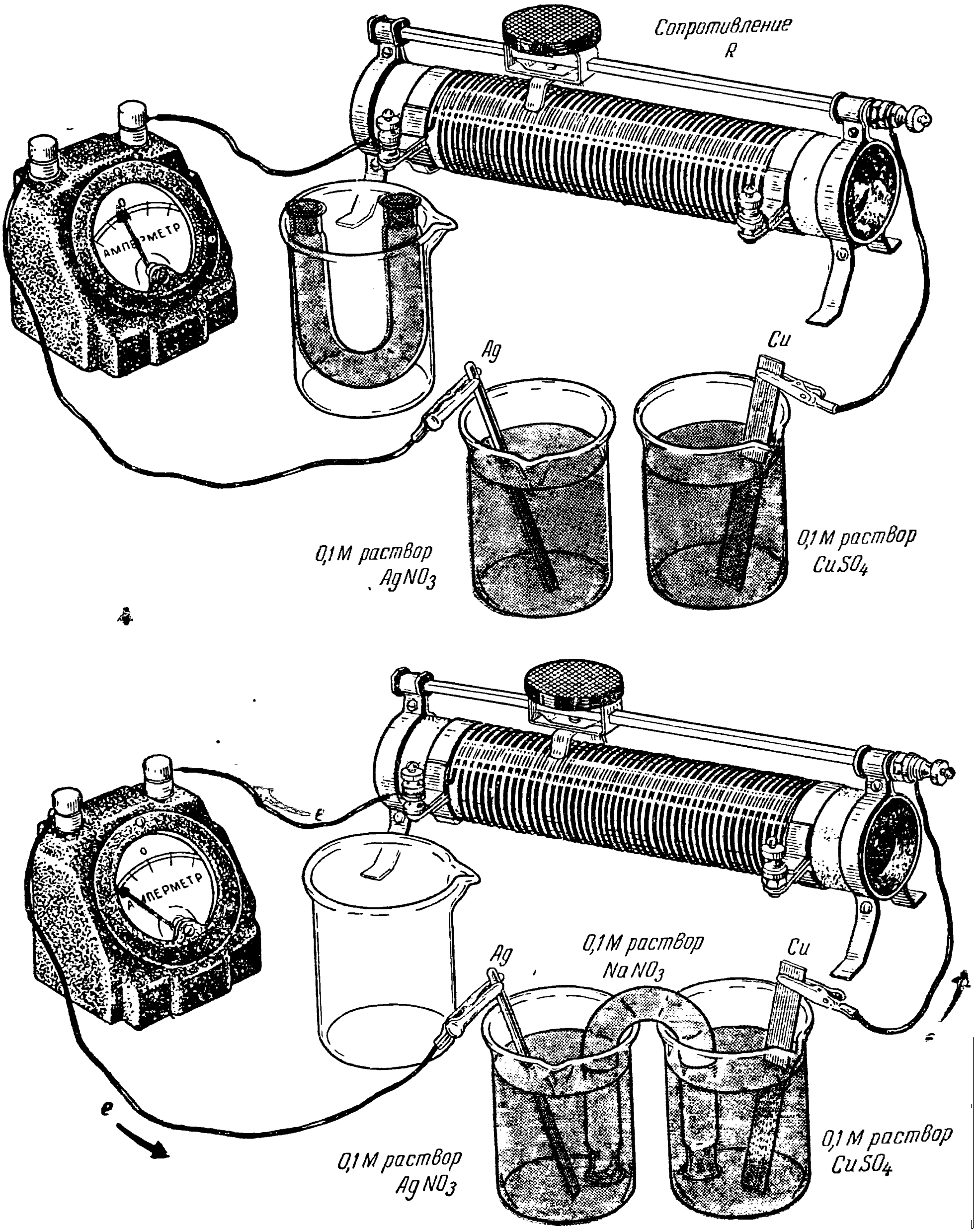


Рис. 12-1. Электрохимический элемент.

ческое серебро. В этом случае положительные ионы серебра принимают электроны от серебряного стержня и превращаются в нейтральные атомы металлического серебра. Все эти процессы можно представить следующими уравнениями:

В правом стакане	$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+}\ (водн) + 2e$	(1)
В левом стакане	$2Ag^{+}\ (водн) + 2e \longrightarrow 2Ag\ (тв)$	(2)
Суммарная реакция	$Cu\ (тв) + 2Ag^{+}\ (водн) \longrightarrow Cu^{2+}\ (водн) + 2Ag\ (тв)$	(3)

Суммарная реакция описывает, что происходит во всем электрохимическом элементе. На одном электроде (полуэлемент, в правом стакане) протекает реакция (1), на втором (в левом стакане) — реакция (2). Реакции (1) и (2) называются *электродными реакциями* (или *полуреакциями*)

Эти электродные реакции имеют несколько интересных особенностей:

1. *Две электродные реакции записываются отдельно.* В нашем электрохимическом элементе электродные реакции протекают в отдельных стаканах. Как это следует из названия, должны быть две такие реакции.

2. *Электроны принимают участие в реакции.* Наш амперметр показывает, что появляется электрический ток, т. е. перемещаются электроны. Движение электронов происходит с началом реакции и прекращается с ее окончанием. Амперметр показывает также, что электроны перемещаются от медного электрода к серебряному.

3. *На каждом электроде образуются химические вещества.* Медный электрод превращается в ионы меди (вес электрода уменьшается), а ионы серебра— в атомы серебра (вес серебряного электрода увеличивается). Появление новых веществ можно объяснить и приобретением электронов ионами серебра и потерей электронов медью.

4. *Две электродные реакции составляют суммарную реакцию.*

Суммарная реакция (3) получается объединением реакций (1) и (2) при условии, что число электронов, отданных атомами меди при реакции (1), равно числу электронов, приобретенных ионами серебра при реакции (2). Подобное равенство числа отданных и приобретенных электронов совершенно необходимо, так как точные измерения показали, что в результате электрохимического процесса не происходит ни накопления, ни расходования заряда. Реакционная смесь всегда остается электрически нейтральной. *Число отданных электронов равно числу приобретенных электронов.*

Мы видим, что суммарную химическую реакцию, протекающую в электрохимическом элементе, можно достаточно точно описать с помощью двух электродных реакций. При одной из этих реакций происходит отдача электронов, при второй — приобретение электронов. Для того чтобы можно было различать реакции, происходящие на электродах, им дали особые названия.

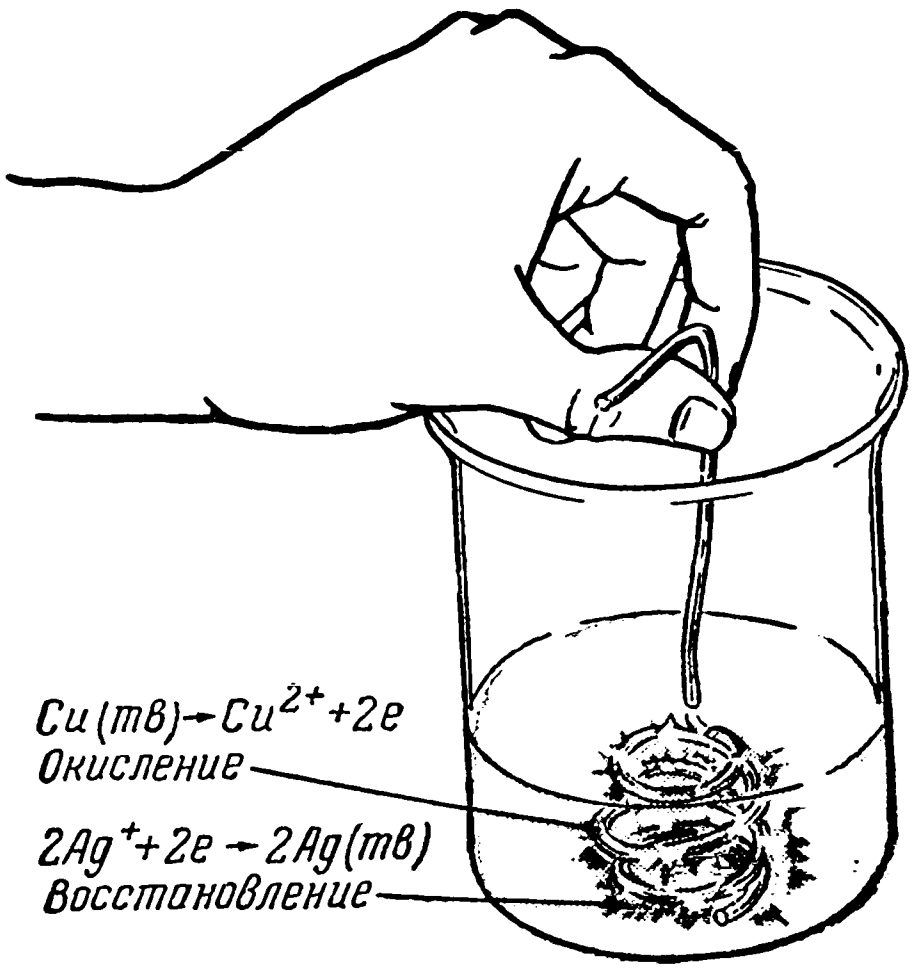


Рис. 12-2. Реакции окисления — восстановления могут протекать в химическом стакане.

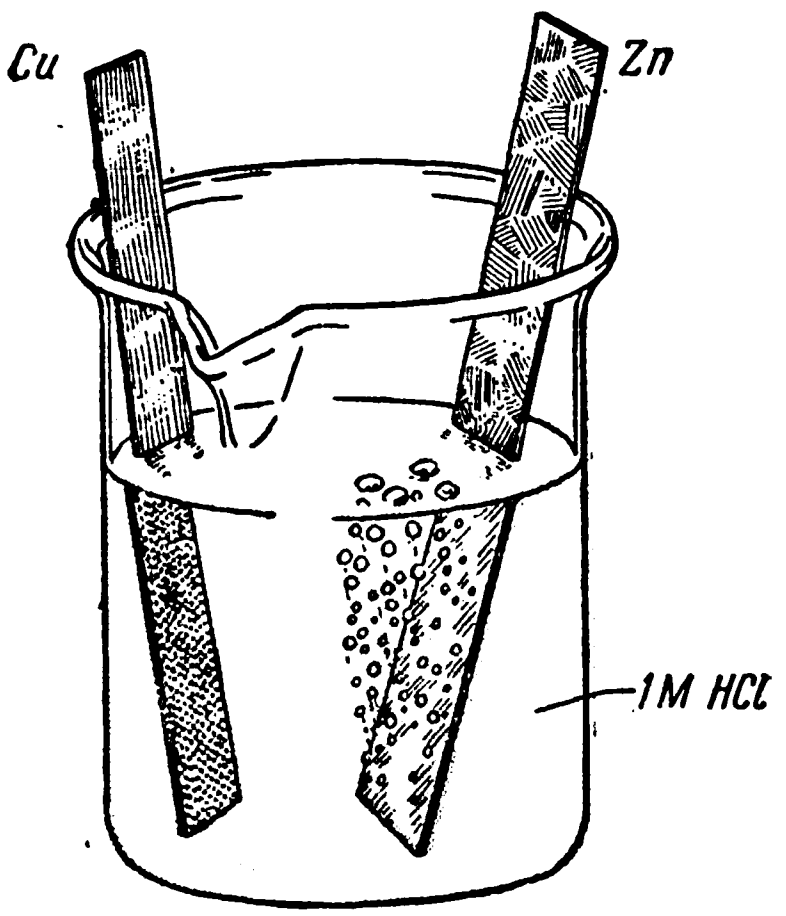


Рис. 12-3. Одни металлы отдают электроны ионам H^+, а другие — нет.

Реакция, в результате которой происходит отдача электронов, называется ***окислением.***

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+}\ (водн) + 2e \qquad (1),\ (4)^*$$

Реакция, в результате которой происходит приобретение электронов, называется ***восстановлением***:

$$2\ Ag^+\ (водн) + 2e \longrightarrow 2Ag\ (тв) \qquad (2),\ (5)$$

Суммарная реакция называется реакцией ***окисления — восстановления***:

$$Cu\ (тв) + 2Ag^+\ (водн) \longrightarrow Cu^{2+}\ (водн) + 2Ag\ (тв) \qquad (3),\ (6)$$

Часто реакцию окисления — восстановления удобно записывать через электродные реакции.

12-1.2. Реакции окисления — восстановления в химическом стакане

Эти наблюдения, сделанные для электрохимического элемента, представляют большую важность для химии, так как их можно применить и к химическим реакциям, протекающим в одном химическом стакане (рис. 12-2). Процессы, происходящие в электрохимическом элементе,

* Начиная с этой главы, у каждого уравнения справа будет указываться последовательный номер. Если какое-либо уравнение уже встречалось в этой главе раньше, то слева ставится его прежний номер.

можно наблюдать и в одном растворе. Естественно применить в этом случае одни и те же объяснения.

Окисление меди ионами серебра Ag^+ в растворе в химическом стакане. Можно легко продемонстрировать, что реакция (3) происходит даже в том случае, если полуэлементы не разделены. Поместим медную проволоку в раствор $AgNO_3$. При этом происходит растворение меди (появляется голубая окраска, характерная для ионов Cu^{2+}) и выделяется металлическое серебро. Соотношение количеств выделившегося серебра и растворившейся меди точно такое же, как и в нашем электрохимическом элементе. Следовательно, и суммарная реакция та же самая.

Число молей серебра, выделяющегося на 1 моль растворившейся меди, остается одинаковым независимо от того, где проводится реакция — в электрохимическом элементе или в одном химическом стакане. Если в элементе электроны переходят от атомов металлической меди (образуются ионы Cu^{2+}) к ионам серебра (образуется металлическое серебро), то и в условиях опыта, проводимого в стакане, электроны должны переходить от атомов металлической меди к ионам серебра. В этом случае *перенос электронов должен происходить непосредственно от атомов меди к ионам серебра*, находящимся в растворе вблизи поверхности медной пластины. Этот местный перенос заменяет соединительные провода, через которые осуществляется перенос электронов от атомов меди к ионам серебра в электрохимическом элементе.

Окисление цинка ионами H^+ в растворе в химическом стакане. Многие реакции окисления — восстановления (называемые также редокс-реакциями) протекают в водном растворе. Об одной из них упоминалось в разделе 11-2.1 при описании свойств кислот:

$$Zn\ (тв) + 2H^+\ (водн) \longrightarrow Zn^{2+}\ (водн) + H_2\ (г) \qquad (7)$$

Каждый атом цинка теряет два электрона, превращаясь в ион Zn^{2+}; это значит, что цинк окисляется. Каждый ион водорода приобретает по электрону, превращаясь в атом водорода, т. е. водород восстанавливается. (После восстановления два атома водорода соединяются в молекулу H_2.) Как и раньше, реакцию (7) можно разделить на две реакции, протекающие на электродах:

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (8)$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\ (г)^* \qquad (9)$$

Суммарная реакция $\quad Zn\ (тв) + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2\ (г) \qquad (7), (10)$

Таким образом, реакцию растворения металла в кислоте удобно объяснить с точки зрения окисления и восстановления, связанных с переносом

---

* С этого момента будут рассматриваться только водные растворы, поэтому обозначение «водн» мы больше не будем употреблять.

электронов. Суммарную реакцию можно разделить на две реакции, чтобы показать прибретение электронов (ионами водорода H^+) и отдачу электронов (атомами цинка).

Не все металлы реагируют с разбавленными кислотами (рис. 12-3). Из числа хорошо известных металлов магний, алюминий, железо и никель выделяют водород, подобно цинку. Другие же металлы, например медь, ртуть, серебро и золото, не выделяют водород в измеримых количествах, даже если можно с уверенностью сказать, что достигнуто равновесие. Эти металлы не выделяют водород вовсе не потому, что соответствующие реакции слишком медленны. Просто одни металлы [подобно цинку при реакции (10)] отдают свои электроны ионам H^+, а другие — нет.

Окисление цинка ионами меди Cu^{2+} в химическом стакане. В качестве третьего примера реакции окисления — восстановления рассмотрим реакцию между цинком и нитратом меди. Поместим пластину из металлического цинка в раствор нитрата меди $Cu(NO_3)_2$. Цинковая пластина покрывается красноватым налетом металлической меди, а голубая окраска раствора постепенно исчезает. После исчезновения окраски, обусловленной ионами меди Cu^{2+}, в растворе можно обнаружить присутствие ионов Zn^{2+}. Если в этот раствор пропустить сероводород, то выпадает белый осадок сульфида цинка ZnS. Реакция между металлическим цинком и водным раствором нитрата меди записывается следующим образом:

$$Zn\ (тв) + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu\ (тв) \qquad (11)$$

В ходе этой реакции цинк теряет электроны, образуя ионы Zn^{2+}:

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (8),\ (12)$$

Это значит, что происходит окисление цинка. Поскольку цинк окисляется, отдавая электроны, какое-то вещество должно восстанавливаться, принимая эти электроны. Восстанавливаются ионы меди:

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu\ (тв) \qquad (13)$$

На этот раз медь *получает* электроны от цинка (напомним, что при реакции между металлической медью и раствором нитрата серебра медь *отдавала* электроны ионам серебра).

Что можно сказать о состоянии равновесия при реакции (11)? Поместим пластину из металлической меди в раствор сульфата цинка. При этом не происходит никаких видимых изменений, и попытки обнаружить присутствие ионов Cu^{2+}, пропуская сероводород H_2S, чтобы осадить из раствора черный сульфид меди, не будут иметь успеха. Несмотря на то что вследствие очень малой растворимости образование сульфида меди CuS является весьма чувствительной реакцией, ионы меди Cu^{2+} не обнаруживаются. Значит, равновесие при реакции (11) сильно смещено в сторону образования продуктов реакции.

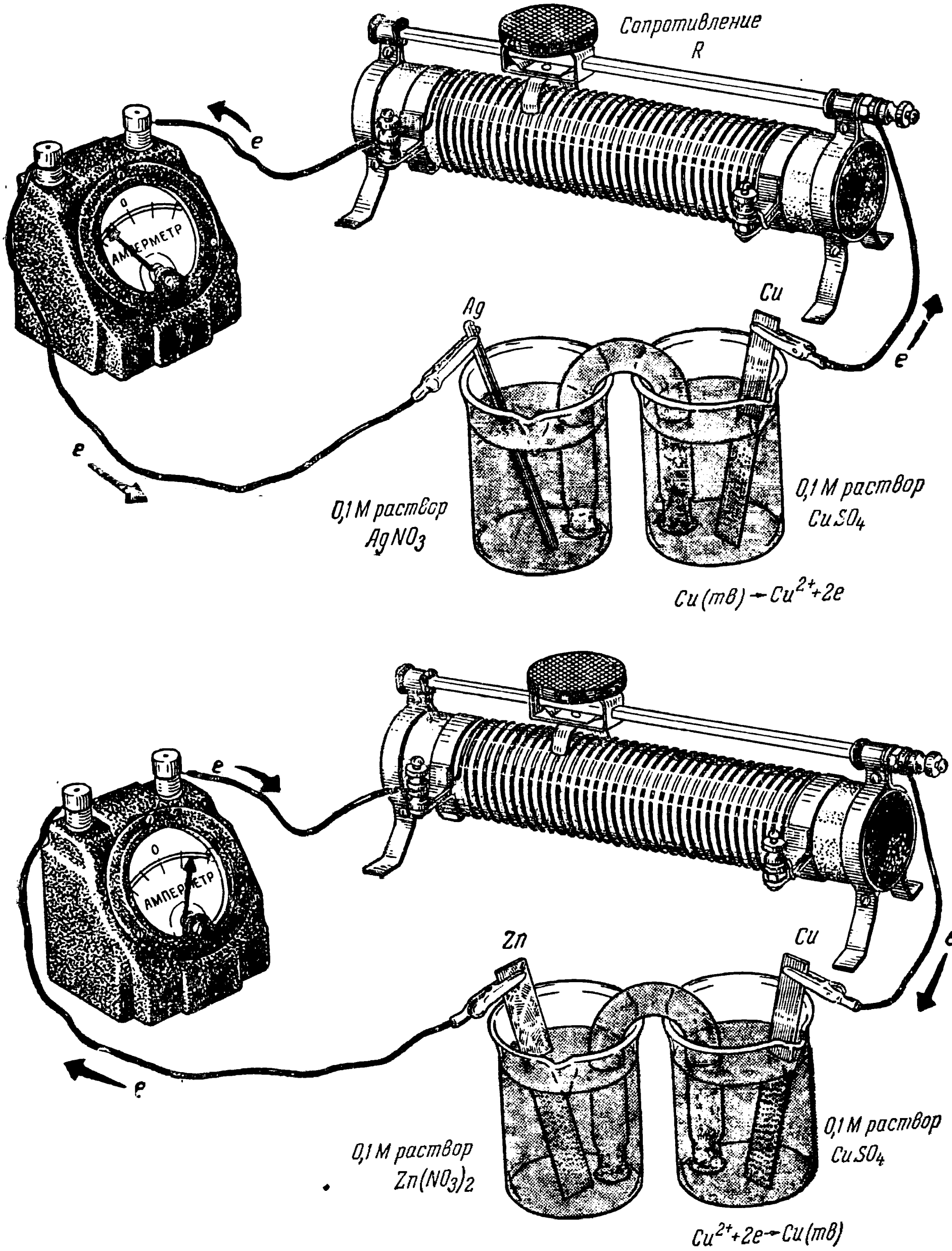


Рис. 12-4. Два электрохимических элемента с медными электродами. В паре с серебром медь окисляется, в паре с цинком ион Cu^{2+} восстанавливается.

12-1.3. Сродство к электрону

Эти реакции можно описать, сравнивая сродство к электрону двух видов атомов или молекул (рис. 12-4). В случае реакции (3) металлическая медь Cu (тв) реагирует с раствором нитрата серебра, отдавая электроны, а ионы серебра Ag^+ принимают их настолько легко, что равновесие сильно смещается в сторону образования ионов меди Cu^{2+} и металлического серебра Ag (тв). Поскольку неупорядоченность не влияет на образование как исходных веществ, так и продуктов реакции, равновесие должно быть смещено в сторону образования продуктов реакции, так как при переносе электронов энергия понижается. Если реакцию (3) рассматривать как конкуренцию между серебром и медью за обладание электронами, то бóльшая химическая инертность дает серебру преимущество перед медью.

Точно такая же конкуренция за обладание электронами между цинком и медью наблюдается при реакции (11), в которой атомы Zn (тв) отдают электроны, а ионы меди Cu^{2+} принимают их. В этом случае величины сродства к электрону таковы, что равновесие смещено в сторону образования Zn^{2+} и Cu (тв). Для сравнения рассмотрим, что произойдет, если пластину металлического кобальта поместить в раствор сульфата никеля. При этом протекает следующая реакция:

$$Co\ (тв) + Ni^{2+} \longrightarrow Co^{2+} + Ni\ (тв) \qquad (14)$$

Как показывает химический анализ, в состоянии равновесия в растворе одновременно присутствуют ионы Ni^{2+} и Co^{2+} в умеренных концентрациях. В данном случае равновесие не смещается сильно ни в сторону продуктов реакции, ни в сторону исходных веществ.

Это сродство к электрону напоминает сродство к протону кислот и оснований. Такое сходство подтверждает необходимость составления таблицы, в которой металлы и их ионы располагались бы по их способности отдавать электроны [подобно тому как в табл. 11-IV (стр. 284) размещены кислоты по легкости образования протонов].

Теперь можно сделать некоторые обобщения. Мы можем начать с перечисления электродных реакций, с которыми познакомились в этой главе. Запишем эти реакции, чтобы показать, что они сопровождаются отдачей электронов, а затем расположим их по способности отдавать электроны. В первую очередь мы рассмотрели реакцию (3) и установили при этом, что медь отдает электроны ионам серебра. Следовательно, мы должны записать обе реакции в соответствующем порядке:

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad (1),\ (15)$$

$$Ag\ (тв) \longrightarrow Ag^{+} + e \qquad (16)$$

Запись реакции Cu — Cu^{2+} первой означает, что при этой реакции отдача электронов происходит легче, чем при реакции Ag—Ag^+

Рассмотрим теперь реакцию (11). Поскольку цинк отдает электроны ионам меди, мы считаем, что эту реакцию надо поместить перед реакцией (1):

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (8),\ (17)$$

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad (1),\ (18)$$

$$Ag\ (тв) \longrightarrow Ag^{+} + e \qquad (16),\ (19)$$

Теперь мы уже знаем, что цинк отдает электроны еще легче, чем медь. Но если это действительно так, то цинк должен отдавать электроны легче, чем серебро. *Поэтому можно ожидать, что металлический цинк будет отдавать электроны ионам серебра, в результате чего образуются ионы цинка и металлическое серебро.*

Мы должны проверить это предположение. Поместив кусочек металлического цинка в раствор нитрата серебра, мы видим, что цинк растворяется и появляются блестящие кристаллы металлического серебра.

Мы имеем возможность дополнить перечень реакций. По реакции (7) цинк реагирует с ионами водорода H^+, образуя ионы Zn^{2+} и водород H_2 (г). Реакция H_2—$2H^+$ должна быть помещена ниже реакции Zn—Zn^{2+}. Но где именно? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что медь не реагирует с ионами водорода H^+ с образованием H_2. Это указывает на то, что при реакции H_2—$2H^+$ отдача электронов происходит легче, чем при реакции Cu—Cu^{2+}. Теперь мы можем разместить рассмотренные реакции в порядке уменьшения их способности «высвобождать» электроны (табл. 12-I).

Таблица 12-I

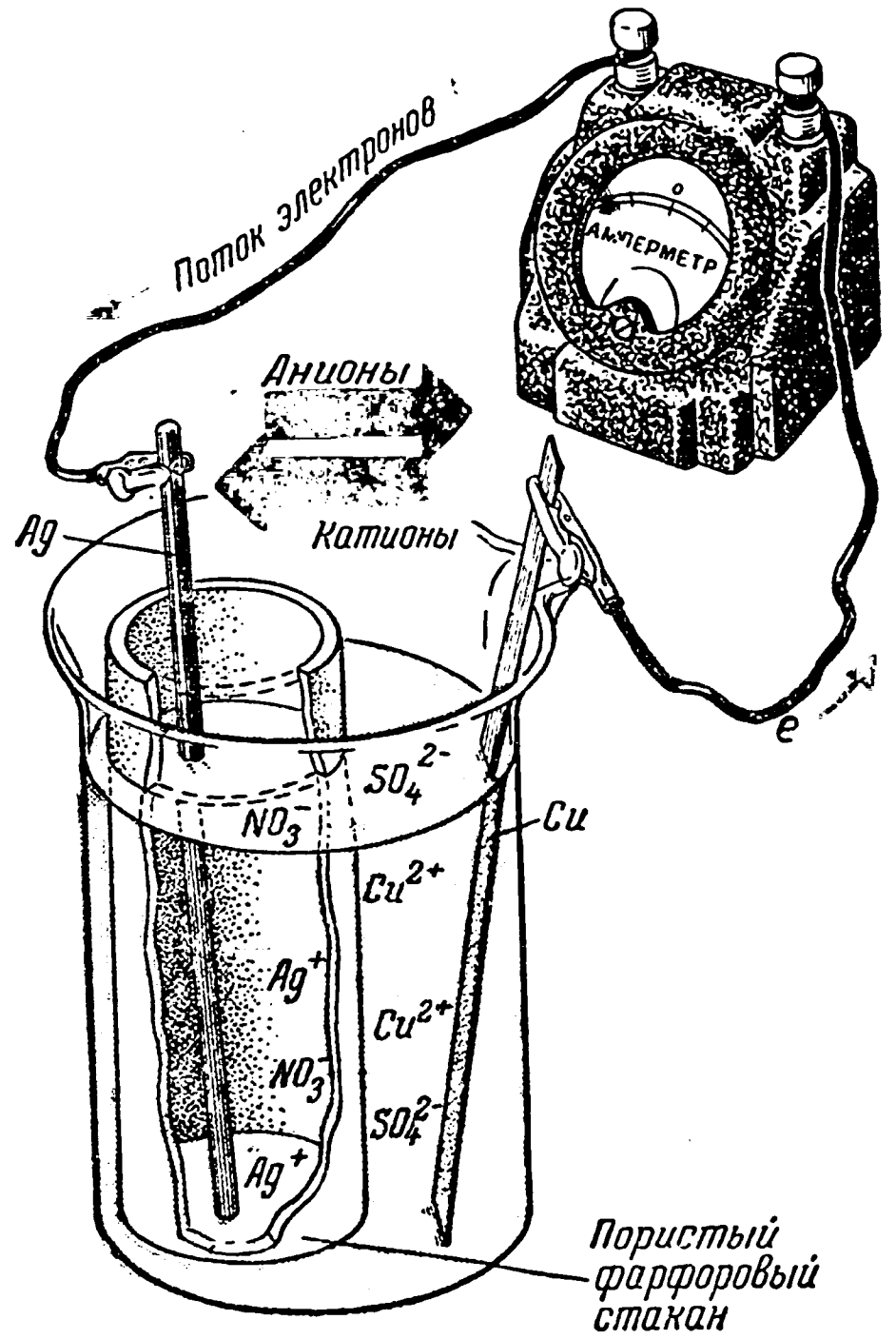
Некоторые электродные реакции, приведенные в порядке уменьшения способности «высвобождать» электроны

Реакции	Номера уравнений реакций
$Zn\ (тв) \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	(8), (20)
$H_2\ (г) \rightarrow 2H^+ + 2e$	(21)
$Cu\ (тв) \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	(1), (22)
$Ag\ (тв) \rightarrow Ag^+ + e$	(16), (23)

УПРАЖНЕНИЕ 12-1

Зная, что металлический никель реагирует с ионами H^+, образуя H_2, и что металлический цинк легко реагирует с раствором сульфата никеля, определите, на какое место в табл. 12-I надо поместить электродную реакцию Ni—Ni^{2+}.

Рис. 12-5. Процессы, происходящие в электрохимическом элементе.



Важное значение такого перечня реакций вполне очевидно. Для любой электродной реакции можно подобрать обратную реакцию (число отданных электронов должно быть равно числу полученных электронов), в результате чего будет происходить нужная химическая реакция. Перечень реакций позволяет нам предсказать, в какую сторону будет смещаться равновесие — в сторону исходных веществ или в сторону образования продуктов реакции. Поэтому было бы желательно расширить этот перечень и придать ему более количественный характер. Это мы сможем сделать с помощью электрохимических элементов.

12-1.4. Процессы, происходящие в электрохимическом элементе

Познакомимся с устройством электрохимического элемента более подробно. На рис. 12-5 изображена схема такого элемента, в котором происходит та же самая реакция, что и реакция, иллюстрированная рис. 12-1. Единственное различие состоит в том, что раньше оба раствора находились в отдельных стаканах, которые соединялись так называемым солевым мостиком, а теперь раствор нитрата серебра помещен в пористый фарфоровый стакан. Растворы нитрата серебра и сульфата меди могут проходить через пористые стенки стакана, что обеспечивает связь между растворами двух электролитов.

Прежде чем приступить к изучению процессов, происходящих в электрохимическом элементе, назовем его отдельные части и уточним терминологию. Электроны поступают в элемент и удаляются из него через проводники электрического тока — в данном случае медную пластину и серебряный стержень, которые называются электродами. На одном из электро-

дов — медном — освобождаются электроны и происходит процесс окисления. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*. На другом электроде — серебряном — электроны принимаются и происходит процесс восстановления. Электрод, на котором происходит восстановление, называется *катодом*.

По мере того как электроны покидают элемент, удаляясь с анода, образуются положительно заряженные ионы Cu^{2+}. В этой части элемента отрицательный заряд исчезает (за счет перемещения электронов), а положительный заряд образуется (за счет ионов Cu^{2+}). Каким образом поддерживается электронейтральность раствора? Это должно осуществляться за счет движения ионов в растворе. Отрицательные ионы двигаются к аноду, а положительные — к катоду. Отрицательные ионы всегда перемещаются от катода к аноду, поэтому их называют *анионами*. Положительные ионы всегда перемещаются от анода к катоду, поэтому их называют *катионами*.

Итак, мы ввели следующие электрохимические термины:

Электроды — проводники, на поверхности которых происходят реакции в электрохимическом элементе.

Анод — электрод, на поверхности которого происходит окисление.

Катод — электрод, на поверхности которого происходит восстановление.

Анион — отрицательно заряженный ион.

Катион — положительно заряженный ион.

Используя эти термины, опишем движение электрических зарядов, происходящее в электрохимическом элементе (рис. 12-5). Рассмотрим сначала реакцию на поверхности медного электрода и последовательно проследим весь круговой процесс. Начнем с реакции, при которой атом меди отдает два электрона:

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad (1),\ (24)$$

Ионы Cu^{2+} переходят в раствор, а электроны остаются на медном электроде. Они перемещаются по соединительным проводам от медного анода к серебряному катоду. На поверхности катода электроны встречаются с ионами Ag^{+}, находящимися в растворе:

$$2Ag^{+} + 2e \longrightarrow 2Ag\ (тв) \qquad (2),\ (25)$$

Теперь в растворе вблизи медного анода имеется избыток положительных зарядов, а вблизи серебряного катода — недостаток. Два отрицательных заряда переносятся от анода к катоду по соединительным проводам. Этот перенос зарядов приводит к тому, что все отрицательные ионы (анионы) в растворе (SO_4^{2-} и NO_3^{-}) начинают двигаться к аноду, а все положительные ионы (катионы) — к катоду. Когда перемещение всех этих ионов уравнивает перенос двух отрицательных зарядов из катодного пространства в анодное, наш круговой процесс замыкается. Раствор снова становится электронейтральным, и суммарное уравнение реакции можно записать как

$$Cu\ (тв) + Ag^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ag\ (тв) \qquad (3),\ (26)$$

12-2. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ И ПРЕДСКАЗАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Важность табл. 12-I очевидна. Пользуясь таким перечнем электродных реакций, можно качественно предсказать направление химических реакций. Теперь представьте себе, насколько возрастет ценность этой таблицы, если мы определим *количественно* способность к отдаче электронов. Измерение разности потенциалов, которые можно получить на полюсах электрохимического элемента, позволяет провести подобные количественные измерения.

12-2.1. Способность к отдаче электронов

В замкнутую цепь, изображенную на рис. 12-1, включено сопротивление R. Когда через это сопротивление проходит электрический ток, выделяется тепло. Элемент совершает электрическую работу по переносу электронов через сопротивление R. Применим к этому явлению закон сохранения энергии. Если электроны проходят через сопротивление R, то они должны иметь более низкую потенциальную энергию по сравнению с их потенциальной энергией на входе. Поскольку потенциальная энергия уменьшается, количество энергии, равное ее изменению, превращается в тепло. Мерой этого изменения потенциальной энергии является напряжение на полюсах электрохимического элемента. Подобно тому как при уменьшении высоты, на которой находилось тело, понижается его потенциальная энергия, при движении электрического заряда в сторону более низкого потенциала понижается потенциальная энергия заряда.

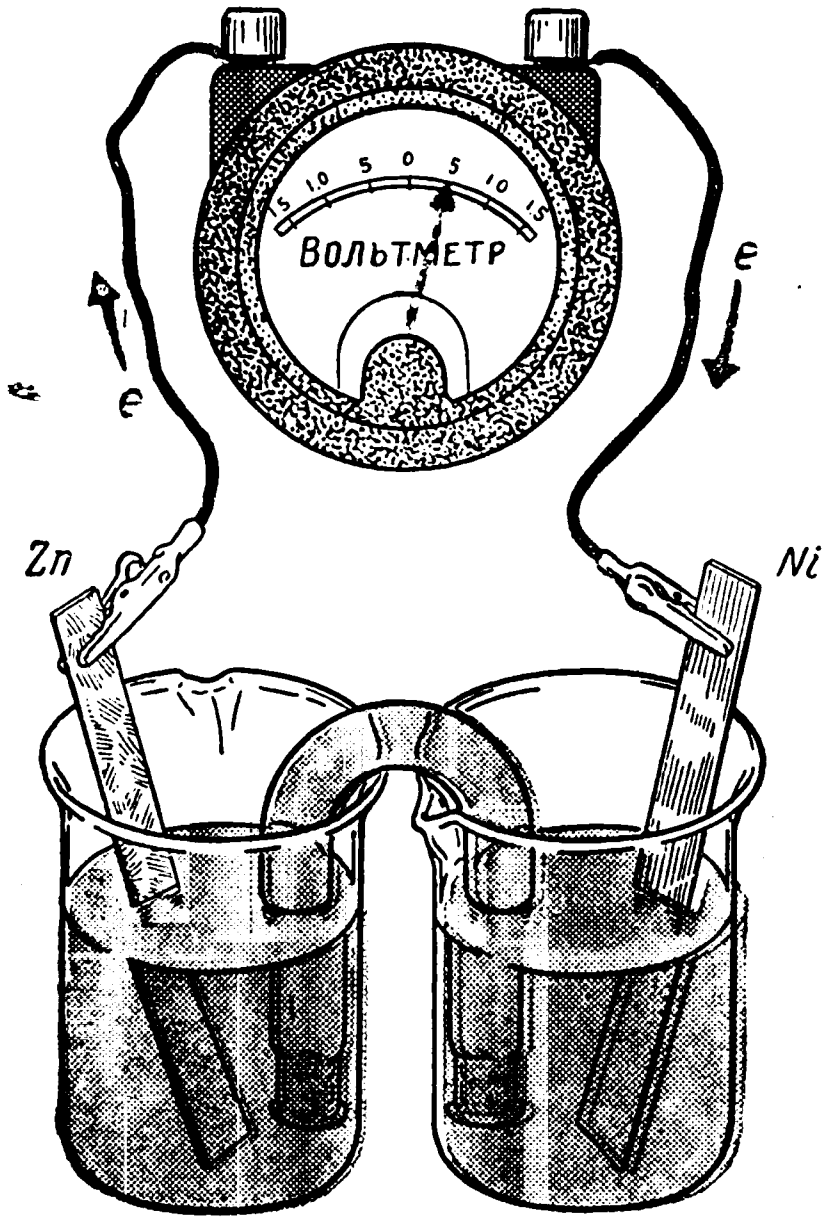
Таким образом, разность потенциалов, которой характеризуется электрохимический элемент, служит мерой его способности совершать электрическую работу. Различные элементы обладают неодинаковой разностью потенциалов. Чтобы лучше убедиться, что понятие разности потенциалов или напряжения, даваемого элементом, действительно очень важно, познакомимся с опытом, который иллюстрируется рис. 12-6. На рис. 12-6, *А* изображен электрохимический элемент, в котором происходит реакция

$$Zn\ (тв) + Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Ni\ (тв) \qquad (27)$$

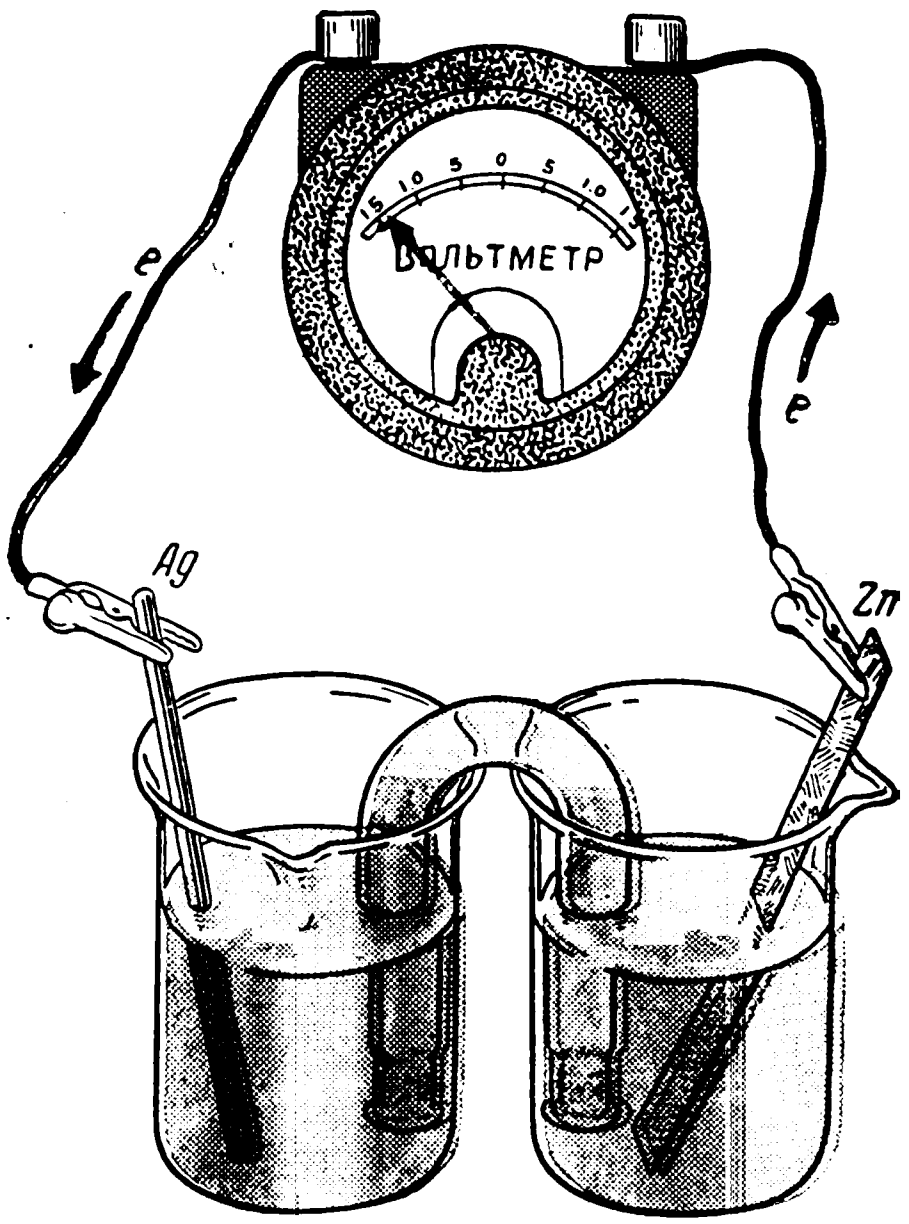
Если концентрации в элементе равны 1 M, то напряжение, которое он дает, равно 0,5 *в*. Назовем это напряжение E_0 ($Zn—Ni^{2+}$). Как показано на рис. 12-6, *А*, электроны движутся по часовой стрелке, проходя через вольтметр. На рис. 12-6, *Б* изображен элемент, в котором происходит реакция (28). Напряжение этого элемента E_0 ($Zn—Ag^{+}$) равно 1,5 *в* при концентрациях 1 M.

$$Zn\ (тв) + 2Ag^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag\ (тв) \qquad (28)$$

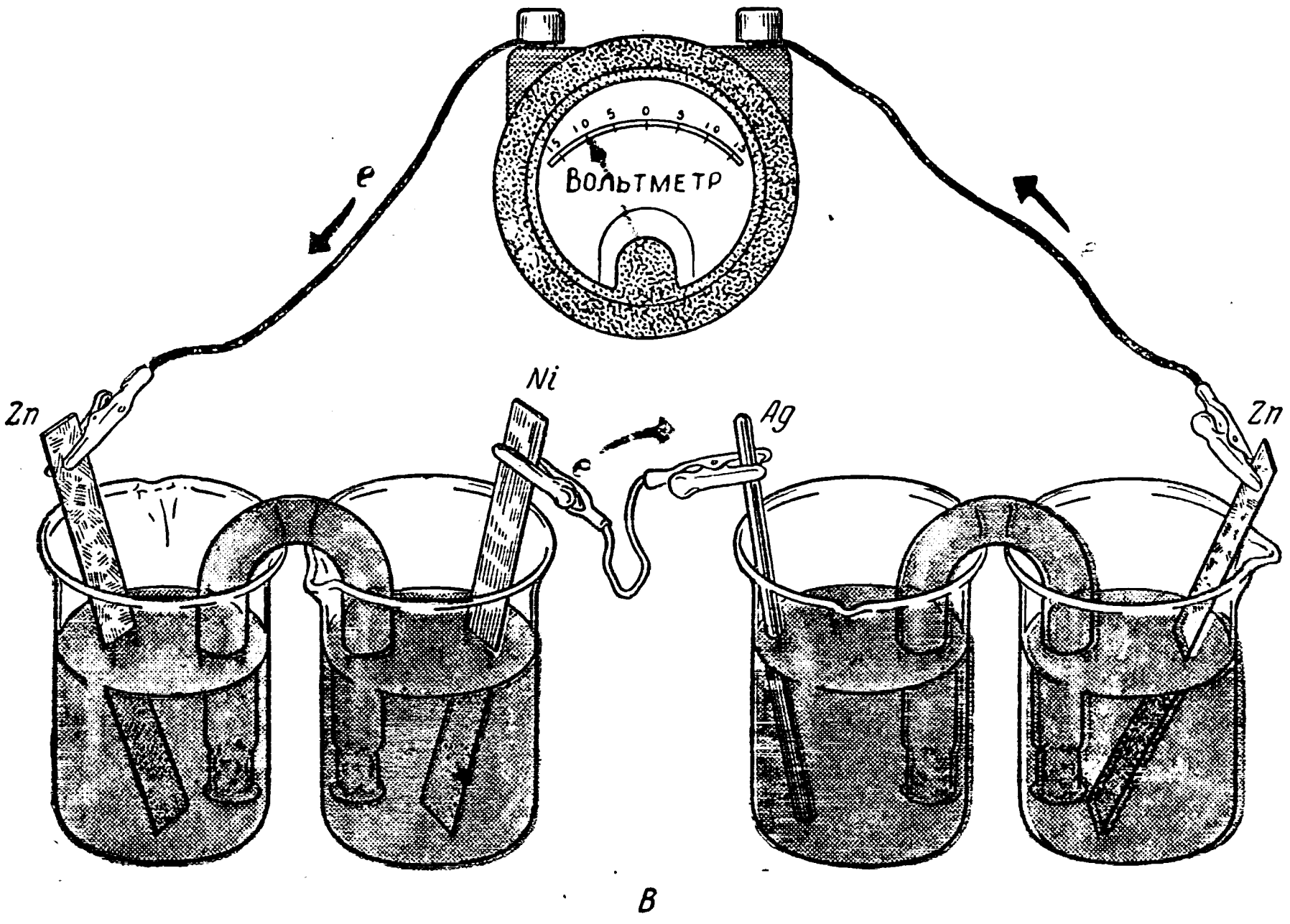
Согласно электрической схеме, в этом элементе электроны движутся против часовой стрелки, проходя через вольтметр.



А



Б



В

Рис. 12-6. Два электрохимических элемента подключены навстречу друг другу. В каком направлении будет течь электрический ток?

Наконец, на рис. 12-6, *В* показано, что оба элемента подключены навстречу друг другу. В каждом из элементов цинковый электрод способен растворяться, отдавая электроны во внешнюю цепь. Но электроны не могут двигаться в обоих направлениях. Какой же из этих элементов окажется «сильнее»? Опыты показывают, что поток электронов движется против часовой стрелки от цинкового электрода элемента $Zn—Ag^+$ к цинковому электроду элемента $Zn—Ni^{2+}$. Этого и следовало ожидать, так как элемент $Zn—Ag^+$ — более сильный (1,5 *в*) по сравнению с элементом $Zn—Ni^{2+}$ (0,5 *в*). Элемент $Zn—Ag^+$ продолжает действовать так, как будто в цепи нет второго элемента. Второй элемент вынужден действовать в направлении, обратном тому, в котором он работал бы самостоятельно. Преобладает та реакция, при которой возникает более высокий потенциал. *Реакция, связанная с бóльшим изменением потенциала, протекает с большей вероятностью.* Следовательно, возникающий потенциал характеризует способность к отдаче электронов.

Рассматривая два элемента, соединенные друг с другом, можно сделать еще один важный вывод. Напряжение, которое дает такой сдвоенный элемент, равно 1,0 *в* (рис. 12-6). Поскольку напряжение каждого элемента является мерой способности к отдаче электронов, зная напряжения двух отдельных элементов, можно вычислить общее напряжение (1,0 *в*). В данном случае необходимо произвести вычитание, так как элементы подключены навстречу друг другу:

$$E_{0,\text{сум}} = E_0\ (Zn—Ag^+) — E_0\ (Zn—Ni^{2+}) = 1{,}5—0{,}5 = 1{,}0\ в$$

Представляет интерес записать суммарную реакцию для этих двух элементов, когда они действуют, как показано на рис. 12-6:

Элемент $Zn—Ag^+$:

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (8),\ (29)$$

$$2Ag^+ + 2e \longrightarrow 2Ag\ (тв) \qquad (2),\ (30)$$

Элемент $Zn—Ni^{2+}$:

$$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn\ (тв) \qquad (8),\ (31)$$

$$Ni\ (тв) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e \qquad (32)$$

Суммарная реакция в обоих элементах:

$$(29) + (30) + (31) + (32)\cdot$$

$$Ni\ (тв) + 2Ag^+ \longrightarrow Ni^{2+} + 2Ag\ (тв) \qquad (33)$$

Но суммарная реакция — это реакция, протекающая в элементе $Ni—Ag^+$! Чему равно напряжение такого элемента? Измерения показывают, что это напряжение равно 1,0 *в*. Мы видим, что наш сдвоенный элемент (рис. 12-6) имеет напряжение, одинаковое с напряжением отдельного элемента $Ni—Ag^+$. Способность цинка к отдаче электронов по реакции (29) должна обусловливать разность потенциалов на элементе $Zn—Ag^+$. Эта же способность цинка к отдаче электронов должна обусловливать разность потенциалов на

элементе $Zn—Ni^{2+}$. Если же эти элементы подключить навстречу друг другу, то способность цинка к отдаче электронов уменьшается.

Это заставляет предположить, что напряжение данного элемента состоит как бы из двух частей, одна из которых определяется одной электродной реакцией, а вторая — другой электродной реакцией. Химики называют эти две части электродными потенциалами, подчеркивая этим связь между напряжением и потенциальной энергией. Электродные потенциалы обозначают символом E_0.

Таким образом, для элемента $Zn—Ag^+$ можно записать уравнение

$$E_{01} = E_0\,(Zn—Zn^{2+}) — E_0\,(Ag—Ag^+) = 1{,}5\ в \qquad (34)$$

а для элемента $Zn—Ni^{2+}$ — уравнение

$$E_{02} = E_0\,(Zn—Zn^{2+}) — E_0\,(Ni—Ni^{2+}) = 0{,}5\ в \qquad (35)$$

Если подключить эти элементы навстречу друг другу, то общее напряжение будет следующим:

$$E_{03} = E_{01} — E_{02} = [E_0\,(Zn—Zn^{2+}) — E_0\,(Ag—Ag^+)] —$$
$$— [E_0\,(Zn—Zn^{2+}) — E_0\,(Ni — Ni^{2+})] = E_0\,(Ni—Ni^{2+}) — E_0\,(Ag—Ag^+) = 1{,}0\ в \qquad (36)$$

Следовательно,

$$E_{03} = E_{01} — E_{02} = 1{,}5 — 0{,}5 = 1{,}0\ в$$

Мы видим, что:

а) величина $E_0(Zn—Zn^{2+})$ уменьшается в уравнении (36);

б) уравнение (36) представляет собой сумму электродных потенциалов реакций, протекающих в элементе $Ni—Ag^+$.

в) вычисленная разность между E_{01} и E_{02} точно равна 1,0 *в*, т. е. напряжению, или разности потенциалов, для элемента $Ni—Ag^+$.

Измерение электродных потенциалов. Измерим вклад каждой электродной реакции в напряжение, даваемое элементом. В *каждом* элементе протекают *две* электродные реакции, и напряжение на *каждом* элементе равно разности электродных потенциалов. Нельзя изолировать одну электродную реакцию для того, чтобы измерить ее E_0. Однако электродные потенциалы можно измерить по отношению к потенциалу определенной реакции, выбранной в качестве стандарта. Удобнее всего принять значение такого стандартного потенциала равным нулю. Принято считать, что потенциал электродной реакции

$$H_2\ (г) \longrightarrow 2H^+ + 2e$$
$$E_0 = 0{,}00\ldots\ в \qquad (21),\ (37)$$

Необходимо точно контролировать концентрацию при измерении E_0, так как напряжение электрохимического элемента зависит от концентра-

ции. Например, в лаборатории изучается элемент, в котором протекает реакция

$$Zn\ (тв) + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu\ (тв) \qquad (11),\ (38)$$

Было обнаружено, что показания вольтметра неодинаковы при различных концентрациях. Согласуются ли эти изменения с предсказаниями, сделанными на основании закона равновесия? При повышении концентрации ионов Cu^{2+} равновесие при реакции (38) смещается в сторону образования продуктов реакции (по принципу Ле Шателье). Это приводит к увеличению напряжения элемента с повышением концентрации сульфата меди в растворе, окружающем медный электрод. Соответственно понижение концентрации ионов Cu^{2+} будет препятствовать сдвигу равновесия в сторону образования продуктов реакции, что сопровождается уменьшением напряжения. Изменение напряжения показывает направление, в котором протекает реакция.

Что же происходит в любом элементе или батарее при их работе? Напряжение уменьшается до тех пор, пока в конечном счете не станет равным нулю. Тогда мы говорим, что элемент «сел». При этом достигается равновесие, и реакция, в результате которой выделяется энергия, протекает с такой же скоростью, как и обратная реакция. Мы снова видим, что напряжение служит мерой способности к осуществлению реакции. В состоянии равновесия прямая и обратная реакции равновероятны. Следовательно, напряжение элемента, электрохимические процессы в котором находятся в состоянии равновесия, равно нулю.

Поскольку изменение концентраций заметно влияет на напряжение элемента, величина напряжения еще ни о чем не говорит, пока не определены концентрации. В связи с этим было введено понятие «нормальные условия». Нормальные условия для газов соответствуют температуре 25° С и давлению 1 *атм*. Нормальными условиями для ионов считается концентрация в растворе, равная 1 *М*. Для чистых веществ нормальные условия определяет температура 25° С. Электродный потенциал, связанный с электродной реакцией между веществами при соответствующих нормальных условиях, называется E_0. Можно переписать уравнение (37) для E_0, указав величину стандартного потенциала:

$$H_2\ (г,\ 1\ атм) \longrightarrow 2H^+\ (водн,\ 1\ M) + 2e$$

$$E_0 = 0{,}00\ldots\ в \qquad (39)$$

Если теперь соединить нормальный полуэлемент $Zn—Zn^{2+}$ с нормальным водородным полуэлементом $H_2—2H^+$, то напряжение (потенциал), которое мы измеряем, будет соответствовать электродной реакции

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+}\ (водн,\ 1\ M) + 2e$$

$$E_0 = +\ 0{,}76\ в \qquad (40)$$

Аналогичным образом можно измерить потенциал нормального полуэлемента $Cu—Cu^{2+}$:

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+}\ (водн,\ 1\ M) + 2e$$

$$E_0 = -0{,}34\ в \qquad (41)$$

Химиками определено большое количество таких электродных потенциалов. Величина напряжения служит количественной мерой способности к отдаче электронов данной электродной реакции по сравнению с электродной реакцией $H_2—2H^+$. Если напряжение имеет знак +, это значит, что отдача электронов происходит легче, чем у водорода. Если же напряжение имеет знак —, это значит, что отдача электронов происходит труднее, чем в случае водорода.

Таблица электродных потенциалов. В табл. 12-11 приведены значения нормальных окислительных потенциалов для ряда электродных реакций. Более полная таблица приведена в приложении 3.

Таблица 12-11

Нормальные окислительные потенциалы E_0 электродных реакций

Электродная реакция: восстановленное состояние	→	окисленное состояние	E_0, в
Zn (тв)	→	$2e + Zn^{2+}$	+0,76
Co (тв)	→	$2e + Co^{2+}$	+0,28
Ni (тв)	→	$2e + Ni^{2+}$	+0,25
H_2 (г)	→	$2e + 2H^+$	0,000
Cu (тв)	→	$2e + Cu^{2+}$	—0,34
$2I^-$	→	$2e + I_2$ (тв)	—0,53
Ag (тв)	→	$e + Ag^+$	—0,80
$2Br^-$	→	$2e + Br_2$ (ж)	—1,06
$Mn^{2+} + 2H_2O$	→	$2e + MnO_2 + 4H^+$	—1,28
$2Cl^-$	→	$2e + Cl_2$ (г)	—1,36
$Mn^{2+} + 4H_2O$	→	$5e + MnO_4^- + 8H^+$	—1,52

Посмотрим, насколько результаты лабораторных опытов совпадают с данными таблицы. В табл. 12-I приведены качественные характеристики четырех электродных реакций. Пользуясь данными табл. 12-II, эти реакции можно охарактеризовать количественно:

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

$$E_0 = +0{,}76\ в \qquad (8),\ (42)$$

$$H_2\ (г) \longrightarrow 2H^+ + 2e$$
$$E_0 = 0{,}00\ в \qquad (21),\ (43)$$

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e$$
$$E_0 = -\ 0{,}34\ в \qquad (1),\ (44)$$

$$Ag\ (тв) \longrightarrow Ag^+ + e$$
$$E_0 = -\ 0{,}80\ в \qquad (16),\ (45)$$

Электродные реакции, приведенные в порядке уменьшения электродных потенциалов, располагаются в той же последовательности, как и в табл. 12-I.

УПРАЖНЕНИЕ 12-2

В упражнении 12-1 вы определили место электродной реакции $Ni—Ni^{2+}$ в табл. 12-I. Обоснуйте место, которое эта реакция занимает в таблице, на основании электродных потенциалов, взятых из табл. 12-II.

Другой путь доказательства важности табл. 12-II состоит в сравнении вычисленного потенциала с измеренным значением. Например, для элемента, основанного на реакции

$$Zn\ (тв) + Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Ni\ (тв) \qquad (27).\ (46)$$

найдено значение, приблизительно равное 0,5 *в*.

В этом электрохимическом элементе протекают две электродные реакции:

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$E_0 = +\ 0{,}76\ в \qquad (8),\ (47)$$

$$Ni\ (тв) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e$$
$$E_0 = +\ 0{,}25\ в \qquad (32),\ (48)$$

На основании значений E_0 можно сделать вывод, что при электродной реакции $Zn—Zn^{2+}$ отдача электронов происходит с большей легкостью. Следовательно, электроны будут передаваться никелю, в результате чего будет протекать электродная реакция (48), но в обратном направлении. Суммарная реакция получается *при вычитании* электродной реакции (48) из реакции (47):

	$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$	$E_{01} = +\ 0{,}76\ в$	(47), (49)
—	$Ni\ (тв) \longrightarrow Ni^{2+} + 2e$	$E_{02} = +\ 0{,}25\ в$	(48), (50)
Суммарная реакция	$Zn\ (тв) + Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Ni\ (тв)$	$E_0 = E_{01} - E_{02} = +\ 0{,}51\ в$	(51)

Из данных табл. 12-II следует, что в элементе будут происходить растворение металлического цинка и выделение металлического никеля и что

напряжение элемента будет равно 0,51 *в*. Это действительно наблюдается в таком элементе. Поскольку предсказание оказалось удачным, воспользуемся таблицей еще раз. Другой элемент, который мы изучали, основан на реакции

$$Zn\ (тв) + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag\ (тв) \qquad (28),\ (52)$$

Этот электрохимический процесс можно представить двумя электродными реакциями:

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$E_0 = +\ 0{,}76\ в \qquad (8),\ (53)$$
$$Ag\ (тв) \longrightarrow Ag^+ + e$$
$$E_0 = -\ 0{,}80\ в \qquad (16),\ (54)$$

При сравнении электродных потенциалов мы видим, что электродная реакция $Zn—Zn^{2+}$ имеет бóльшую склонность к отдаче электронов. Электроны будут передаваться от цинка к ионам серебра, в результате чего будет протекать реакция (54), но в обратном направлении. Поэтому суммарная реакция получается вычитанием уравнения (54) из уравнения (53). Однако вычитать надо удвоенную реакцию (54), так как необходимым условием является соблюдение равенства зарядов:

	$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$	$E_{01} = +\ 0{,}76\ в$	(53), (55)
	$2Ag\ (тв) \longrightarrow 2Ag^+ + 2e$	$E_{02} = -\ 0{,}80\ в$	(54), (56)
Суммарная реакция	$Zn\ (тв) + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag\ (тв)$	$E_0 = E_{01} - E_{02} = 1{,}56\ в$	(28), (57)

Результаты наших вычислений вновь совпадают с экспериментальными данными. В действующем элементе происходит растворение цинка и выделение металлического серебра. Напряжение такого элемента действительно составляет примерно 1,5 *в*. Кроме того, опыты показывают, что 1 моль цинка взаимодействует с 2 молями ионов серебра, что необходимо для уравнивания зарядов.

Следует отметить, что мы *не удваиваем* значение E_{02} для уравнения (54) при получении уравнения (57). Потенциал электродной реакции не зависит от того, сколько молей веществ вступает в реакцию. Так,

$$Ag\ (тв) \longrightarrow Ag^+ + e$$
$$E_{02} = -\ 0{,}80\ в \qquad (16),\ (58)$$
$$2Ag\ (тв) \longrightarrow 2Ag^+ + 2e$$
$$E_{02} = -\ 0{,}80\ в \qquad (16),\ (59)$$

Интересно знать, что произойдет, если в каком-либо из этих элементов будет происходить обратная реакция. Предположим, что мы создали эле-

мент, основанный на окислении никеля и восстановлении цинка:

$$\begin{array}{lll} \text{Ni (тв)} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e & E_{01} = +0{,}25\ в & (32),\ (60) \\ \text{Zn (тв)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e & E_{02} = +0{,}76\ в & (8),\ (61) \\ \hline \text{Ni (тв)} + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Zn (тв)} & E_0 = E_{01} - E_{02} = -0{,}51\ в & (62) \end{array}$$

Суммарная реакция

Наше предположение о возможности обратной реакции привело в конечном счете к ранее полученному результату — реакции (51), напряжение для которой равно по величине и противоположно по знаку. Физический смысл отрицательного напряжения (—0,51 *в*) состоит в том, что равновесие при реакции смещено в сторону *исходных веществ, а не продуктов реакции*. Мы пришли к такому же выводу, как и раньше (поскольку напряжение имеет отрицательный знак, появляется тенденция к протеканию реакции в обратном направлении): в действующем элементе происходит растворение металлического цинка и выделение металлического никеля. Реакция будет идти в противоположном направлении (растворение никеля и осаждение цинка) только в том случае, если элемент присоединен к другому элементу, имеющему напряжение выше 0,51 *в* (как это показано на рис. 12-6).

12-2.2. Предсказание направления реакций на основании табл. 12-II

Теория, развитая нами для реакций, протекающих в электрохимических элементах, применима также к реакциям, протекающим в химическом стакане. Поэтому *электродные потенциалы используются для установления возможности самопроизвольного протекания химических реакций.*

Установить, будет ли окисляться цинк в растворе сульфата никеля, можно по значениям E_0. Электродный потенциал $Zn—Zn^{2+}$ равен 0,76 *в*. Он больше электродного потенциала $Ni—Ni^{2+}$ (который равен 0,25 *в*). Поскольку разность потенциалов (0,51 *в*) положительна, ясно, что цинк легче отдает электроны, чем никель. Следовательно, цинк может отдавать электроны ионам никеля Ni^{2+}. На основании этих данных можно предсказать, что цинк будет реагировать с ионами Ni^{2+}, при этом цинк будет окисляться, а никель — восстанавливаться.

Пример. Медь и серебро. Допустим, необходимо установить, будет ли окисляться серебряный стержень, помещенный в раствор сульфата меди $CuSO_4$. Электродный потенциал $Ag—Ag^+$ равен —0,80 *в*, а электродный потенциал $Cu—Cu^{2+}$ равен —0,34 *в*. В этом случае разность потенциалов отрицательна и равна —0,46 *в*. Значит, серебро менее склонно к отдаче электронов, чем медь. Реакция *не может идти* самопроизвольно. Следовательно, серебро не будет заметно окисляться в растворе сульфата меди.

УПРАЖНЕНИЕ 12-3

По значениям E_0 из табл. 12-II определите, будет ли металлический кобальт растворяться в 1 *M* растворе кислоты H^+. Будет ли металлический кобальт растворяться в 1 *M* растворе сульфата цинка (при реакции с Zn^{2+})?

Общие замечания об использовании значений E_0 для предсказания направления реакций. Сделаем несколько общих замечаний об использовании значений электродных потенциалов, приведенных в табл. 12-II. Вещество, расположенное в таблице слева, при реакции отдает электроны. Вещество, расположенное в таблице справа, при реакции принимает электроны. Можно сделать следующие выводы:

1. Для того чтобы происходила реакция окисления — восстановления, в ней должны участвовать вещество из левой части и вещество из правой части табл. 12-II.

2. Вещество, находящееся в левой части таблицы, проявляет склонность самопроизвольно реагировать с любым веществом из правой части таблицы, расположенным ниже.

Применяя эти правила, можно предсказать, что металлическая медь будет окисляться до ионов меди Cu^{2+} бромом Br_2 (ж) или двуокисью марганца MnO_2 (тв), но не ионами Ni^{2+} или Zn^{2+}. Разумеется, металлические цинк и ртуть не могут окислять медь, так как не могут присоединять электроны, т. е. восстанавливаться (что видно из табл. 12-II).

УПРАЖНЕНИЕ 12-4

Пользуясь табл. 12-II, определите, какие из следующих веществ способны окислять ионы брома Br^-: Cl_2 (г), H^+, Ni^{2+}, MnO_4^-.

УПРАЖНЕНИЕ 12-5

Пользуясь табл. 12-II, определите, какие из следующих веществ способны восстанавливать бром Br_2 (ж): Cl^-, H_2 (г), Ni (тв), Mn^{2+}.

Влияние концентрации на направление реакций. До сих пор для выяснения направления реакции мы пользовались значениями E_0, соответствующими нормальным условиям. Однако часто необходимо проводить реакцию в условиях, которые отличаются от нормальных. В таком случае наше предсказание о направлении реакции должно быть приведено в соответствие с принципом Ле Шателье.

Например, путем сравнения значений E_0 мы предсказываем, что цинк должен растворяться в растворе сульфата никеля. Значения E_0 показывают, что металлический цинк будет растворяться, если ионы цинка и никеля присутствуют в растворе в концентрации 1 *M*:

$$Zn\ (тв) + Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Ni\ (тв) \qquad (27), (63)$$

В нашем случае, однако, ионов цинка вообще нет. Как это изменит наше предсказание? Согласно принципу Ле Шателье, удаление ионов Zn^{2+} способствует сдвигу равновесия в сторону образования продуктов реакции. Следовательно, при удалении ионов Zn^{2+} *увеличивается* возможность протекания реакции (63). Наше предсказание о направлении реакции пока еще правильно.

Но это не всегда так. Рассмотрим вопрос, будет ли серебро растворяться в 1 *M* кислоте H^+. Согласно табл. 12-II,

	$2Ag\ (тв) \longrightarrow 2Ag^+\ (1M) + 2e$	$E_0 = -0{,}80\ в$
	$2H^+\ (1M) + 2e \longrightarrow H_2\ (г)$	$E_0 = 0{,}00\ в$
Суммарная реакция	$2Ag\ (тв) + 2H^+\ (1M) \longrightarrow 2Ag^+\ (1M) + H_2\ (г)$	$E_0 = -0{,}80\ в$

Отрицательное значение E_0 показывает, что состояние равновесия при этой реакции должно быть сдвинуто в сторону исходных веществ. При нормальных условиях реакция не будет протекать самопроизвольно. Однако, если мы поместим Ag (тв) в 1 *M* кислоту H^+, то концентрация Ag^+ будет равна не 1 *M*, а нулю. Согласно принципу Ле Шателье, в таком случае равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции, но это противоречит нашему предсказанию о том, что реакция не будет протекать самопроизвольно. Некоторое количество серебра переходит в раствор, хотя и очень небольшое, поскольку металлическое серебро отдает электроны значительно труднее, чем водород H_2. Количество растворенного серебра настолько мало, что его нельзя даже осадить в виде хлористого серебра, несмотря на то что эта соль имеет очень малую растворимость.

Тот факт, что серебро растворяется, образуя при этом ионы Ag^+, можно подтвердить экспериментально, добавив к раствору небольшое количество иодистого калия KI. Иодистое серебро имеет еще меньшую растворимость, чем хлористое серебро. Как показывают опыты, растворяется такое количество серебра, которого достаточно для образования видимого осадка AgI, но не AgCl. Это значит, что концентрация ионов серебра в растворе ниже 10^{-10}, но выше 10^{-17} *M*. Поскольку любая из этих концентраций очень мала, мы можем считать наше предположение о том, что при нормальных условиях металлическое серебро не растворяется *в заметной степени* в 1 *M* HCl, правильным и в этом случае.

В общем, изменится ли направление реакции при переходе от нормальных условий к каким-либо другим условиям, зависит от величины E_0. Если E_0 суммарной реакции не превышает 0,1—0,2 *в* (независимо от знака), то при отклонении от нормальных условий предположения о направлении реакции, сделанные без учета этих отклонений, могут не оправдаться.

12-2.3. Достоверность предсказаний

Существует еще одно ограничение, которое следует учитывать при установлении направления реакции на основании значений E_0. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим следующие три реакции:

$$Cu\ (тв) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_2\ (г)$$

$$E_0 = -0{,}34\ в \qquad (65)$$

$$Fe\ (тв) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2\ (г)$$

$$E_0 = +0{,}44\ в \qquad (66)$$

$$3Fe\ (тв) + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Fe^{2+} + 2NO\ (г) + 4H_2O$$

$$E_0 = +1{,}40\ в \qquad (67)$$

Все три значения E_0 легко вычислить по электродным потенциалам. Тогда можно будет с уверенностью предсказать, будет ли происходить в заметной степени реакция (65), если металлическую медь поместить в разбавленную кислоту. Отрицательное значение E_0 (—0,34 *в*) указывает на то, что равновесие сильно сдвинуто в сторону исходных веществ, а не продуктов реакции.

Далее можно будет предсказать, что реакции (66) и (67) *должны* протекать. Положительные значения E_0 (+0,44 и +1,40 *в*) показывают, что при этих реакциях равновесие сильно сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. Опыты снова подтверждают наши предположения. Если кусок железа поместить в разбавленную кислоту, то выделяются пузырьки водорода. Реакция (66) действительно происходит. При погружении куска железа в 1 *М* азотную кислоту могут появиться пузырьки водорода, но газ — окись азота NO — не выделяется. Реакция (67) между железом и нитрат-ионами, в результате которой образуется NO, идет очень медленно. Но этого нельзя предсказать по значениям E_0.

Итак, предсказания о направлении реакции при равновесии, сделанные на основании значений E_0, не исключают необходимость экспериментальной проверки. По значениям E_0 мы не можем судить и о скорости реакции. Для этого необходимо проводить опыты. Однако значения E_0 вполне определенно и надежно характеризуют состояние равновесия, устраняя тем самым необходимость проведения многочисленных опытов. Зная состояние равновесия, можно не пытаться проводить целый ряд реакций, которые заведомо обречены на неудачу.

12-2.4. E_0 и факторы, определяющие равновесие

Мы видим, что по значениям E_0 можно заранее определить состояние равновесия. В главе 9 и в последующих главах равновесие рассматривалось как выравнивание двух противоположных тенденций — к достиже-

нию состояния с минимальной энергией и к максимальной неупорядоченности. Какая связь существует между значениями E_0 и этими тенденциями?

Рассмотрим две реакции, значения E_0 которых показывают, что равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции. Одна из этих реакций — экзотермическая (протекает с выделением тепла), а другая — эндотермическая (протекает с поглощением тепла). В ходе экзотермической реакции при смешении реагирующих веществ равновесие достигается в соответствии с тенденцией к минимальной энергии. Теперь рассмотрим эндотермическую реакцию, E_0 которой указывает на то, что равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции. Когда эти реагирующие вещества смешиваются, реакция достигает равновесия *вопреки* тенденции к минимальной энергии (поскольку тепло поглощается). Эта реакция осуществляется в соответствии с тенденцией к максимальной неупорядоченности.

В заключение можно отметить, что значение E_0 является количественной мерой различия между тенденцией к минимальной энергии и тенденцией к максимальной неупорядоченности при нормальных условиях.

12-2.5. Степени окисления атомов в сложных ионах и молекулах

Реакция между ионами трехвалентного железа Fe^{3+} и ионами одновалентной меди Cu^{+}, приводящая к образованию ионов двухвалентного железа Fe^{2+} и ионов двухвалентной меди Cu^{2+}, несомненно, является реакцией окисления — восстановления:

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+} \qquad (68)$$

Эту реакцию легко представить двумя отдельными реакциями, указывая перенос электронов:

Окисление (отдача электронов)

$$Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + e \qquad (69)$$

Восстановление (приобретение электронов)

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+} \qquad (70)$$

В присутствии ионов Cu^{+} ионы Fe^{3+} восстанавливаются. В таких случаях говорят, что в этой реакции ионы Cu^{+} действуют как *восстановитель*. В то же время ионы Cu^{+} в присутствии ионов Fe^{3+} окисляются. Поэтому ионы Fe^{3+} называют *окислителем*.

Рассмотрим другую реакцию, в которой участвуют ионы железа Fe^{3+} и бисульфит-ионы HSO_3^-:

$$H_2O + HSO_3^- + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + HSO_4^- + 2H^+ \qquad (71)$$

По аналогии с реакцией (70) можно записать, что происходит с ионами железа:

$$2Fe^{3+} + 2e \longrightarrow 2Fe^{2+} \qquad (72)$$

Поскольку в реакции (72) два электрона приобретаются двумя ионами Fe^{3+}, остальные компоненты, участвующие в реакции (71), должны отдавать два электрона. Вычитая уравнение реакции (72) из (71), получаем

$$H_2O + HSO_3^- - 2e \longrightarrow HSO_4^- + 2H^+$$

или

$$H_2O + HSO_3^- \longrightarrow HSO_4^- + 2H^+ + 2e \qquad (73)$$

Комбинация H_2O и HSO_3^- действует как восстановитель по отношению к ионам Fe^{3+}. Поскольку водные растворы Fe^{3+} вполне устойчивы, можно считать, что восстановителем фактически являются ионы HSO_3^-.

Реакция (73) отличается от рассмотренных ранее других реакций. На этот раз ситуация не такая простая, как при окислении или восстановлении одного атома за счет отдачи или приобретения электронов. Здесь сложные ионы HSO_3^- передают ионам Fe^{3+} электроны в результате весьма запутанного процесса, при котором атом кислорода переходит из H_2O к HSO_3^- и образуются HSO_4^- и два иона водорода H^+. Мы не можем отнести потерю двух электронов к какому-либо одному атому. В этом случае более удобно просто вести учет электронов, чтобы не «потерять» ни одного из них, определяя таким образом степени окисления.

Поскольку мы не знаем, какому атому в ионе HSO_3^- принадлежали два электрона, мы *принимаем*, что атом водорода имеет заряд 1+, а каждый из трех атомов кислорода — заряд 2 — и что на долю атома серы приходятся все остальные электроны сложного иона. Разумеется, сумма всех зарядов в HSO_3^- должна быть равна 1—. Поскольку в ионе HSO_3^- три атома кислорода, суммирование проводится следующим образом:

$$\begin{pmatrix}\text{Заряд атома}\\ \text{водорода}\end{pmatrix} + 3\begin{pmatrix}\text{Заряд атома}\\ \text{кислорода}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Заряд атома}\\ \text{серы}\end{pmatrix} = \text{Заряд иона}$$

$$(1+) \qquad + 3 \quad (2-) \qquad + \begin{pmatrix}\text{Заряд атома}\\ \text{серы}\end{pmatrix} = (1-)$$

Принято Принято

$$\begin{pmatrix}\text{Заряд атома}\\ \text{серы}\end{pmatrix} = (4+)$$

Этот заряд называется *степенью окисления* атома серы:

$$\text{Степень окисления серы в } HSO_3^- = 4+ \qquad (74)$$

Проделаем то же самое для иона HSO_4^-. Снова принимаем, что атом водорода имеет заряд 1+, а каждый из четырех атомов кислорода — заряд 2—. Путем суммирования находим, что заряд атома серы равен 6+.

$$\text{Степень окисления серы в } HSO_4^- = 6+ \qquad (75)$$

Теперь отдачу двух электронов в результате превращения HSO_3^- в HSO_4^- [реакция (73)] можно отнести за счет изменения степени окисления атома серы от 4+ до 6+.

Использование понятия о степенях окисления очень удобно, но не следует забывать, что степени окисления 4+, 6+ и т. д. *реально не существуют*. Однако в пользе этого формального понятия мы можем убедиться, если рассмотрим реакцию, связанную с окислением иона HSO_3^-.

Сера образует два окисла — двуокись SO_2 (при нормальных условиях газ) и трехокись SO_3 (жидкость, кипящая при 44,8° С). При определенных условиях SO_2 реагирует с кислородом с образованием SO_3:

$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) \longrightarrow 2SO_3\ (г) \qquad (76)$$

Является ли эта реакция окислительно-восстановительной? В историческом аспекте, безусловно, да, так как раньше термин «окисление» применяли специально к реакциям с участием кислорода. Однако наши знания о реакциях окисления — восстановления с точки зрения переноса электронов здесь неприменимы. Какие в реакции (76) имеются признаки приобретения или отдачи электронов? В таком сомнительном случае мы получим ответ, если будем знать степени окисления. Принимая те же допущения, что и при рассмотрении реакции HSO_3^-—HSO_4^-, мы можем вычислить степени окисления серы в молекулах SO_2 и SO_3.

В SO_2:

$$2\left(\begin{matrix}\text{Заряд атома}\\ \text{кислорода}\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\text{Заряд атома}\\ \text{серы}\end{matrix}\right) = \text{Заряд молекулы}$$

$$2\ \begin{matrix}(2-)\\ \text{Принят}\end{matrix} + \left(\begin{matrix}\text{Степень окис-}\\ \text{ления атома}\\ \text{серы}\end{matrix}\right) = (0)$$

$$\text{Заряд атома серы в } SO_2 = 4+ \qquad (77)$$

В SO_3:

$$3\left(\begin{matrix}\text{Заряд атома}\\ \text{кислорода}\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\text{Заряд атома}\\ \text{серы}\end{matrix}\right) = \text{Заряд молекулы}$$

$$3\quad (2-) + \left(\begin{matrix}\text{Степень}\\ \text{окисления}\\ \text{атома}\end{matrix}\right) = (0)$$

$$\text{Заряд атома серы в } SO_3 = 6+ \qquad (78)$$

Таким образом, при реакции (76) происходит изменение степени окисления серы от 4+ до 6+, как и при реакции HSO_3^-—HSO_4^-. На основании представления о степени окисления превращение SO_2 в SO_3 можно связать с окислением HSO_3^- в HSO_4^-. Обе реакции являются примерами окисления.

Реакции окисления — восстановления, протекающие в водных растворах, удобно описывать в виде отдельных реакций, сопровождающих-

ся переносом электронов. В более общем случае (газообразное состояние, другие растворители и т. д.) реакции окисления — восстановления удобнее описывать с помощью степеней окисления, принимая для атома водорода, связанного с другим атомом, заряд 1+, а для кислорода, связанного с другим атомом, заряд 2—. Следовательно, **реакция окисления — восстановления** — это реакция, при которой происходит изменение степеней окисления атомов.

УПРАЖНЕНИЕ 12-6

Реакции растворения SO_2 и SO_3 в воде не являются окислительно-восстановительными:

$$SO_2\ (г) + H_2O \longrightarrow HSO_3^- + H^+ \qquad (79)$$

$$SO_3\ (г) + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + H^+ \qquad (80)$$

Покажите, что в результате этих реакций степени окисления атомов не изменяются.

УПРАЖНЕНИЕ 12-7

В реакции (76) степень окисления атомов серы изменяется от 4+ до 6+. В соответствии с этим при окислении каждого атома серы происходит отдача двух электронов. Покажите, что эти электроны приобретаются атомом кислорода, принимая, что степень окисления кислорда O_2 равна 0.

12-3. УРАВНИВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Правильно записанная реакция является выражением закона сохранения. В результате химических реакций атомы не разрушаются и не образуются. Следовательно, в исходных веществах и в продуктах реакции должно быть одинаковое число одних и тех же атомов. В результате химических реакций также не происходит ни уничтожения, ни образования электрических зарядов. Следовательно, сумма зарядов исходных веществ должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции. Правильную запись уравнения химической реакции с учетом этих законов сохранения называют *уравниванием* химической реакции.

Уравнения реакций окисления — восстановления необходимо уравнивать, если должны быть сделаны точные предсказания. Существует несколько путей достижения искомой цели. Мы познакомимся с двумя: первый связан с использованием полуреакций, второй основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах.

12-3.1. Использование полуреакций для правильной записи уравнений реакций окисления — восстановления

Допустим, мы хотим записать уравнение реакции, которая происходит при внесении металлического лития в 1 *М* HCl. В первую очередь надо решить, какие вещества образуются в результате реакции. Это можно определить только экспериментально. Часто вы уже будете знать, каков должен быть результат опытов. Иногда вы не знаете, какие продукты реакции образуются, но это легко определить по справочнику. В некоторых случаях приходится проводить опыты или предположить возможный состав продуктов реакции.

Согласно наблюдаемым фактам, металлический литий самопроизвольно растворяется в 1 *М* HCl, при этом из раствора выделяются пузырьки газа. В приложении 3 находим две полуреакции (следует отметить, что обе полуреакции уже уравнены как по числу атомов, так и по зарядам):

$$Li\ (тв) \longrightarrow Li^+ + e \qquad (81)$$

$$H_2\ (г) \longrightarrow 2H^+ + 2e \qquad (21),\ (82)$$

В обеих этих полуреакциях происходит отдача электронов. Но мы знаем, что, поскольку одно из уравнений должно быть обратным, будет происходить и присоединение электронов. Опыты показывают, что вторая полуреакция является обратной, так как из раствора выделяется газообразный водород. Первое уравнение реакции записано правильно. Металлический литий растворяется и превращается при этом в ионы. Таким образом,

$$Li\ (тв) \longrightarrow Li^+ + e \qquad (81),\ (83)$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\ (г) \qquad (9),\ (84)$$

Эти уравнения реакций теперь точно выражают наблюдаемые факты — их остается правильно объединить. Прежде всего необходимо уравнять числа отданных и приобретенных электронов. При проверке мы находим, что для уравнивания нужно удвоить первое уравнение реакции:

$$2Li\ (тв) \longrightarrow 2Li^+ + 2e \qquad (81),\ (85)$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\ (г) \qquad (9),\ (86)$$

Теперь складываем оба уравнения и получаем суммарную реакцию:

$$2H^+ + 2Li\ (тв) \longrightarrow 2Li^+ + H_2\ (г) \qquad (87)$$

Следует отметить, что переходящие от атома к атому электроны не фигурируют в конечной записи Мы это сделали потому, что, как известно, в результате суммарной реакции электроны не расходуются и не образуются.

В заключение проверим сохранение заряда:

$$2H^+ + 2Li\ (тв) \longrightarrow 2Li^+ + H_2\ (г)$$

$$\frac{2+ \quad +0 \qquad 2+ \quad +0}{2+ \qquad\qquad = 2+}$$

Рассмотрим более сложный пример. Допустим, нам надо записать уравнение реакции, которая происходит при пропускании сероводорода H_2S в подкисленный раствор перманганата калия $KMnO_4$. Мы замечаем, что характерная малиновая окраска раствора, обусловленная присутствием ионов MnO_4^-, постепенно исчезает и раствор мутнеет (образуется элементарная сера). В приложении 3 находим две полуреакции:

$$H_2S\ (г) \longrightarrow S\ (тв) + 2H^+ + 2e \tag{88}$$

$$Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e \tag{89}$$

Поскольку мы знаем, что при реакции образуется сера, уравнение (88) мы оставляем в записанном виде. Однако малиновая окраска MnO_4^- переходит в почти бесцветную окраску Mn^{2+}, поэтому мы должны переписать уравнение (89) для обратной реакции:

$$H_2S\ (г) \longrightarrow S\ (тв) + 2H^+ + 2e \tag{88), (90}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \tag{91}$$

Следующим шагом является уравнивание электронов, но на этот раз это сделать несколько труднее. Умножив уравнение (90) на 5, а уравнение (91) на 2, мы уравняем число электронов — в каждом случае будет по 10 электронов:

$$5H_2S\ (г) \longrightarrow 5S\ (тв) + 10H^+ + 10e \tag{92}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \tag{93}$$

$$5H_2S\ (г) + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5S\ (тв) + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O \tag{94}$$

Электроны в суммарном уравнении реакции не фигурируют. Атомы и заряды уравнены, но остается сократить ионы H^+, поскольку они имеются и в левой, и в правой частях уравнения. Окончательно уравнение реакции имеет следующий вид:

$$5H_2S\ (г) + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5S\ (тв) + 2Mn^{2+} + 8H_2O \tag{95}$$

Проверим равенство зарядов:

$$5H_2S\ (г) + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5S\ (тв) + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$5\ (0) + 2\ (1-) + 6\ (1+) \qquad 5\ (0) + 2\ (2+) + 8\ (0)$$

$$\frac{2- \quad +6+ \qquad\qquad 4+}{4+ = 4+}$$

12-3.2. Уравнивание полуреакций

При добавлении раствора хлората калия $KClO_3$ к соляной кислоте HCl происходит выделение хлора. В приложении 3 можно найти уравнение полуреакции $2Cl^- = Cl_2$ (г)$+2e$, но там нет уравнения, включающего ион ClO_3^-. Можно предположить, что ион ClO_3^- присоединяет электроны и превращается в хлор. Запишем предполагаемую полуреакцию, уравнивая только атомы хлора и указывая, что число электронов неизвестно:

$$ClO_3^- + xe \longrightarrow {}^1/_2\,Cl_2\ (г) \qquad (96)$$

Опыты показывают, что в кислом растворе кислород, входящий в состав таких окислителей, как MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$, в конечном счете переходит в воду и что при этом расходуются ионы H^+. Поэтому введем в уравнение (96) в качестве исходного вещества $6H^+$, а в качестве продукта реакции $3H_2O$:

$$ClO_3^- + 6H^+ + xe \longrightarrow {}^1/_2\,Cl_2\,(г) + 3H_2O \qquad (97)$$

Наконец, мы должны учесть, что заряд при реакции сохраняется. Поскольку продукты реакции представляют собой нейтральные молекулы, x должен быть равен 5, чтобы выполнялось условие сохранения заряда:

$$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \longrightarrow {}^1/_2\,Cl_2\,(г) + 3H_2O \qquad (98)$$

Теперь можно перейти к составлению уравнения реакции между хлоратом калия и соляной кислотой. Переписав полуреакции таким образом, чтобы в них принимали участие по $5e$ и сложив их, мы получим следующее:

$$5Cl^- \longrightarrow {}^5/_2\,Cl_2 + 5e \qquad (99)$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \longrightarrow {}^1/_2\,Cl_2\,(г) + 3H_2O \qquad (100)$$

$$5Cl^- + ClO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Cl_2\,(г) + 3H_2O \qquad (101)$$

Итак, мы снова убедились, что атомы и заряд сохраняются.

12-3.3. Составление уравнений химических реакций с использованием степеней окисления

Мы уже условились считать степени окисления средством выражения формального заряда, который имеет атом в молекуле. Согласно такой схеме, реакция окисления — восстановления сводится к изменению степеней окисления различных атомов. В соответствии с условием сохранения заряда между изменениями степеней окисления должно существовать соответствие. Поэтому с их помощью также можно уравнивать коэффициенты в полуреакциях.

Вычисление степеней окисления. В данном случае мы ограничимся рассмотрением молекул, в состав которых, помимо элемента, для которого необходимо определить степень окисления, входят водород и кислород или один из них. При этом мы пользуемся следующими правилами:

1. Степень окисления одноатомного иона равна его заряду.
2. Степень окисления любого вещества в элементарном состоянии равна нулю.
3. Степень окисления водорода принимают равной 1+ (за исключением молекулы H_2, т. е. водорода в элементарном состоянии).
4. Степень окисления кислорода принимают равной 2— (за исключением O_2, O_3 и перекисей).
5. Степени окисления остальных атомов подбирают так, чтобы сумма их была равна заряду сложного иона.
6. Реакции протекают таким образом, что суммарное изменение степеней окисления равно нулю. (Это последнее правило является следствием условия сохранения заряда.)

С веществами, составляющими исключение из этих правил, мы познакомимся позднее.

УПРАЖНЕНИЕ 12-8

Покажите, что степень окисления азота в NO_3^- и N_2O_5 равна 5+.

Как записать уравнение реакции, основываясь на степенях окисления. Как и раньше, составление уравнения начинаем с выяснения того, какие вещества должны образоваться в результате реакции. Снова ответ на этот вопрос дают опыты. Рассмотрим реакцию, уравнение которой мы уже составляли на основании полуреакций, пользуясь приложением 3. Для этой реакции конечные продукты уже известны.

Мы нашли, что сероводород H_2S реагирует с ионами MnO_4^-, образуя элементарную серу и ионы Mn^{2+} (второй пример в разделе 12-3.1):

$$MnO_4^- + H_2S\,(г) \longrightarrow S\,(тв) + Mn^{2+} \qquad (102)$$

Прежде всего мы указываем степени окисления для каждого элемента, пользуясь правилами 1—5. Мы находим

	MnO_4^-	+ $H_2S\,(г)$	⟶	$S\,(тв)$	+	Mn^{2+}
Степень окисления	7+	2—		0		2+

и изменения степеней окисления

$$\text{Для марганца}\quad 7+ \xrightarrow{5-} 2+$$

$$\text{Для серы}\quad 2- \xrightarrow{2+} 0$$

Мы видим, что степень окисления марганца уменьшается на 5 единиц, а для серы увеличивается на 2 единицы. Если принять, что увеличение степени окисления серы равно уменьшению степени окисления марганца, то пять атомов серы должны реагировать с двумя атомами марганца:

$$2MnO_4^- + 5H_2S\,(г) \longrightarrow 5S\,(тв) + 2Mn^{2+} \qquad (103)$$
(Не уравнено)

$$2\,(7+) \xrightarrow{2\,(5-) = 10-} 2\,(2+)$$
$$5\,(2-) \xrightarrow{5\,(2+) = 10+} 5\,(0)$$

Теперь примем во внимание необходимость сохранения атомов кислорода. В левой части уравнения (103) восемь атомов кислорода, поэтому к правой части уравнения мы добавляем восемь молекул воды. (Реакция протекает в водном растворе, поэтому это вполне возможно.)

$$2MnO_4^- + 5H_2S\,(г) \longrightarrow 5S\,(тв) + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (104)$$
(Не уравнено)

Далее следует обеспечить сохранение числа атомов водорода. В левой части уравнения (104) десять атомов водорода, а в правой — шестнадцать (в $8H_2O$). Если реакция протекает в водных растворах (в нейтральном или кислом), то эти недостающие в левой части уравнения шесть атомов водорода восполняются ионами H^+:

$$2MnO_4 + 5H_2S\,(г) + 6H^+ \longrightarrow 5S\,(тв) + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (95),\ (105)$$

Теперь уравнение сбалансировано, но имеющийся опыт подсказывает, что *во всех случаях* нужно проверить равенство зарядов:

$$2\,(1-) + 5\,(0) + 6\,(1+) \qquad 5\,(0) + 2\,(2+) + 8\,(0)$$
$$2- \qquad\qquad 6+ \qquad\qquad 4+$$
$$4+ = 4+$$

Разумеется, составление уравнения химической реакции с помощью метода, основанного на уравнивании степеней окисления, приводит к тому же результату, что и метод уравнивания полуреакций.

12-4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

До сих пор в этой главе мы имели дело с реакциями, протекающими самопроизвольно. Но те же самые рассуждения применимы к реакциям, которые происходят при создании для этого необходимых условий путем подвода энергии от внешнего источника электрического тока. Подобный процесс называется электролизом, или разложением при прохождении электрического тока.

Мы уже встречались с электролизом всякий раз, когда измеряли электропроводность растворов электролитов. Чтобы убедиться в этом, рас-

смотрим процесс, который происходит при прохождении тока через водный раствор иодистого водорода HI.

Характерным свойством ионных растворов, так же как и металлов, является их способность проводить электрический ток, однако механизм переноса зарядов для растворов другой. Электрический заряд движется по металлической проволоке вследствие переноса электронов. Перенос электронов через проводник не сопровождается химическими превращениями в металле. В противоположность этому перенос электрического заряда через водный раствор электролита вызывает значительные химические изменения.

Справа на рис. 12-7 иллюстрировано поведение водного раствора HI при пропускании через него тока. Два угольных электрода соединены проводами с полюсами сухого элемента на 2 *в*. Электроны из элемента идут к левому электроду и «попадают» в раствор. Точно такое же число электронов «уходит» из раствора через правый электрод и возвращается в элемент. Ионы водорода H^+ способны присоединять электроны на левом электроде, где они находятся в избытке, превращаясь при этом в нейтральные атомы. Иод-ион I^- имеет один электрон, который он может отдать на правом электроде, где имеется дефицит электронов. Ионы I^- превращаются в нейтральные атомы иода. Совокупность описанных процессов называется *электролизом*.

Проследим, что происходит при движении электронов в замкнутой цепи, как это изображено слева на рис. 12-7.

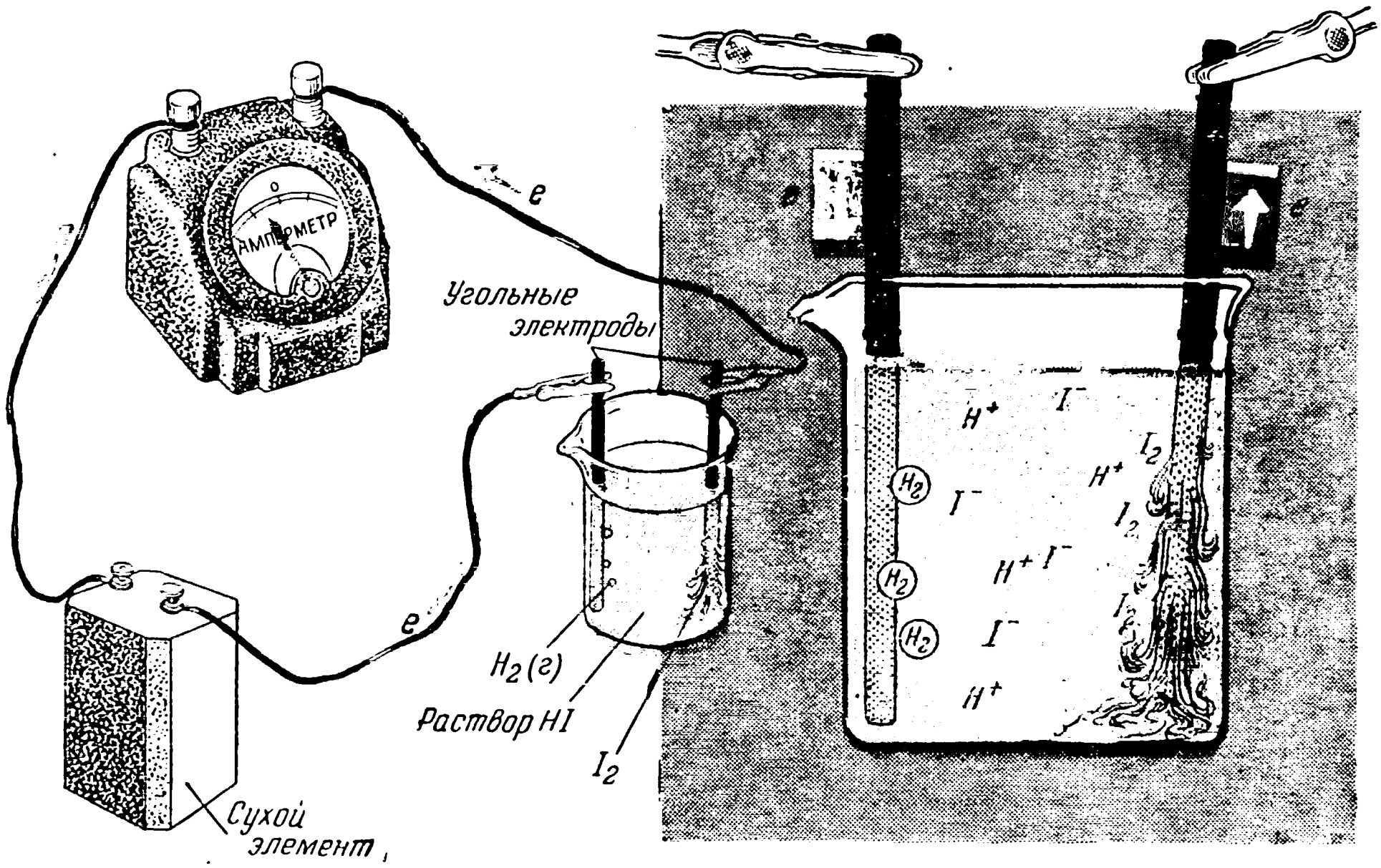


Рис. 12-7. Схема процесса электролиза.

1. С левого угольного электрода «ушел» электрон: другой электрон «появился» на правом угольном электроде.

2. В результате переноса электрона из одного иона водорода H^+ и одного иод-иона I^- в растворе образовались атом водорода и атом иода.

3. Если процесс электролиза продолжается, то на левом электроде выделяется водород, на правом — иод. Поскольку у левого электрода концентрация положительных ионов с течением времени уменьшается, остающиеся отрицательные ионы удаляются из этой области за счет сил электростатического отталкивания и переносятся в правую часть раствора, где положительные ионы имеются в избытке. Здесь постепенно уменьшается концентрация отрицательных ионов, так что остающиеся положительные ионы удаляются за счет сил электростатического отталкивания и переносятся в левую часть раствора, где отрицательные ионы имеются в избытке. Иод-ионы движутся в растворе слева направо, перенося отрицательные заряды. В то же время ионы водорода H^+ движутся в растворе справа налево, перенося положительные заряды. Таким перемещением ионов в растворе — положительных в одном направлении и отрицательных в другом — и объясняется проводимость водных растворов электролитов.

4. Сухой элемент совершает работу по перемещению электрических зарядов через раствор и по осуществлению химических превращений, которые не могли бы происходить самопроизвольно.

Суммарная реакция следующая:

$$2H^+ + 2I^- \longrightarrow H_2\,(г) \downarrow + I_2 \qquad (106)$$

Реакция (106) представляет собой реакцию окисления — восстановления и ее легко разделить на две полуреакции:

$$\begin{array}{lll} 2H^+ + 2e + H_2\,(г) & & E_0 = 0{,}000в \\ \underline{2I^- = I_2\,(г) + 2e} & & \underline{E_0 = -0{,}53в} \\ \text{Суммарная реакция}\quad 2H^+ + 2I^- = H_2\,(г) + I_2\,(г) & & E_0 = -0{,}53в \end{array} \qquad (106),\ (107)$$

Отрицательное значение $E_0 = -0{,}53$ *в* свидетельствует о том, что реакция не может происходить самопроизвольно. Это значение E_0 показывает также, что электролиз будет происходить, если во внешнюю цепь включить элемент с напряжением выше $-0{,}53$ *в*.

УПРАЖНЕНИЕ 12-9

Пользуясь приложением 3, определите минимальное напряжение, необходимое для электролиза 1 *M* HCl с образованием H_2 (г) и O_2 (г) (в каждом случае при давлении 1 *атм*). Покажите, что при этом напряжении нельзя провести электролиз с образованием H_2 (г) и Cl_2 (г).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Для получения металлической меди по одному из методов раствор, содержащий ионы Cu^{2+}, выливают тонкой струйкой на куски железа. Напишите уравнения двух происходящих при этом полуреакций. Предполагается, что железо при этом окисляется до ионов Fe^{2+}. Укажите, какая из полуреакций приводит к окислению.
2. а) Окисляется или восстанавливается нейтральный атом, переходя в состояние положительно заряженного иона? Напишите уравнение реакции в общем виде, обозначая нейтральный атом символом M.
   б) Если ион X^- приобретает заряд 2^-, окисляется он или восстанавливается? Напишите уравнение реакции в общем виде.
3. Металлический алюминий реагирует с водными растворами кислот с выделением газообразного водорода. Запишите уравнения двух полуреакций и суммарную реакцию в ионной форме.
4. Если поместить медь в концентрированную азотную кислоту, то происходит бурное выделение газа бурого цвета. Медь растворяется, и раствор приобретает зеленовато-синюю окраску. Бурый газ — это двуокись азота NO_2, а цвет раствору придают присутствующие в нем ионы Cu^{2+}. Используя полуреакции из приложения 3, напишите суммарное уравнение этой реакции в ионной форме.
5. Металлический никель реагирует с ионами Cu^{2+}, но не реагирует с ионами Zn^{2+}; металлический магний реагирует с ионами Zn^{2+}. В каждом случае в результате реакции образуются ионы с зарядом 2+. Используя эти данные, дополните табл. 12-I соответствующими полуреакциями.
6. В кислых растворах могут происходить следующие реакции: сероводород H_2S реагирует с кислородом, образуя воду и свободную серу. Однако с селеном и теллуром H_2S не вступает в реакцию. H_2Se будет реагировать с серой с образованием H_2S и селена, но не реагирует с теллуром. Расположите гидриды H_2O, H_2S, H_2Se и H_2Te в порядке увеличения их склонности к восстановлению до элементарного состояния.
7. Если вы хотите посеребрить ложку, сделаете вы ее катодом или анодом в электрохимическом элементе? Обоснуйте ответ с помощью полуреакций. Сколько молей электронов необходимо, чтобы выделить 1 *г* Ag?
8. На рис. 12-5 показано, как электроны переходят от меди Cu (тв) к серебру Ag (тв). Экспериментально найдено, что оба электрода электрически нейтральны до прохождения электрического тока и остаются такими во время работы элемента. Объясните этот экспериментальный факт.
9. При электролизе водного раствора бромной меди $CuBr_2$ на одном из электродов выделяется 0,500 *г* меди. Сколько граммов брома об-

разуется на другом электроде? Напишите реакции, происходящие на аноде и катоде.

10. Закончите следующие уравнения реакций. Определите потенциалы таких элементов и укажите, в каких случаях будет происходить реакция

$$Zn + Ag^+ \longrightarrow$$
$$Cu + Ag^+ \longrightarrow$$
$$Sn + Fe^{2+} \longrightarrow$$
$$Hg + H^+ \longrightarrow$$

11. Для каждой из следующих реакций напишите уравнения полуреакций и суммарное уравнение реакции; укажите, будет ли происходить реакция.

$$Mg\ (тв) + Sn^{2+} \longrightarrow$$
$$Mn\ (тв) + Cs^+ \longrightarrow$$
$$Cu\ (тв) + Cl_2\ (г) \longrightarrow$$
$$Zn\ (тв) + Fe^{2+} \longrightarrow$$
$$Fe\ (тв) + Fe^{3+} \longrightarrow$$

12. Полуэлемент, состоящий из палладиевой пластины, погруженной в 1 *М* раствор $Pd(NO_3)_2$, соединен с нормальным водородным полуэлементом. Потенциал элемента равен 0,99 *в*. Платиновый электрод водородного полуэлемента является анодом. Определите E_0 реакции

$$Pd \longrightarrow Pd^{2+} + 2e$$

13. Предположим, что химики решили приписать полуэлементу $2I^- \rightarrow I_2 + 2e$ потенциал, равный нулю.
    а) Каким будет E_0 для реакции $Na \rightarrow Na^+ + e$?
    б) Как будет изменяться потенциал реакции

$$2Na + I_2 \longrightarrow 2Na^+ + 2I^-$$

14. Что произойдет, если кусок металлической меди погрузить в раствор, содержащий ионы Cr^{3+}?
15. Что произойдет, если раствор $Fe(NO_3)_2$ перемешивать алюминиевой ложкой? Что произойдет, если раствор $AlCl_3$ перемешивать железной ложкой?
16. Можно ли хранить 1 *М* раствор $Fe_2(SO_4)_3$ в никелевом сосуде? Объясните ваш ответ.
17. Предположим, что в оба химических стакана, содержащих раствор $CuSO_4$ и входящих в состав электрохимических элементов (рис. 12-4, стр. 302), добавлена вода. Как изменится потенциал каждого элемента? Почему?
18. Определите степень окисления углерода в окиси углерода CO, двуокиси углерода CO_2 и алмазе.
19. Определите степень окисления урана в следующих соединениях: UO_3, U_3O_8, U_2O_5, UO_2, UO, K_2UO_4, $Mg_2U_2O_7$.

20. Напишите с помощью полуреакций суммарное уравнение для следующих реакций:

а) $H_2O_2 + I^- + H^+ \longrightarrow H_2O + I_2$

б) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$

в) $Cu + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$

г) $MnO_4^- + Sn^{2+} + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + Sn^{4+} + H_2O$

21. Используя степени окисления, напишите суммарные уравнения для следующих реакций:

а) $HBr + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + Br_2 + H_2O$

б) $NO_3^- + Cl^- + H^+ \longrightarrow NO + Cl_2 + H_2O$

в) $Zn + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + NO_2 + H_2O$

г) $BrO^- \longrightarrow Br^- + BrO_3^-$

22. Используя степени окисления, напишите суммарное уравнение реакции, протекающей между ионами железа Fe^{2+} и перманганат-ионами MnO_4^- в кислом растворе. В результате реакции образуются ионы Fe^{3+} и Mn^{2+}.

23. Покажите, что степени окисления атомов при написании уравнений реакций нельзя выбирать произвольно. Для этого уравняйте коэффициенты в уравнении реакции, написанном для задачи 22, исходя из предположения, что степень окисления марганца в MnO_4^- равна 2+. Сравните оба уравнения реакции.

24. Чтобы получить Na (ж) и Cl_2 (г), через расплав NaCl пропускают электрический ток. Какую разность потенциалов надо приложить к расплаву?

ГЛАВА **13**

Химические вычисления

Химик-скептик... делает выводы о химических веществах.. главным образом на основании количественного химического анализа, который... является краеугольным камнем всех химических гипотез.

Дж. Т. Морган, 1930 г.

Химия — количественная наука. Это означает, что химику желательно знать больше, чем просто качественное доказательство того, что реакция произошла. Он должен ответить на множество вопросов, начиная с вопроса «Сколько...?». Количества могут быть выражены в граммах, объемах, концентрациях, процентах или многих других практических единицах. Однако в конечном счете понимание химии требует, чтобы количества веществ соответствовали уравнениям химических реакций. *Изучение законов количественных соотношений (весовых и объемных) между реагирующими веществаии, вывод формул и установление уравнений химических реакций называется* ***стехиометрией.***

Стехиометрические вычисления основаны на двух предположениях. Во-первых, мы предполагаем, что для описания всех происходящих химических превращений необходимо рассматривать *только суммарную реакцию.* Во-вторых, мы предполагаем, что *реакция протекает до конца.* Рассмотрим такой пример. Сколько железа образуется при реакции 1 моля Fe_2O_3 с алюминием?

$$2Al\,(тв) + Fe_2O_3\,(тв) \longrightarrow Al_2O_3\,(тв) + 2Fe\,(тв) \qquad (1)$$

Мы ведем весь расчет с учетом этих двух предположений независимо от того, оговорены они или нет. Во-первых, мы считаем, что это единственная реакция, которая протекает в данном случае. Реакция (2), например, не учитывается:

$$2Al\,(тв) + 3Fe_2O_3\,(тв) \longrightarrow 6FeO\,(тв) + Al_2O_3\,(тв) \qquad (2)$$

Иногда такое предположение основано на опыте, иногда произвольно. Кроме того, предполагается, что 1 моль Fe_2O_3 реагирует *полностью* в соответствии с уравнением (1). В конце реакции не остается непрореагировавшего Fe_2O_3. Это объясняется тем, что реакция является равновесной, механическими потерями или тем, что было взято недостаточное количество алюминия. На практике эти условия не всегда выполнимы.

Однако, если эти предположения справедливы, стехиометрические вычисления дают надежную основу для количественных предсказаний. Важно, чтобы эти вычисления было легко выполнить. К счастью, все они могут быть выполнены простым способом, основанным на понятии «моль».

13-1. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Уравнение химической реакции записывается с учетом молекул или молей веществ, участвующих в реакции. Это составляет основу стехиометрических вычислений. Однако в лаборатории химик измеряет количества в таких единицах, как граммы или миллилитры. Поэтому первым шагом в любом количественном расчете является перевод измеренных количеств в моли. Уравнение реакции связывает количества реагирующих веществ и продуктов реакции в молях. Окончательный результат выражается в любых единицах (которые иногда могут отличаться от первоначальных единиц).

Представим это схематически. Допустим, два вещества — А и Б — реагируют в соответствии с известным уравнением. Мы хотим знать, какое количество вещества Б будет реагировать с известным количеством вещества А или образуется из известного количества вещества А. Решение этой типичной задачи стехиометрии состоит из трех стадий.

Мы применим эту схему для вычисления к целому ряду реакций, чтобы показать ее общий характер. Все вычисления относятся к производству серной кислоты H_2SO_4, одному из важнейших продуктов химической промышленности.

I стадия	Измеренное количество вещества А	Перевод в моли вещества А / Молекулярный вес А	Число молей вещества А	(3)
II стадия	Число молей вещества А	Перевод в моли вещества Б / Равновесная реакция	Число молей вещества Б	(4)
III стадия	Число молей вещества Б	Перевод в количество вещества Б / Молекулярный вес вещества Б	Количество вещества Б в желаемых единицах	(5)

13-2. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Каждый год производится много миллионов тонн серной кислоты H_2SO_4. Серная кислота находит такое широкое применение, что уровень годового потребления кислоты до некоторой степени может служить показателем технического развития страны. В промышленности применяют два способа получения серной кислоты. Эти способы производства настолько усовершенствованы, что цена 1 *т* серной кислоты составляет всего 22 руб.

УПРАЖНЕНИЕ 13-1

Если промышленная H_2SO_4 продается по цене 22 руб. за 1 *т*, сколько молей можно получить на 1 коп.?

Химические реакции, лежащие в основе получения серной кислоты, очень просты. Сырьем для производства серной кислоты служит чистая сера (которая встречается в природе в элементарном состоянии). Сначала серу сжигают до газообразной двуокиси серы SO_2. Затем SO_2 окисляют над катализатором до трехокиси серы SO_3. Наконец, при растворении SO_3 в воде образуется серная кислота. Все эти реакции записываются так:

$$S_8\,(тв) + 8O_2\,(г) \rightleftarrows 8SO_2\,(г) \qquad (6)$$

$$8SO_2\,(г) + 4O_2\,(г) \rightleftarrows 8SO_3\,(г) \qquad (7)$$

Необходим катализатор

$$8SO_3\,(г) + 8H_2O\,(ж) \rightleftarrows 8H_2SO_4\,(ж) \qquad (8)$$

Суммарная реакция $S_8\,(тв) + 12O_2\,(г) + 8H_2O\,(ж) \rightleftarrows 8H_2SO_4\,(ж)$ (9)

Теперь изучим некоторые количественные вопросы, связанные с этим важным процессом.

13-2.1. Вычисление веса продукта реакции по весу исходного вещества

Для получения серной кислоты был взят 1,0 *кг* серы. *Сколько H_2SO_4 по весу образуется при этом?*

Этот практический вопрос — хороший пример для расчета. Мы хотим вычислить вес продукта реакции, полученного из известного количества реагирующего вещества. Этот расчет легко выполнить.

Во-первых, должно быть известно уравнение реакции. В соответствии с назначением процесса суммарная реакция выражается уравнением (9):

$$S_8\,(тв) + 12O_2\,(г) + 8H_2O\,(ж) \rightleftarrows 8H_2SO_4\,(ж) \qquad (9),\ (10)$$

Наши вычисления основаны на предположении, что уравнение (10) представляет единственную протекающую реакцию и что 1,0 *кг* серы полностью израсходован в этой реакции.

I стадия. Мы должны выразить количество взятой на реакцию серы в молях. Для этого нужно знать ее молекулярный вес.

$$\text{Мол. вес } S_8 = 8\ (\text{Атомный вес серы}) = 8 \cdot 32{,}1 = 256{,}8\ г/моль \qquad (11)$$

Теперь найдем число молей S_8 в 1,0 *кг* серы:

$$\text{Число молей } S_8 = \frac{(\text{Вес серы})}{(\text{Мол. вес серы})} = \frac{(1{,}0 \cdot 10^{-3}\ г)}{(256{,}8\ г/моль)} = 3{,}89 \text{ моля} \qquad (12)$$

II стадия. Определим, сколько молей H_2SO_4 образуется из 3,89 моля S_8. Из суммарного уравнения реакции (10) видно, что

$$1 \text{ моль } S_8 \text{ образует } 8 \text{ молей } H_2SO_4$$

Следовательно,

$$3{,}89 \text{ моля } S_8 \text{ образует } 8 \cdot (3{,}89) = 31{,}1 \text{ моля } H_2SO_4 \qquad (13)$$

III стадия. При реакции образуется 31,1 моля серной кислоты. Сколько это составляет по весу?

$$\text{Вес } H_2SO_4 = (\text{Число молей } H_2SO_4) \cdot (\text{Мол. вес } H_2SO_4) = 31{,}1 \cdot 98{,}1\ г/моль =$$
$$= 3051\ г = 3{,}05\ кг \qquad (14)$$

13-2.2. Вычисление веса реагирующего вещества по объему продукта реакции

Первой стадией в производстве серной кислоты является сжигание серы до двуокиси серы. Сера горит на воздухе самопроизвольно с выделением тепла.

$$S_8\,(тв) + 8O_2\,(г) \rightleftarrows 8SO_2\,(г)$$
$$\Delta H = -70{,}96\ ккал/моль\ SO_2 \qquad (6),\ (15)$$

Важной особенностью современных технологических процессов является использование этого тепла в других процессах, идущих с поглощением тепла.

Конечно, при проектировании завода должны быть точно известны веса и объемы всех реагентов для каждой стадии процесса. Следовательно, мы должны уметь ответить на такие вопросы, как, например: «*Какое количество серы по весу нужно сжечь, чтобы получить 100 000 л чистой двуокиси серы SO_2 при температуре 500 ° C и давлении 1 атм?*»

Так же как и в предыдущем примере, мы предполагаем, что реакция (15) протекает до конца. На этот раз мы начнем расчет с определенного количества продукта реакции. Вычислим соответствующее количество реагирующего вещества. Мы сразу же столкнемся с вопросом о многозначных числах. Сколько значащих цифр надо употребить для объема 100 000 *л*?

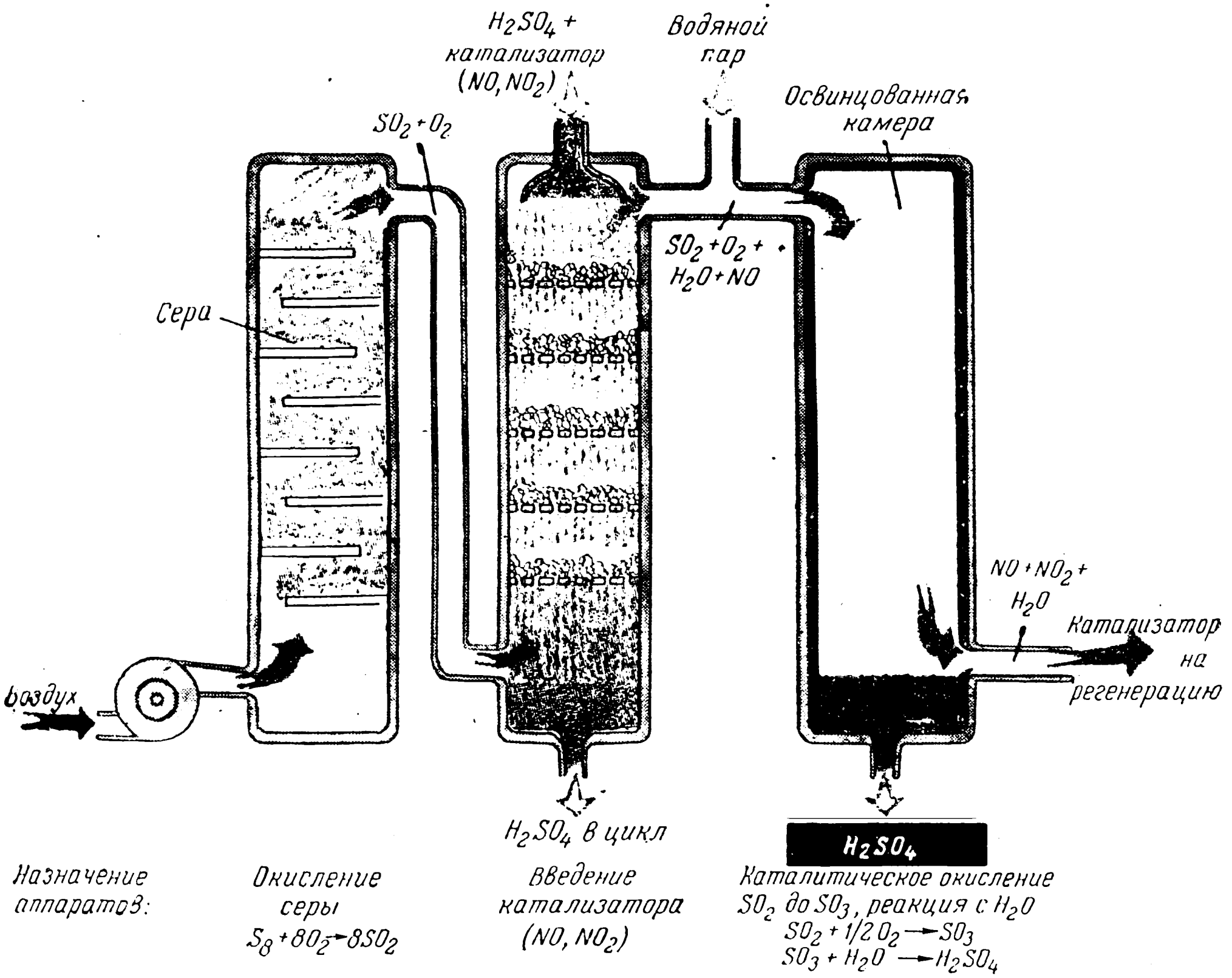


Рис. 13-1. Камерный способ получения серной кислоты.

При отсутствии других данных воспользуемся общепринятыми обозначениями. Имеет ли смысл производить расчет с числами, содержащими шесть значащих цифр? Конечно нет. Для наших целей будут достаточны две или в крайнем случае три значащие цифры. Другие условия, например вес серы и температуру, трудно контролировать с большей точностью. Поэтому трех значащих цифр нам вполне достаточно. Таким образом, объем SO_2 равен $1{,}0 \cdot 10^5$ *л**.

I стадия. Мы должны перевести данный объем SO_2 в моли. Вычислим, какой объем занимает этот газ в условиях, для которых известен объем, занимаемый 1 молем газа. Мы знаем, что объем 1 моля газа равен 22,4 *л* при 0° С и 1 *атм*. При повышении температуры газа при постоянном давлении объем увеличивается пропорционально *абсолютной* температуре:

* Примерно такой же объем имеют небольшая комната и реакционная камера.

$$0°C = 273°K$$

$$500°C = 273 + 500 = 773°K$$

1,0 моль газа занимает 22,4 *л* при 273°K и 1 *атм*

$$1{,}0 \text{ моль газа занимает } 22{,}4 \cdot \frac{773}{273} = 63{,}4 \text{ } л \text{ при } 773°K \text{ и } 1 \text{ } атм$$

или

63,4 *л* SO_2 при 773°K и 1 *атм* содержит 1,0 моль SO_2

Следовательно,

$$1{,}0 \cdot 10^5 \text{ } л \text{ содержат } \frac{1{,}0 \cdot 10^5}{63{,}4} \cdot 1{,}0 \text{ моль } SO_2$$

$$1{,}0 \cdot 10^5 \text{ } л \text{ содержат } 1{,}58 \cdot 10^3 \text{ молей } SO_2 \text{ при } 773°K \text{ и } 1 \text{ } атм \qquad 16)$$

II стадия. Теперь мы должны определить, сколько молей S_8 необходимо для получения $1{,}58 \cdot 10^3$ молей SO_2. Суммарная реакция (15) показывает, что

8 молей SO_2 образуются из 1 моля S_8

1 моль SO_2 образуются из $^1/_8$ моля S_8

$1{,}58 \cdot 10^3$ молей SO_2 образуются из $^1/_8$ $(1{,}58 \cdot 10^3)$ молей S_8

$1{,}58 \cdot 10^3$ молей SO_2 образуются из 198 молей S_8 (17)

III стадия. Сколько весят 198 молей S_8?

Вес S_8 = (Число молей S_8) · (Мол. вес S_8) = $198 \cdot 256{,}8 = 50{,}8 \cdot 10^3$ *г* = 50,8 *кг* (18)

13-2.3. Вычисление объема одного реагента по объему другого реагента

В сернокислотном производстве образовавшуюся при сгорании серы двуокись серы SO_2 необходимо далее окислять в трехокись серы SO_3. Реакция, в результате которой образуется SO_3, является экзотермической, т. е. протекает с выделением тепла:

$$SO_2\,(г) + {}^1/_2\,O_2\,(г) \rightleftarrows SO_3\,(г)$$

$$\Delta H = -23{,}5 \text{ } ккал/моль \text{ } SO_3 \qquad (7),\ (19)$$

Однако реакция протекает очень медленно даже при высоких температурах. Очевидно, скорость реакции определяется высокой энергией активации. Таким образом, практически скорость реакции (19) можно уве-

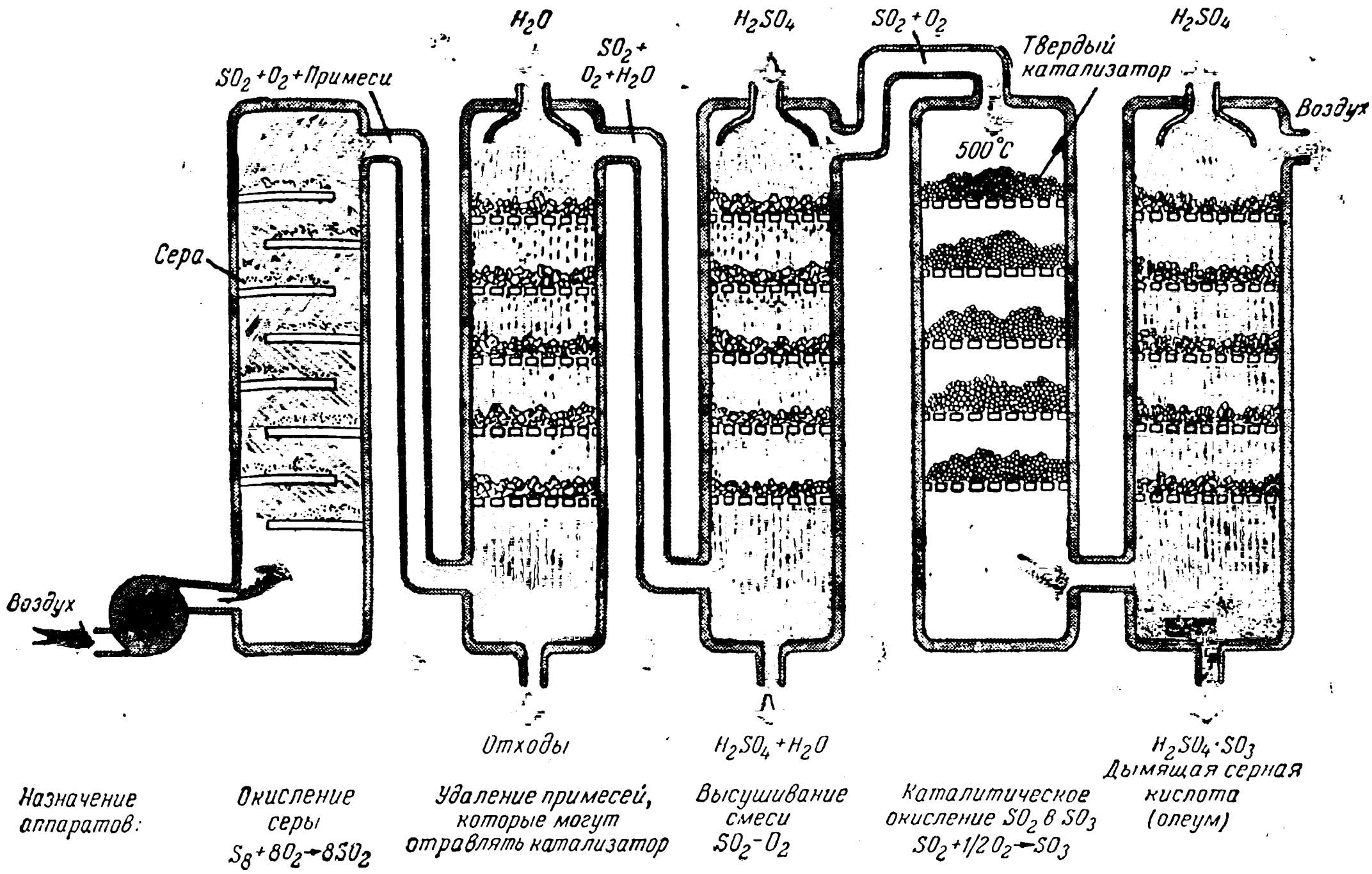


Рис. 13-2. Контактный способ получения серной кислоты.

личить, если применять катализатор, в присутствии которого для реакции требуется более низкая энергия активации. Два основных промышленных способа получения H_2SO_4 отличаются друг от друга главным образом выбором катализатора для этой стадии реакции.

Старый способ получения серной кислоты называется *камерным способом*. В этом случае в качестве катализатора используется смесь газообразных окислов азота: окиси NO и двуокиси NO_2. Этот способ, в который были введены различные усовершенствования, применяется уже более 200 лет. Свое название он получил по большим, размером с комнату, камерам, выложенным изнутри свинцом, в которых и проводится окисление SO_2 в SO_3. Свинцовые стенки в результате взаимодействия с серной кислотой покрываются защитным слоем сульфата свинца.

В новом способе получения H_2SO_4 для реакции (19) используется твердый катализатор — тонкоизмельченная платина или пятиокись ванадия V_2O_5. Поскольку при реакции газообразные вещества находятся в контакте с поверхностью твердого катализатора, этот способ получения серной кислоты называется *контактным способом*.

УПРАЖНЕНИЕ 13-2

Реакция (19) проводится при высокой температуре (в контактном способе при температуре около 500° С). Как в соответствии с принципом Ле Шателье температура влияет на равновесие? Объясните, почему при проведении реакции поддерживается высокая температура.

В реакции (19) участвуют кислород воздуха и двуокись серы. *Какой объем воздуха при 500° С и 1 атм требуется для реакции с* $1{,}0 \cdot 10^5$ *л двуокиси серы* SO_2, *полученной из 50,8 кг серы?*

I стадия. При рассмотрении химической реакции в газовой фазе мы можем применить закон Авогадро, согласно которому равные объемы газов содержат одинаковое число молекул (при одинаковых температуре и давлении). Таким образом, по объему SO_2, равному $1{,}0 \cdot 10^5$ *л*, можно определить число молей SO_2.

II стадия. По реакции (19) 1 моль SO_2 реагирует с ½ моля O_2. По закону Авогадро, 1 *л* SO_2 реагирует с ½ *л* O_2 (если они находятся при одинаковых температуре и давлении). Следовательно, $1{,}0 \cdot 10^5$ *л* SO_2 реагирует с ½ $(1{,}0 \cdot 10^5)$ *л* O_2, если оба газа чистые и измеряются при 500° С и 1 *атм*.

III стадия. Теперь надо выразить полученное количество O_2 в единицах объема, но вместо чистого кислорода мы хотим использовать в реакции воздух. Если воздух содержит около 20% кислорода (по объему), то чтобы получить 1 *л* чистого кислорода (при 500° С и 1 *атм*), нужно взять 5 *л* воздуха (при 500° С и 1 *атм*). Если же требуется $0{,}50 \cdot 10^5$ *л* чистого O_2, то потребуется $5\ (0{,}50 \cdot 10^5) = 2{,}5 \cdot 10^5$ *л* воздуха.

13-2.4. Вычисление объема реагирующей жидкости по весу одного из реагентов

Последней стадией в производстве серной кислоты является взаимодействие трехокиси серы с парами воды:

$$SO_3\,(г) + H_2O\,(г) \rightleftarrows H_2SO_4\,(ж) \qquad (9),\ (20)$$

В результате образуется концентрированная серная кислота, содержащая 98% H_2SO_4. Это вязкая, бесцветная жидкость. При смешении серной кислоты с водой выделяется очень большое количество тепла, поэтому операцию следует проводить чрезвычайно осторожно. Серную кислоту нужно медленно приливать в воду, *а не наоборот*. Плотность 98%-ной серной кислоты — 1,84 *г/см*^{3}, концентрация — 18,3 *М*.

Одно из важных свойств серной кислоты — это ее окислительная способность. Например, в горячей H_2SO_4 растворяется даже углерод. При этом протекает следующая реакция:

$$C + 2H_2SO_4 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O + 2SO_2 \qquad (21)$$

УПРАЖНЕНИЕ 13-3

Докажите, что реакция (21) — окислительно-восстановительная и что одновременно с изменением валентности углерода при окислении изменяется и валентность серы.

Сколько литров концентрированной серной кислоты расходуется в реакции (21) на окисление 1,.0 кг углерода?

I стадия. Мы хотим окислить 1,0 *кг* углерода. Определим число молей углерода:

$$\text{Число молей углерода} = \frac{(\text{Вес C})}{(\text{Ат. вес C})} = \frac{1{,}0 \cdot 10^3\ г}{12{,}01\ г/моль} = 83{,}2\ \text{моля} \qquad (22)$$

II стадия. Теперь мы должны определить, сколько требуется молей серной кислоты. Из реакции (21) следует, что

$$1\ \text{моль C реагирует с } 2\ \text{молями } H_2SO_4$$

$$83{,}2\ \text{моля C реагирует с } 2\,(83{,}2) = 166\ \text{молями } H_2SO_4 \qquad (23)$$

III стадия. Для реакции требуется 166 молей H_2SO_4. Какому объему концентрированной серной кислоты (18,3 *M*) соответствует это количество?

$$18{,}3\ \text{моля } H_2SO_4 \text{ содержится в } 1{,}0\ л\ 98\%\text{-ной } H_2SO_4$$

$$166\ \text{молей } H_2SO_4 \text{ содержатся в } \frac{166}{18{,}3} = 9{,}07\ л\ 98\%\text{-ной } H_2SO_4 \qquad (24)$$

13-2.5. Вычисление объема реагирующей жидкости по объему другой жидкости

Промышленную серную кислоту широко применяют также для нейтрализации оснований. В лабораторных работах используются растворы серной кислоты различных концентраций. Такие растворы могут служить стандартными кислотами. Часто приходится титровать раствор основания неизвестной концентрации раствором серной кислоты определенной концентрации. Например, *какова концентрация раствора едкого натра, если на нейтрализацию 25,43 мл этого раствора NaOH расходуется 18,51 мл 0,125 M H_2SO_4?*

I стадия. Нам известны концентрация и объем раствора H_2SO_4. Сколько это составляет молей H_2SO_4?

$$\text{Число молей } H_2SO_4 = (\text{Объем})\ (\text{Концентрация}) = 18{,}51 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}125M = 2{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{моля}$$

II стадия. Нас интересует реакция между ионами H^+ и OH^- в растворе. 1 моль серной кислоты при растворении в воде дает 2 моля H^+:

$$H_2SO_4\,(ж) \longrightarrow 2H^+\,(водн) + SO_4^{2-}\,(водн) \qquad (25)$$

Следовательно,

$$\text{Число молей } H^+ \text{ (водн)} = 2\,(\text{Число молей } H_2SO_4) = 2\,(2{,}314 \cdot 10^{-3}) = 4{,}628 \cdot 10^{-3}$$

Теперь мы рассмотрим реакцию нейтрализации:

$$H^+ \text{ (водн)} + OH^- \text{ (водн)} \rightleftarrows H_2O \qquad (27)$$

По реакции (27) 1 моль ионов OH^- реагирует с 1 молем ионов H^+. Таким образом,

$4{,}628 \cdot 10^{-3}$ моля ионов OH^- (водн) реагирует с $4{,}628 \cdot 10^{-3}$ моля ионов H^+ (водн) (28)

III стадия. Теперь мы можем вычислить концентрацию гидроксильных ионов. Нам известно, что $4{,}628 \cdot 10^{-3}$ моля ионов OH^- содержится в 25,43 *мл* раствора едкого натра.

$$\text{Концентрация ионов } OH^- = \frac{(\text{Число молей } OH^-)}{(\text{Объем})}$$

$$[OH^-] = \frac{(4{,}628 \cdot 10^{-3} \text{ моля})}{(25{,}43 \cdot 10^{-3}\ л)} = 0{,}182\,M \qquad (29)$$

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Изменится ли соотношение между числом атомов меди и числом атомов серебра, если вместо нитрата серебра $AgNO_3$ использовать сульфат серебра Ag_2SO_4?

$$Cu_2Cl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + 2CuNO_3$$

$$Cu_2Cl_2 + Ag_2SO_4 = Cu_2SO_4 + 2AgCl$$

2. Карбонат натрия (сода), применяемый в стекольном производстве, в природе встречается очень редко. Его получают из двух широко распространенных веществ — карбоната кальция (мрамора) и хлористого натрия (поваренной соли). Процесс состоит из нескольких стадий, но суммарная реакция следующая:

$$CaCO_3 + 2NaCl \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

   а) Сколько граммов хлористого натрия реагирует с 1,0 *кг* карбоната кальция?
   б) Сколько граммов карбоната натрия образуется при этом?

3. В производстве бензина в качестве катализатора применяется тонкоизмельченная платина, нанесенная на инертное твердое вещество. Предположим, что металлическую платину получают восстановлением двуокиси платины PtO_2 газообразным водородом при высокой температуре:

$$PtO_2 + 2H_2 = Pt + 2H_2O$$

а) Какова валентность платины в двуокиси платины?
б) Чем является водород в этой реакции — окислителем или восстановителем?
в) Сколько граммов водорода необходимо для получения 1,0 *г* металлической платины?
г) Сколько молей воды образуется при получении 1,0 *г* Pt?
д) Сколько граммов воды образуется при получении 1,0 *г* Pt?

4. Смесь гидразина N_2H_4 и перекиси водорода H_2O_2 используется как ракетное топливо. Продукты реакции — N_2 и H_2O. Сколько граммов перекиси водорода необходимо для сгорания $1{,}0 \cdot 10^3$ *г* гидразина?

5. Иод получают восстановлением иодатов, присутствующих в качестве примесей в чилийской селитре, по реакции

$$HSO_3^- + IO_3^- = I_2 + SO_4^{2-} + H^+ + H_2O$$

а) Сколько граммов иодата натрия $NaIO_3$ реагирует с 1,0 молем $KHSO_3$?
б) Сколько граммов иода I_2 образуется при этом?

6. Ежечасно космонавту требуется такое количество энергии, которое выделяется при «сгорании» 34 *г* сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в его организме. Сколько граммов кислорода нужно ввести в кабину космического корабля, чтобы выполнялось это условие?

$$C_{12}H_{22}O_{11} + O_2 = CO_2 + H_2O$$

7. Хлор, применяемый для дезинфекции питьевой воды, получают электролизом расплава NaCl. Помимо газообразного хлора, при электролизе образуется жидкий металлический натрий.
а) Сколько граммов хлористого натрия необходимо для получения 355 *г* хлора?
б) Какой объем будет занимать этот газ (при нормальных условиях)?

8. Железо получают из железной руды по реакции

$$Fe_2O_3 + CO = Fe + CO_2$$

$$\Delta H = -4{,}3 \text{ } ккал/моль \text{ } Fe_2O_3$$

а) Сколько граммов окиси углерода CO должно реагировать с поглощением 13 *ккал/моль* Fe_2O_3?
б) Сколько литров окиси углерода CO (при нормальных условиях) необходимо для получения 1,0 *кг* Fe?

9. Углеводород октан C_8H_{18}, используемый для повышения качества бензина, можно получать из нефти с помощью следующей реакции:

$$C_{16}H_{32}\,(г) + 2H_2\,(г) \longrightarrow 2C_8H_{18}\,(г)$$

а) Сколько граммов C_8H_{18} можно получить, используя 224 *л* H_2 (при нормальных условиях)?

б) Как влияет изменение давления на выход продукта реакции C_8H_{18}?

10. Сколько литров газообразного кислорода (при нормальных условиях) образуется при разложении 14,9 *г* NaOCl? Кроме O_2 (г) при реакции образуются ионы Cl^- (водн).

11. В керосине, представляющем собой смесь углеводородов, обнаружен углеводород декан $C_{10}H_{22}$. В печи сжигается 1,0 *кг* керосина в час. Предположим, что керосин имеет формулу $C_{10}H_{22}$.

а) Сколько литров кислорода (при нормальных условиях) необходимо для работы печи в течение часа?

б) Сколько литров двуокиси углерода (при нормальных условиях) образуется при этом?

12. Сколько граммов металлического цинка должно реагировать с соляной кислотой, чтобы образовалось количество водорода, достаточное для заполнения баллона емкостью 11,2 *л* (при нормальных условиях?) Какой объем будет занимать образовавшийся водород при 27° С и 680 *мм рт. ст.*? Сколько граммов цинка потребуется в том случае, если для реакции использовать серную кислоту?

13. Сколько литров воздуха необходимо для сжигания 2,2 *л* метана CH_4 при (нормальных условиях) в вашей лабораторной горелке? Какое количество тепла выделяется при этом? Теплота сгорания CH_4 ΔH равна — 210 *ккал/моль* CH_4. Предполагается, что воздух содержит 20% кислорода.

14. Если в реакции

$$NH_3\,(г) + O_2\,(г) = NO\,(г) + H_2O\,(г)$$

участвует 4,48 *л* аммиака (при нормальных условиях), то сколько литров кислорода в тех же условиях потребуется, чтобы прореагировал весь аммиак?

15. Реакцию

$$C_4H_{10}\,(г) + O_2\,(г) = CO_2\,(г) + H_2O\,(г)$$

проводят с объемами газов, измеренными при одинаковых температуре и давлении.

а) Сколько литров кислорода требуется для получения 2,0 *л* двуокиси углерода CO_2?

б) Сколько литров бутана C_4H_{10} сгорает при использовании 15 *л* кислорода?

в) Сколько литров CO_2 образуется, если смешать 8,0 *л* бутана и 8 *л* кислорода (в предположении, что реакция протекает до конца)?

16. Какой объем газообразного хлора Cl_2 при 37° С и 753 *мм рт. ст.* мож-

но получить из 58,4 *л* хлористого водорода HCl, объем которого измерен при тех же условиях, если довести реакцию до конца?

$$HCl\ (г) + O_2\ (г) = H_2O\ (г) + Cl_2\ (г)$$

17. Предположим, что 105 *л* NH_3 и 285 *л* O_2 реагируют до завершения реакции:

$$NH_3\ (г) + O_2\ (г) = H_2O\ (г) + NO_2\ (г)$$

Объемы газов измеряют при температуре 200° С и давлении 0,30 *атм*, которые поддерживаются постоянными. Какой газ и в каком количестве, измеренном при указанных условиях, останется непрореагировавшим?

18. Шестивольтовый свинцовый аккумулятор содержит 700 *г* чистой H_2SO_4, растворенной в воде.
    а) Сколько граммов твердого карбоната натрия (соды) Na_2CO_3 необходимо для полной нейтрализации такого количества кислоты (при этом образуются CO_2 и H_2O?)
    б) Сколько литров 2,0 *М* раствора Na_2CO_3 необходимо для этой же цели?

19. Азотную кислоту HNO_3 получают по реакции

$$3NO_2\ (г) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows 2HNO_3\ (ж) + NO\ (г)$$

Промышленная концентрированная кислота содержит 68 вес. % HNO_3 в воде. Раствор имеет концентрацию 15 *М*. Сколько литров концентрированной кислоты необходимо для реакции с 0,10 *кг* металлической меди?

$$Cu\ (тв) + H^+\ (водн) + NO_3^-\ (водн) = Cu^{2+}\ (водн) + NO_2\ (г) + H_2O\ (ж)$$

20. Сколько граммов металлического серебра реагирует с 2,0 *л* 6,0 *М* HNO_3 по реакции

$$Ag\ (тв) + H^+\ (водн) + NO_3^-\ (водн) = Ag^+\ (водн) + NO\ (г) + H_2O\ (ж)$$

21. На нейтрализацию 10,0 *л* сточных вод с хлопчатобумажной фабрики расходуется 23,62 *мл* 0,10 *М* соляной кислоты. Какова концентрация гидроксильных ионов в этих сточных водах?
22. Сколько граммов хлористого серебра можно получить из 1,0 *л* 1,0 *М* раствора $AgNO_3$, если к нему прилить 12 *мл* 0,15 *М* раствора NaCl?
23. Сколько миллилитров 0,05 *М* раствора $KMnO_4$ требуется для окисления 2,0 *г* $FeSO_4$ в разбавленном кислом растворе?

ГЛАВА 14

Доказательства существования атомов

Со времен Дальтона... история развития теории атома была триумфальным маршем. Повсюду, где для интерпретации наблюдаемых явлений применялась концепция атома, были получены четкие объяснения; и, наоборот, такой успех давал убедительное доказательство существования атома.

Ганс Райхенбах, 1951 г.

В главе 2 мы ввели понятие «атомы», которые более детально были описаны в главе 6. Там было сказано, что атом содержит заряженные частицы, что он имеет ядро, состоящее из нейтронов и протонов, и что ядро окружено электронами. Размеры атома чрезвычайно малы, а ядро еще меньше, чем атом. Однако к каждой теории, в том числе и к теории атома, следует относиться критически — строго проверить и понять все доказательства, на которых она базируется. Одно дело спросить «Верим ли мы в существование атомов?», но совершенно иное — «*Почему* мы верим в существование атомов?» В этой главе мы попытаемся ответить на этот последний, более трудный вопрос.

Начнем с простого примера, который показывает, как мы принимаем такие решения в повседневной жизни.

Новому жильцу сосед сообщил, что мусорщик приходит каждый четверг рано утром. Позже, отвечая на вопрос жены, жилец сказал:«Я слышал, что здесь есть мусорщик и что он приходит по четвергам рано утром. Посмотрим, так ли это». Жилец, который был ученым, принял утверждение соседа (теперь у него была удобная возможность для наблюдения). Однако он принял утверждение соседа *условно*, пока еще не имея доказательств для окончательного вывода.

По истечении нескольких недель новый жилец уже сделал некоторые наблюдения, подтверждающие приход мусорщика по четвергам. Наиболее важным из них было то, что мусор действительно исчезал каждое утро в четверг. Во-вторых, он получал раз в месяц счет за обслуживание.

Кроме того, было сделано несколько дополнительных наблюдений, также относящихся к этому вопросу: часто в четверг в 5.00 утра его будили громкие удары и шум грузовика. Иногда удары сопровождались веселым свистом, иногда лаем собаки.

Теперь у жильца было много причин верить в существование мусорщика. Однако он его никогда не видел. Будучи любопытным человеком и ученым, однажды вечером в среду он поставл будильник на 5.00 утра. Выглянув из окна утром в четверг, он неожиданно обнаружил, что еще очень темно и трудно что-либо увидеть. Тем не менее он различил проскользнувшую мимо неясную тень, напоминавшую человека, который тащит большой предмет.

Видеть — значит верить! Но какая из этих частей доказательства действительно означает, что «ученый видел» мусорщика? Какая часть доказательства дает основание «верить» в существование мусорщика? Ответ таков: *все* доказательства, вместе взятые, означают «видеть». И *все* доказательства, вместе взятые, составляют основу для создания «теории мусорщика по факту исчезновения мусора». Непосредственное наблюдение за неясной тенью в 5.00 утра не означало бы, что «мусорщик был увиден», если бы в это же время не исчезал мусор. (Это могла быть тень разносчика газет или молока.) И точно так же одно лишь исчезновение мусора не означало бы, что «мусорщик был увиден». (Может быть, каждый четверг приходила собака и съедала мусор. Помните, иногда был слышен собачий лай!) Но жилец был убежден, что приходит именно мусорщик, так как это согласуется с многими наблюдениями и не противоречит ни одному из них. Другие возможные объяснения тоже совпадают с наблюдениями, но не во всем (жилец никогда не слышал, чтобы собака весело насвистывала). Теория мусорщика выдерживает испытание как всякая надежная теория — она хорошо объясняет большое число экспериментальных наблюдений. Эта теория была верна даже до того, как жилец увидел тень в 5.00 утра.

Все же мы должны согласиться, что «непосредственное наблюдение» имеет преимущества. Часто таким путем могут быть получены более подробные сведения. Какого роста мусорщик? Есть ли у него усы? А может быть это женщина? Сведения такого рода труднее получить при других методах наблюдения. В данном случае стоит лишь завести будильник, чтобы убедиться в существовании мусорщика.

В начале этого курса вы были таким «новым жильцом». Вам сказали, что химики верят в существование атомов, и предложили принять такое предположение условно, пока вы сами не получите доказательства их существования. С тех пор мы постоянно применяем атомно-молекулярную теорию для объяснения химических явлений. Убедительным подтверждением правильности теории является то, что она очень хорошо объясняет большое количество экспериментальных наблюдений. Мы уже убедились, что атомы существуют.

Теперь мы рассмотрим доказательства, подтверждающие правильность этой теории, в том числе некоторые эксперименты, которые по типу близки

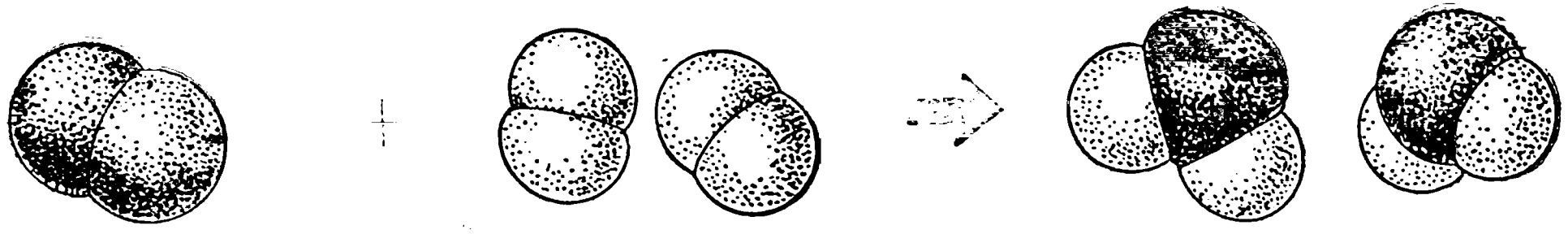


Рис. 14-1. Простые кратные отношения, в которых соединяются H_2 и O_2 с образованием H_2O и H_2O_2.

к «непосредственному наблюдению». Эти эксперименты особенно убедительны: они дают подробные сведения, которые другими путями получить не так легко.

14-1. ХИМИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА АТОМНОЙ ТЕОРИИ

Обратимся снова к уже имеющимся доказательствам существования атомов, полученным химическим путем. Мы рассмотрим по порядку постоянство состава соединений, простые кратные весовые отношения чисел атомов в соединениях и реагирующие объемы газов. Каждый пример дает экспериментальное подтверждение теории атома.

14-1.1. Закон постоянства состава .

Известно, что соединения имеют определенный состав независимо от метода получения. Например, найдено, что 2,016 *г* водорода соединяются с 16,00 *г* кислорода с образованием воды независимо от того, как получена вода — в результате сгорания водорода в кислороде, при нагревании дигидрата хлористого бария или какой-либо другой реакции:

$$H_2\,(г) + {}^1/_2\,O_2\,(г) \longrightarrow H_2O\,(г)$$

2,016 *г* водорода/16,00 *г* кислорода (1)

$$2HNO_2\,(г) \longrightarrow NO\,(г) + NO_2\,(г) + H_2O\,(г)$$

2,016 *г* водорода/16,00 *г* кислорода (2)

$${}^1/_2\,[BaCl_2 \cdot 2H_2O]\,(тв) \longrightarrow {}^1/_2\,BaCl_2\,(тв) + H_2O\,(г)$$

2,016 *г* водорода/16,00 *г* кислорода (3)

Атомная теория легко объясняет постоянство состава соединений. По этой теории соединения состоят из атомов и каждый образец данного соединения должен содержать одно и то же относительное число атомов каждого из входящих в его состав элементов. Поскольку атомы каждого элемента имеют определенный вес, весовой состав соединения всегда один и тот же*. Таким образом, постоянство состава соединений экспериментально подтверждает правильность атомной теории.

14-1.2. Закон простых кратных отношений

Во многих случаях два элемента при реакции в разных условиях могут образовывать два или более различных соединения. Помимо воды, водород и кислород образуют соединение, называемое перекисью водорода H_2O_2, в котором вес водорода составляет ${}^1/_{16}$ веса кислорода. Это весовое отношение в воде равно ${}^1/_8$, т. е. точно в 2 раза больше. Какая простая зависимость! Весовое отношение один к шестнадцати в одном соединении водорода с кислородом и один к восьми — в другом. Такие простые числовые зависимости всегда наблюдаются в различных соединениях ряда элементов. Это очень просто объяснить на основании атомной теории. Каждая молекула перекиси водорода содержит два атома водорода и два атома кислорода; отношение числа атомов водорода к числу атомов кислорода равно $2/2=1$. Молекула воды содержит два атома водорода и только один атом кислорода; отношение числа атомов водорода к числу атомов кислорода равно $2/1 = 2$. Поскольку в молекуле воды на один атом кислорода приходится вдвое больше атомов водорода, чем в перекиси водорода, естественно, что весовое отношение числа атомов, водорода к числу атомов кислорода в воде также вдвое больше, чем в перекиси водорода.

---

* Это утверждение справедливо в том случае, если распространенность природных изотопов не нарушается.

Вообще различные соединения одних и тех же двух элементов имеют различные атомные отношения. Поскольку эти атомные отношения всегда являются отношениями целых чисел (1/1, 1/2, 2/1, 2/3 и т. д.), весовые отношения должны быть простыми и кратными друг другу. Таким образом, атомная теория объясняет, почему различные соединения одних и тех же двух элементов имеют относительные весовые составы, кратные друг другу.

Такой успех атомной теории не удивляет историков науки. *Атомная теория впервые была создана на основании законов о химическом составе.* В первом десятилетии XIX в. английский ученый Джон Дальтон заинтересовался вопросом, почему в химических соединениях обнаруживаются такие простые весовые отношения. Он предположил, что каждый элемент состоит из отдельных частиц, а каждое соединение — из молекул, которые могут образоваться только при единственной комбинации этих частиц. Сразу же стали понятны многие химические факты. Общее признание атомной теории объясняется тем, что с помощью этой теории можно успешно истолковывать многочисленные новые наблюдения. В настоящее время можно привести много других доказательств, подтверждающих атомную гипотезу, однако наша уверенность в правильности этой теории строения вещества до сих пор основывается на законах постоянства химического состава.

УПРАЖНЕНИЕ 14-1

Известно, что два соединения содержат только азот и фтор. Как показывает точный анализ, 23,67 *г* соединения I и 26,00 *г* соединения II содержат по 19,00 *г* фтора.

а) Для каждого соединения вычислите вес азота, связанного с 19,00 *г* фтора.

б) Каково отношение веса азота, вычисленного для соединения II, к весу азота в соединении I?

в) Соединение I — NF_3. Это соединение имеет один атом азота на три атома фтора. Сколько атомов азота приходится на три атома фтора в молекулах N_2F_2 и N_2F_4? Сравните эти атомные отношения с весовым отношением, вычисленным в пункте (б), и убедитесь, что соединение II должно иметь формулу N_2F_4, а не N_2F_2.

14-1.3. Закон объемных отношений

Как известно, газы реагируют друг с другом в простых объемных отношениях, и объем любого газообразного продукта реакции находится в простом кратном отношении к объему любого газообразного реагирующего вещества. Так, *два* объема водорода реагируют точно с *одним* объемом кислорода с образованием точно *двух* объемов паров воды (при одинаковых температуре и давлении). Эти кратные отношения естественно, подтверждают модель вещества, состоящего из частиц, и в соответствии с за-

коном Авогадро легко объясняются на основании атомно-молекулярной теории.

И снова неудивительно, что простые кратные объемные отношения легко объяснить с помощью этой терии. Как отмечалось в главе 2, теория была создана именно с этой целью.

Таким образом, мы нашли, что весовые и объемные отношения, которые наблюдаются при химических превращениях, составляют экспериментальную основу для атомной теории. Вся современная химия базируется на модели атома, поэтому каждая успешная интерпретация химических явлений укрепляет нашу уверенность в полезности этой теории.

14-1.4. Химические доказательства электрической природы атомов

Нам уже известно, что атомное ядро несет положительный заряд и окружено определенным числом отрицательно заряженных частиц, называемых электронами. Кроме того, предполагается, что в ядре сосредоточена основная масса атома и оно состоит из протонов и нейтронов, а масса каждого из них приблизительно в 2000 раз больше массы электрона. Как мы узнали, что атомы построены именно таким образом? Как мы узнали, что существует такая частица, как электрон? И снова основные доказательства дают весовые отношения, связанные с химическими реакциями.

В главе 12 был рассмотрен принцип действия электрохимического элемента. Мы успешно объяснили химические превращения, вызванные движением электрического заряда, на основании атомной теории. Для того чтобы понять, какой толчок развитию этой теории дали такие эксперименты, нужно повернуть назад часы истории и познакомиться с теми взглядами, которые существовали в XIX в. Когда Майкл Фарадей впервые осуществил свои эксперименты по электролизу (в начале 1830-х годов), атомная теория уже была создана, но никто еще не предполагал существования электронов. Не было причины считать, что электрический ток состоит из отдельных частиц. Фарадей обнаружил, что количество электричества, необходимое для выделения на электроде определенного количества элемента из растворов различных его соединений, равно постоянной величине или кратно ей. Например, количество электричества, при пропускании которого выделяется 6,03 *г* металлической ртути из раствора перхлората ртути $Hg(ClO_4)_2$, равно количеству электричества, при пропускании которого выделяется столько же граммов ртути из раствора нитрата ртути $Hg(NO_3)_2$. С другой стороны, такое же количество электричества из раствора $Hg_2(ClO_4)_2$ будет выделять точно вдвое больше ртути — $2 \cdot 6{,}03 = 12{,}1$ *г*. Если мы представим теперь экспериментальное открытие Фарадея в свете атомной теории, то увидим, что число атомов ртути, выделяющееся при пропускании определенного количества электричества, — постоянная величина или кратно этой постоянной. Очевидно, это опре-

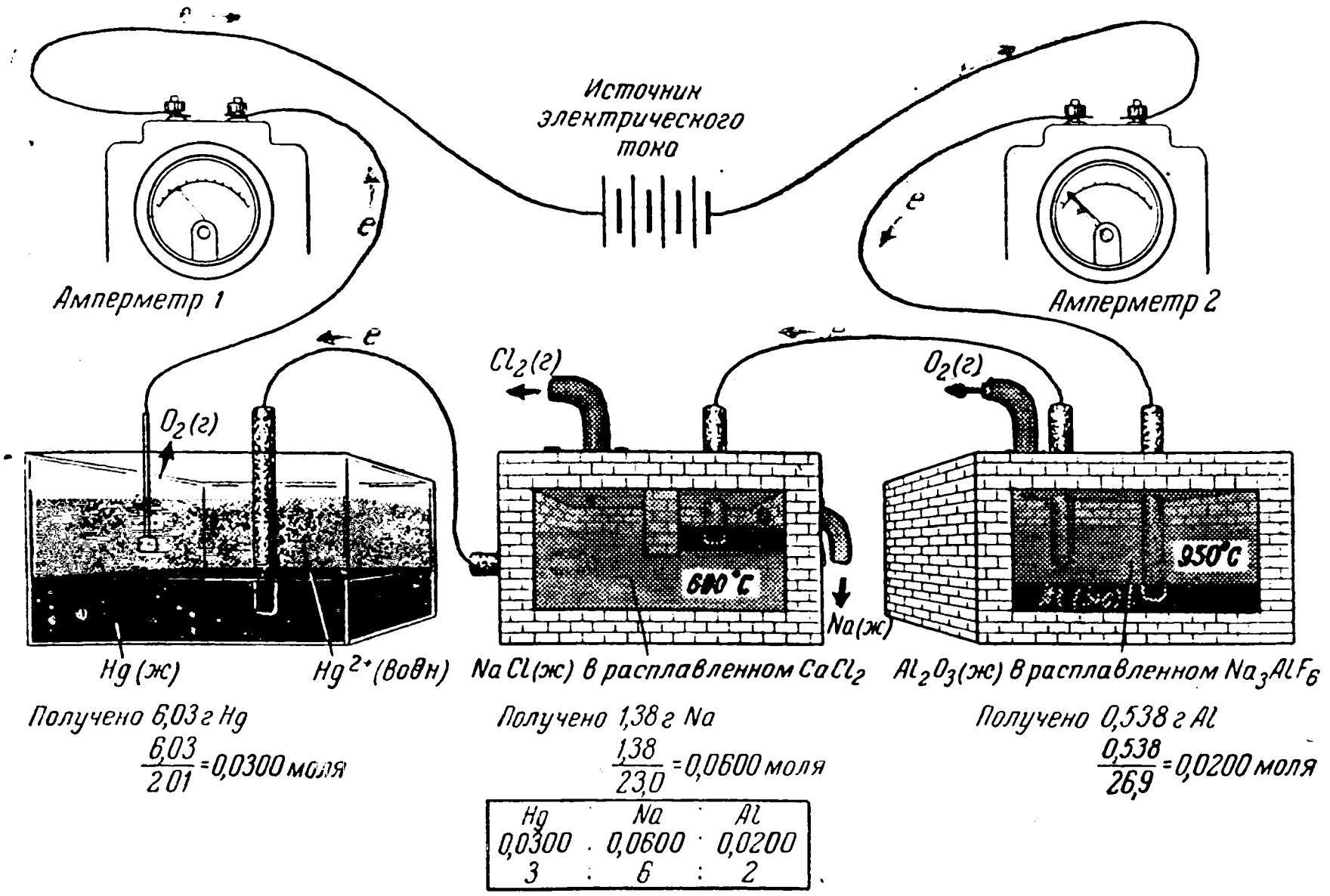


Рис. 14-2. Весовые количества ртути, натрия и алюминия, которые выделяются в результате электролиза при пропускании одного и того же количества электричества.

деленное количество электричества может «отсчитывать» атомы. Простое объяснение заключается в том, что электричество состоит из «кирпичиков». Во время электролиза эти «кирпичики» распределяются по одному, по два и или по три на атом.

Далее Фарадей обнаружил, что веса *различных* элементов, которые осаждаются одинаковым количеством электричества, образуют простые кратные отношения при делении на атомные веса этих элементов. Предположим, например, что электрический ток пропускается через три электролизера, изображенные на рис. 14-2. Два амперметра дают одинаковые показания, т. е. ток, подходящий к электролизеру справа, идентичен току, выходящему из него слева. Таким образом, можно утверждать, что через каждый из трех электролизеров проходит одинаковое количество электричества.

В первом электролизере суммарная реакция представляет собой электролиз водного раствора нитрата ртути, в результате которого образуются металлическая ртуть и газообразный кислород:

$$2Hg^{2+}\,(\text{водн}) + 2H_2O \longrightarrow 2Hg\,(\text{ж}) + O_2\,(\text{г}) + 4H^+\,(\text{водн}) \qquad (4)$$

После прохождения через электролизер электрического тока в течение определенного времени найдено, что вес выделившейся ртути равен 6,03 *г*.

Во втором электролизере проводится электролиз расплавленного хлористого натрия*. Суммарная реакция такова:

$$NaCl\,(ж) \longrightarrow Na\,(ж) + {}^{1}/_{2}\,Cl_2\,(г) \qquad (5)$$

Найдено, что тот же ток, при прохождении которого образовалось 6,03 *г* ртути, выделяет 1,38 *г* расплавленного металлического натрия.

В третьем электролизере происходит еще один промышленный процесс— получение алюминия путем электролиза. В этом случае подвергается электролизу** Al_2O_3; суммарная реакция протекает следующим образом:

$$Al_2O_3\,(ж) \longrightarrow 2Al\,(ж) + {}^{3}/_{2}\,O_2\,(г) \qquad (6)$$

При этом тот же электрический ток, при прохождении которого осаждается 6,03 *г* металлической ртути, выделяет 0,538 *г* алюминия.

Таким образом, найдено, что при пропускании одного и того же количества электричества через три электролизера образуются различные количества металлов:

6,03 *г* Hg
1,38 *г* Na
0,538 *г* Al

Каким образом связаны между собой эти веса? Как установил Фарадей, что если каждый вес разделить на соответствующий атомный вес, то получаются простые числа?

$$\frac{\text{Вес Hg}}{\text{Ат. вес Hg}} = \frac{6{,}03\ г}{201\ г/моль} = 0{,}030 \text{ моля}$$

$$\frac{\text{Вес Na}}{\text{Ат. вес Na}} = \frac{1{,}38\ г}{23{,}0\ г/моль} = 0{,}060 \text{ моля}$$

$$\frac{\text{Вес Al}}{\text{Ат. вес Al}} = \frac{0{,}538\ г}{26{,}9\ г/моль} = 0{,}020 \text{ моля}$$

Эти числа находятся между собой в простых отношениях:

Hg : Na : Al

0,030 : 0,060 : 0,020

3 : 6 : 2

---

* На практике к хлористому натрию при электролизе добавляют хлористый кальций, так как смесь солей имеет более низкую температуру плавления; но даже для такой смеси температура должна быть высокой (600° С). Такой процесс используется при промышленном получении металлического натрия.

** На этом процессе основано промышленное производство алюминия. В качестве растворителя для понижения температуры плавления добавляют другую соль — криолит Na_3AlF_6. Смесь Al_2O_3 и Na_3AlF_6 может быть подвергнута электролизу при 950° С.

В соответствии с атомной теорией этот результат означает, что определенное количество электричества осаждает определенное число (или кратное ему число) атомов *любого элемента*. Таким образом, оба эксперимента Фарадея показывают, что атом может нести только заряд определенной величины или заряд, кратный этой величине. Следовательно, электрический заряд состоит из отдельных частей — «кирпичиков». Атом может нести один, два, возможно, три «кирпичика» заряда, но не 1,5872. Каков бы ни был «кирпичик» заряда, он одинаков для всех атомов. Понятие о том, что электрический заряд делится на «кирпичики», ведет к предположению, что электричество состот из частиц. Поскольку атомы несут электрические заряды, они должны содержать эти частицы.

УПРАЖНЕНИЕ 14-2

При пропускании электрического тока через электролизеры, показанные на рис. 14-2, кислород, выделившийся в первом из них, собрали и сравнили его объем с объемом хлора, выделившегося во втором электролизере (объемы были измерены при одинаковых температуре и давлении). Найдено, что объем хлора точно вдвое больше объема кислорода. Применяя закон Авогадро, объясните, как этот результат доказывает, что электричество может «считать» атомы.

14-2. «НАБЛЮДЕНИЕ» СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ АТОМА

Несмотря на убедительные доказательства справедливости атомной теории, полученные химическим путем, невольно прибегаешь к другим доказательствам, которые приближаются к «непосредственному наблюдению». Такие эксперименты позволяют гораздо подробнее изучить строение атома.

14-2.1. «Наблюдение» электронов

Эксперименты Фарадея явились первоначальной основой для предположения о том, что электрический ток состоит из отдельных заряженных частиц, называемых электронами. Другие эксперименты, включающие пропускание электрического тока через газы, дают дальнейшее подтверждение существования электронов.

Рассмотрим прибор, показанный на рис. 14-3. Стеклянная трубка с впаянными электродами смонтирована так, что вдоль всего пространства трубки, заполненной определенным газом, давление которого можно изменять, может быть приложена разность потенциалов 10 000 *в*. Предположим, например, что трубка заполнена неоном. При приложении напряжения газ начнет проводить электрический ток, когда его давление уменьшится до 0,01 *атм*. Затем трубка засветится характерным «неоновым светом». При использовании других газов свечение тоже будет другим,

но во всем остальном изменений почти не наблюдается. Если давление уменьшается и дальше, примерно до 10^{-6} *атм*, то свечение газа исчезает, но при этом сохраняется флуоресцентное свечение стенок стеклянной трубки. Прибор, изображенный на рис. 14-4, позволяет установить, что флуоресцентное свечение вызывается частицами или лучами света, которые проходят от отрицательного электрода к положительному (в этом приборе через треугольное отверстие в центре электрода). В процессе работы на стенке стеклянной трубки появляется светящееся пятно в положении *А*, прямо напротив отверстия в положительном электроде и точно такой же формы, как отверстие. Поскольку светящееся пятно является «отражением» отверстия в положительном электроде, оно должно быть вызвано лучами, распространяющимися прямолинейно.

На рис. 14-5 изображен тот же прибор с впаянной вспомогательной парой электродных пластин B_1 и B_2. Если замкнуть выключатель *Г*, то к этим пластинам может быть приложена разность потенциалов. При разомкнутом выключателе *Г* в положении *А* появляется флуоресценция, как показано на рис. 14-4. Однако когда выключатель замкнут, флуоресцентное пятно перемещается в положение *Б*. По-видимому, флуоресцентное пятно вызывается частицами, которые притягиваются к положительно заряженному электроду B_2. Следовательно, эти частицы должны быть заряжены отрицательно. Лучи света в таком приборе не могут отклоняться, поэтому флуоресцентное свечение не может быть вызвано излучением. Такие опыты с разрядными трубками показывают, что существуют отрицательно заряженные частицы, которые, как известно, являются электронами.

Этот эксперимент имеет некоторые черты «непосредственного наблюдения». Во-первых, светящееся пятно отчетливо видно. Во-вторых, легко представить невидимый поток частиц, пролетающих через треугольное отверстие в электроде и сталкивающихся с флуоресцирующим экраном, в результате чего наблюдаются вспышки света. В-третьих, эксперимент дает об этих частицах подробные сведения, которые трудно получить каким-либо другим путем. Существование электрического заряда у частиц неоспоримо доказано экспериментально отклонением частиц в электрическом поле. Точные измерения таких отклонений позволяют даже вычислить отношение заряда электрона к его массе.

Однако этот эксперимент существенно отличается от «непосредственного наблюдения» неясной тени мусорщика. Непосредственно мы видим не электрон, а вспышку света на флуоресцирующем экране. Свет нельзя рассматривать как электрон: вспышка света обусловлена «повреждением» молекул экрана в результате его бомбардировки электронами. Более подходящим сравнением для нашей аналогии было бы наблюдение следов на земле в саду. Мы предполагаем, что следы оставил мусорщик. Тогда, изучая эти следы — их величину, глубину, расстояние между ними, можно составить более точное представление о человеке — его росте, весе, размере шага. Теперь вы поймете, что описанный выше опыт — наиболее типичный из тех, которые можно назвать «наблюдением» ато-

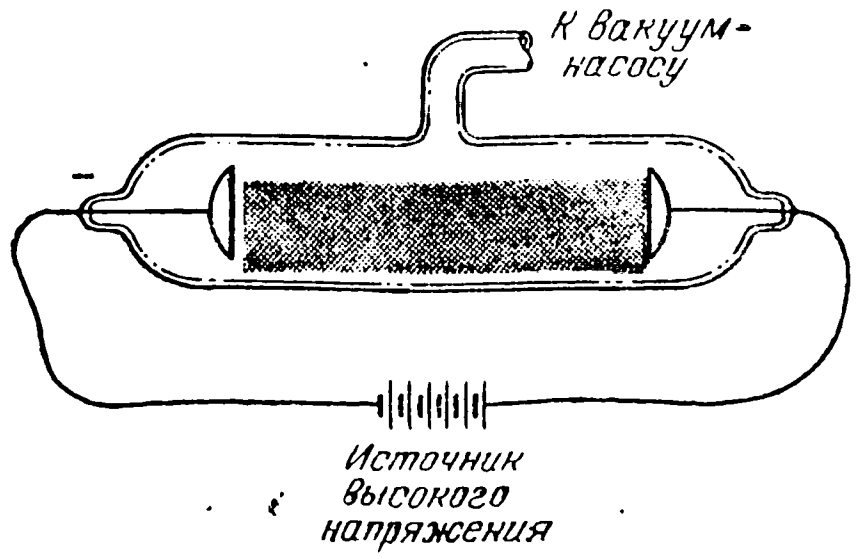


Рис. 14-3. Электрический разряд в газе.

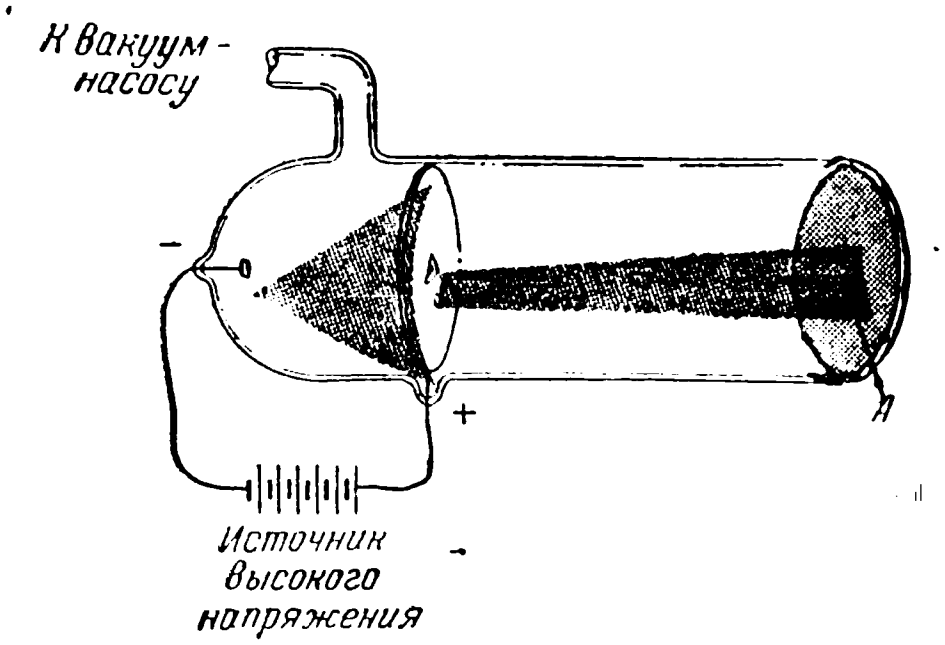


Рис. 14-4. Электрическая разрядная трубка очень низкого давления. Электроны движутся от отрицательного электрода к положительному; часть из них проходит через треугольное отверстие и попадает на флуоресцирующий экран

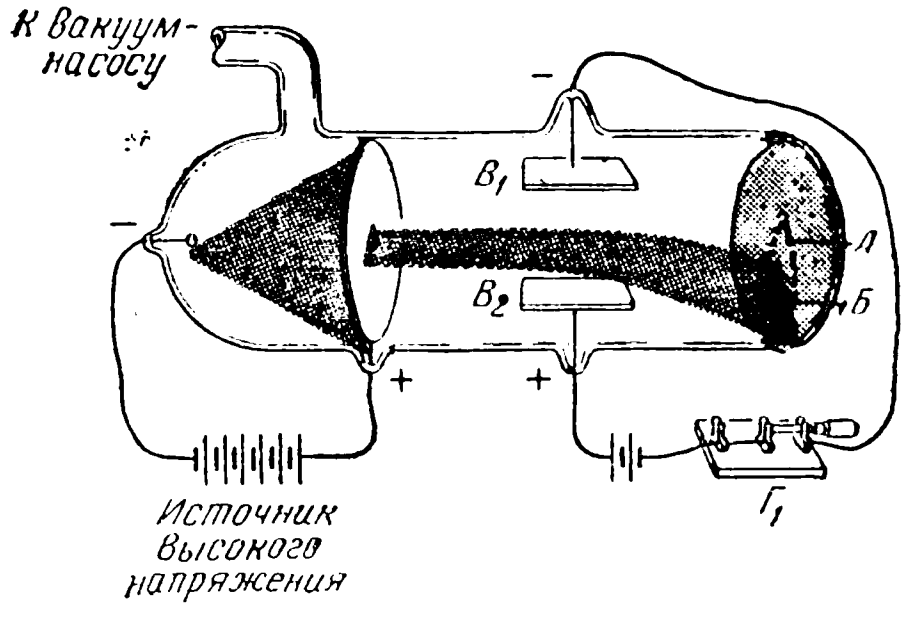


Рис 14-5. Электрическая разрядная трубка с отклонением пучка электронов.

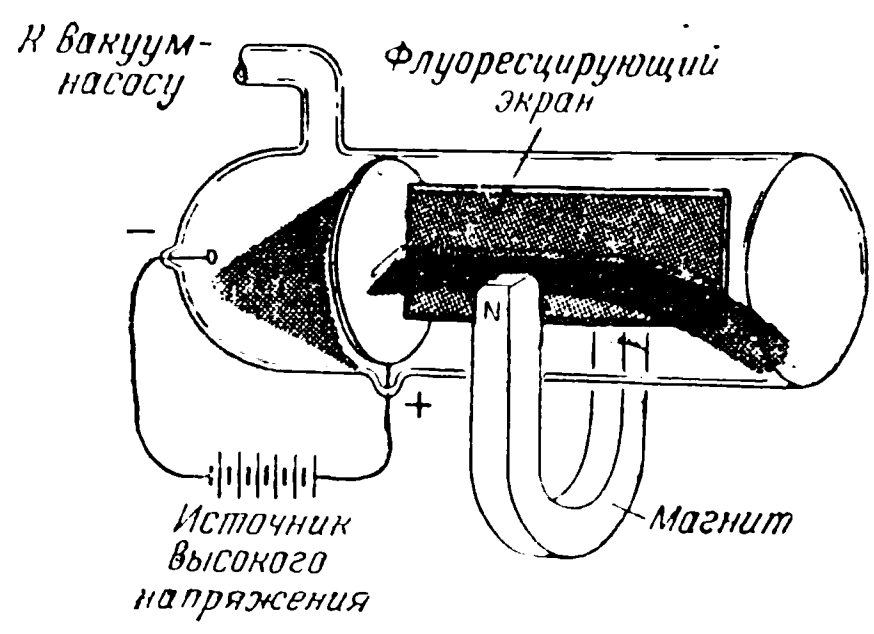


Рис. 14-6. Влияние магнитного поля на пучок электронов.

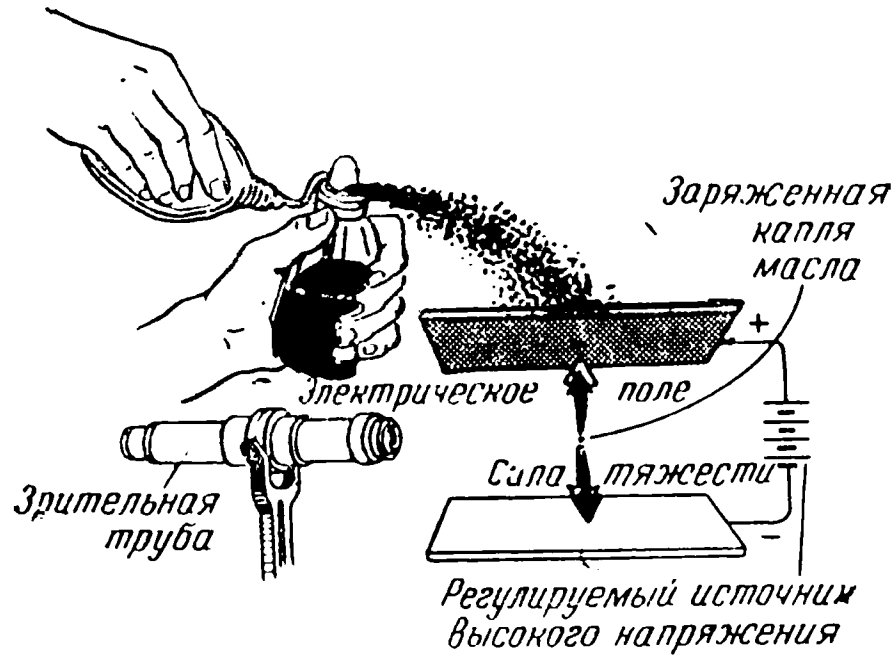


Рис. 14-7 Схема прибора Милликена с заряженными каплями масла для определения заряда электрона.

мов и их составных частей. Мы видим их «следы» — вспышки света на экране, почернение фотографической пластинки, разряды в счетчике Гейгера и т. д. Эти «следы» служат доказательством справедливости теории строения атома и дают подробные сведения о природе атомов.

Отношение заряда электрона к его массе e/m. Под действием магнитного поля электроны можно заставить двигаться по кривой линии. Такие опыты позволяют определить отношение электрического заряда электрона e к его массе m.

Рассмотрим прибор, изображенный на рис. 14-6. По конструкции он напоминает прибор, показанный на рис. 14-4, но внутри трубки имеется еще флуоресцирующий экран, показывающий траекторию частиц, которые проходят через отверстие в положительном электроде. Когда создается магнитное поле, направление движения электронов искривляется. Математический анализ кривой позволяет вычислить отношение e/m.

Вычисления можно произвести только в том случае, если известна напряженность магнитного поля и если магнитное поле однородно. Поэтому необходим прибор, более приспособленный для измерения, чем изображенный на рис. 14-6. При прохождении электрического тока через проволочную катушку создается магнитное поле, которое легко измерить и сделать однородным (для этого катушка должна быть больше, чем прибор).

Тогда, заменив магнит, показанный на рис. 14-6, большой проволочной катушкой, можно приступить к измерениям. Пучок электронов проходит через положительный электрод и ударяется о дальний конец трубки, вызывая появление флуоресцентного пятна. Когда при прохождении через катушку электрического тока создается магнитное поле, флуоресцентное пятно смещается. Смещение пятна вызывается тем, что траектория заряженной частицы, движущейся в однородном магнитном поле, имеет форму дуги правильной окружности. По отклонению пятна и длине прибора можно определить радиус этой окружности. Обозначим радиус окружности r.

Этот радиус нужно знать, так как он связан с массой m, зарядом e и скоростью v электрона. Кроме того, он определяется напряженностью магнитного поля B по уравнению

$$r = \frac{m}{e}\,\frac{v}{B} \tag{7}$$

Как показывает это уравнение, чем больше масса или скорость частицы, тем меньше искривляется ее путь (малое значение r соответствует сильно искривленному пути). С другой стороны, путь частицы больше искривляется с увеличением напряженности магнитного поля. Мы можем записать уравнение (7) в другом виде:

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{r}\,\frac{v}{B} \tag{8}$$

Это уравнение показывает, как вычислить отношение заряда к массе, если r можно измерить, а v и B известны.

Однако скорость v электрона пока неизвестна. Мы должны вычислить эту величину по работе, проделанной электроном при ускоренном движении от отрицательного электрода к положительному. Работа, проделанная электроном, равна произведению его заряда и разности потенциалов U между электродами:

$$\text{Работа, проделанная электроном} = eU \tag{9}$$

Эта работа используется для ускорения электрона, в результате чего электрон приобретает кинетическую энергию. Как известно, кинетическая энергия электрона может быть выражена через его массу и скорость:

$$\text{Кинетическая энергия движущегося электрона} = {}^1/_2\, mv^2 \tag{10}$$

Теперь приравняем уравнения (9) и (10): совершенная работа eU равна приобретенной электроном кинетической энергии ${}^1/_2\, mv^2$:

$$eU = {}^1/_2\, mv^2 \tag{11}$$

Напряжение U измеряется вольтметром.

Выражения (8) и (11) связывают отношение e/m со скоростью электрона и измеренными величинами r, B и U. Мы можем вычислить e/m, если исключим v из двух уравнений. Это можно сделать алгебраически несколькими путями. Приведем один из них.

Поскольку уравнение (11) включает v^2, возведем в квадрат выражение (8):

$$\frac{e^2}{m^2} = \frac{v^2}{r^2 B^2} \tag{12}$$

Теперь умножим обе части уравнения (12) на m/e:

$$\frac{e}{m} = \frac{mv^2}{e}\ \frac{1}{r^2 B^2} \tag{13}$$

Затем мы можем представить уравнение (11) в виде

$$\frac{mv^2}{e} = 2U \tag{14}$$

И, наконец, после подстановки уравнения (14) в уравнение (13) получаем

$$\frac{e}{m} = \frac{mv^2}{e}\ \frac{1}{r^2B^2} = 2U\,\frac{1}{r^2B^2}$$

или

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{r^2B^2} \tag{15}$$

Измерив U (по показаниям вольтметра), r (по отклонению пятна) и B (по току, проходящему через витки магнитной катушки), подставляем эти величины в уравнение (15):

$$\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^8 \text{ кулон/г} \qquad (16)$$

Заряд электрона. Эксперименты, подобные иллюстрированным рис. 14-3—14-6, показывают, что электрон — отрицательно заряженная частица и что он присутствует во всех веществах. Дальнейшее подтверждение дискретной природы электричества получено на основании опытов, проведенных американским физиком Робертом Милликеном в 1906 г. с целью определения заряда электрона. Прибор, которым он пользовался, схематически изображен на рис. 14-7.

Мельчайшие капли масла или какой-либо другой жидкости разбрызгиваются в верхней части прибора. Некоторые капли попадают через небольшое отверстие в нижнюю камеру. Вполне вероятно, что во время образования капли масла она заряжается за счет трения. Когда эта капля попадает в нижнюю камеру, к металлическим пластинам прилагается напряжение. Если капля заряжена, ее падение можно полностью приостановить подбором такого напряжения, чтобы электрическая сила заряженной частицы была точно равна и направлена противоположно силе тяжести.

Милликен произвел тысячи определений заряда капель масла, глицерина и ртути. Заряд капли был иногда положительным, иногда отрицательным, но во всех случаях он был равен величине, кратной $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *кулон**. Ни в одном случае заряд не был меньше этой величины. Эти опыты ясно показывают, что основной единицей электричества должен быть заряд, равный $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *кулон*. Если электрон является этой основной единицей электричества (мы уверены, что это действительно так), то величина заряда электрона должна быть равна $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *кулон*:

$$e = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ кулон} \qquad (17)$$

Теперь можно использовать эту величину заряда электрона для вычисления его массы. Для этого необходимо знать отношение заряда электрона к его массе e/m. Это отношение вычисляют на основании данных, полученных с помощью приборов, показанных на рис. 14-4 и 14-6. Используя полученное значение $e/m = 1{,}759 \cdot 10^8$ *кулон/г*, находим, что масса электрона

$$m = \frac{1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ кулон/электрон}}{1{,}759 \cdot 10^8 \text{ кулон/г}} = 9{,}11 \cdot 10^{-28} \text{ г/электрон} \qquad (18)$$

---

* Кулон — единица электрического заряда. Его величина может быть оценена по отношению к амперу. 1 ампер — это электрический ток с зарядом 1 *кулон*, проходящий через единицу сечения проводника в 1 *сек*. Следовательно, 1 *моль* электронов имеет заряд 96 500 *кулон*. Для того чтобы через единицу сечения проводника при токе 10 ампер прошел 1 моль электронов, требуется примерно 2,5 *час*.

УПРАЖНЕНИЕ 14-3

Предположим, что в результате пяти измерений заряда капель масла получены следующие значения (в кулонах):

$$4{,}83 \cdot 10^{-19}$$
$$3{,}24 \cdot 10^{-19}$$
$$9{,}62 \cdot 10^{-19}$$
$$6{,}44 \cdot 10^{-19}$$
$$4{,}80 \cdot 10^{-19}$$

а) Разделите каждый заряд на наименьшее значение, чтобы определить относительные величины этих зарядов.

б) Предположив, что ошибка каждого измерения составляет $\pm 0{,}04 \cdot 10^{-19}$, решите, какой заряд имеет электрон, судя по этим экспериментам.

14-2.2. «Наблюдение» положительных ионов

Можно провести опыты, в которых обнаруживаются положительные ионы и измеряются их свойства (заряд и масса). Такие опыты аналогичны тем, которые мы описали для электронов. Для этой цели можно использовать газоразрядную трубку, изображенную на рис. 14-3, так как измерения показывают присутствие и положительно заряженных частиц, и электронов. Электроны движутся ускоренно к положительному электроду, а положительно заряженные ионы ускоряются в противоположном направлении, к отрицательному электроду. Эти ионы могут выходить из прибора в виде пучка, как и электроны (см. рис. 14-4). По отклонениям этих пучков ионов в электрическом и магнитном полях можно измерить заряды и массы положительных ионов.

В результате таких экспериментов обнаружены два очень важных различия между положительными ионами и электронами.

1. Отношение заряда к массе для положительных ионов изменяется для разных газов, заполняющих разрядную трубку, неодинаково. При измерении e/m для электронов получается одно и то же значение независимо от газа, заполняющего трубку.

2. Отношение заряда к массе для положительных ионов гораздо меньше, чем для электронов. Все это означает, что положительные ионы образуются из газа в трубке. Установлено, что электрический заряд возникает при удалении от атома или молекулы одного или нескольких электронов. Следовательно, величина отношения заряда к массе для положительных ионов зависит от природы газа, так как каждый вид атома (или молекулы) имеет определенную массу.

«Взвешивание» положительных ионов. Масс-спектрограф. Масс спектрограф — это прибор, с помощью которого можно измерять массы отдельных атомарных или молекулярных ионов. Один из таких приборов

показан на рис. 14-8. Положительные ионы ускоряются при прохождении через отверстие в отрицательном электроде, а затем проходят через однородное магнитное поле. Слева на рис. 14-8 изображен прибор, помещенный между полюсами сильного магнита, справа — увеличенный масс-спектрограф, в котором магнитное поле направлено вертикально. Это часть масс-спектрографа, которая видна, если смотреть от одного полюса магнита по направлению к другому.

Положительные ионы можно получить в газоразрядной трубке, подобной изображенной на рис. 14-3. Однако чаще атомы или молекулы газа бомбардируют пучком электронов (см. рис. 14-8). Если летящие электроны обладают достаточной энергией, то при соударении с молекулами газа они вызывают образование положительных ионов. На рис. 14-8 показано, что неон поступает снизу. Газ проходит через пучок электронов, и некоторые из атомов сталкиваются с электронами, в результате чего образуются положительные ионы Ne^+ и Ne^{2+}. Эти ионы движутся ускоренно к электроду с отверстием. Когда положительные ионы попадают в магнитное поле, их путь искривляется. Радиус кривизны будет большим, если масса иона велика, и малым при большом заряде. Таким образом, путь каждого положительного иона имеет форму дуги, определяемую его

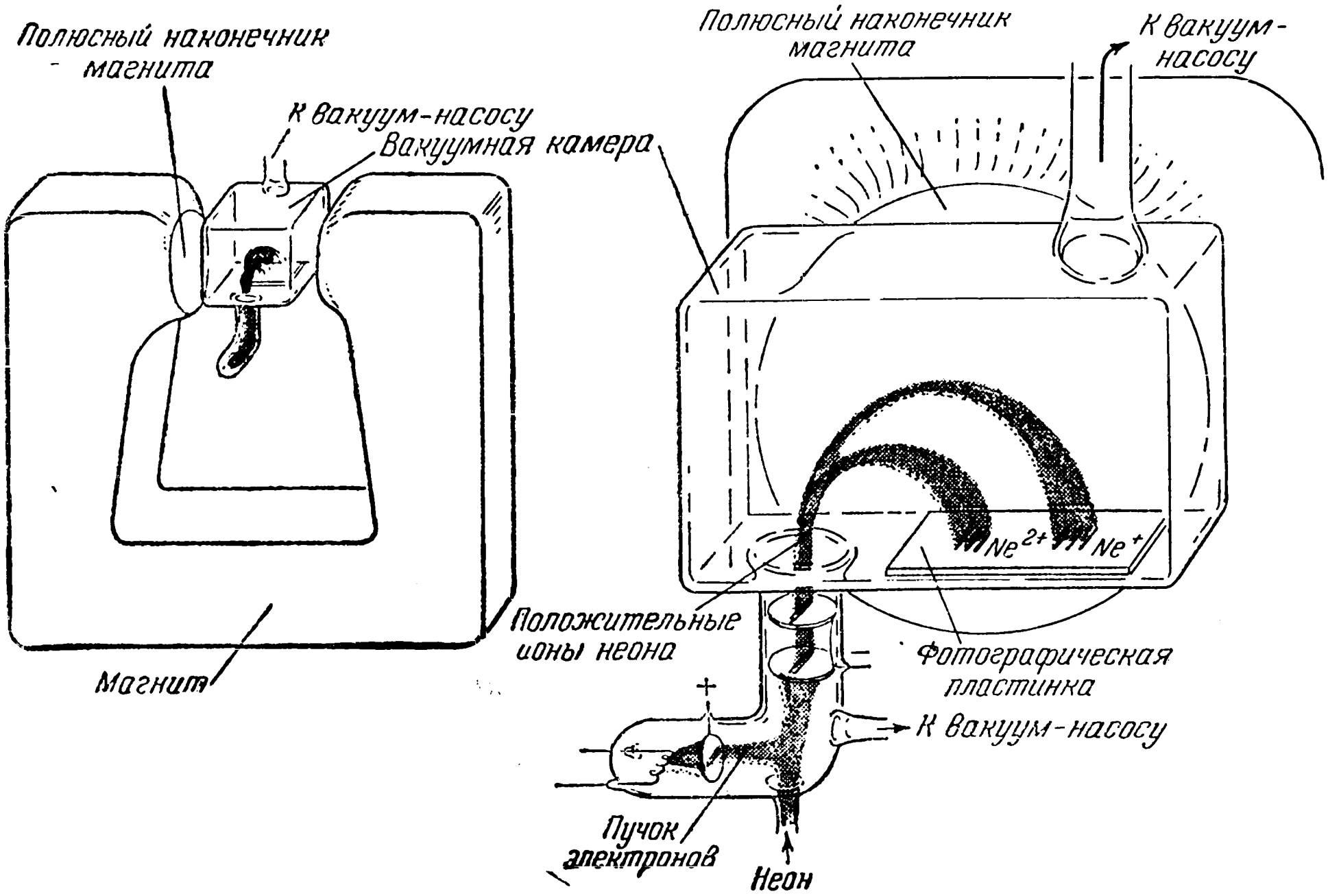


Рис 14-8. Масс-спектрограф и масс-спектр неона.

массой и зарядом. Описав дугу 180°, ионы собираются на фотографической пластинке. Удар иона о фотографическую пластинку вызывает реакцию, которая приводит к потемнению чувствительной поверхности точно так же, как при освещении. Такая регистрация показывает место удара каждого иона, которое определяется отношением заряда к массе этой частицы. Измерение положения каждого пятна на пластинке дает представление о массах ионов. Полученная на пластинке картина называется масс-спектром.

Когда в спектрограф вводят неон, масс-спектр представляет собой две группы по три полосы в каждой, далеко отстоящие друг от друга. Три полосы, соответствующие большим радиусам, вызваны ионами неона с единичным положительным зарядом, а три полосы, соответствующие малым радиусам, вызваны ионами с двойным зарядом. Для каждого ионного заряда имеется по три расположенные близко друг к другу полосы, которые показывают, что неон состоит из атомов с тремя разными массами, т. е. обычный неон состоит из трех различных изотопов. Относительная распространенность этих изотопов определяется по интенсивности полос, вызванных каждым пучком ионов.

УПРАЖНЕНИЕ 14-4

С помощью масс-спектрографа найдено, что хлор Cl_2 образует ионы Cl_2^+, Cl^+ и Cl^{2+}. Зная, что существуют два изотопа хлора — с массовыми числами 35 (75%) и 37 (25%), опишите качественно картину масс-спектра. Какой ион обусловливает полосы с самым большим радиусом, какой — полосы с самым малым радиусом? Сколько полос образует каждый ион?

На рис. 14-8 показан масс-спектрограф, в котором для обнаружения положительных ионов используется фотографическая пластинка. Возможны также и другие способы регистрации ионов. Ионы, распределившиеся в соответствии с массой и зарядом, могут быть «подсчитаны» с помощью устройства для измерения заряда. Преимущество такого устройства состоит в том, что результат можно записывать непрерывно на движущейся бумажной ленте, не прибегая к сложному и медленному фотографическому процессу.

Отношение заряда к массе положительного иона e/m. В масс-спектрографе траектория ионов определяется теми же факторами, которые мы рассматривали при измерении e/m для электрона. Мы получили уравнение (19), позволяющее вычислить e/m:

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{r^2B^2} \tag{19}$$

Здесь e — заряд электрона; m — масса электрона; U — ускоряющее напряжение; B — напряженность магнитного поля.

Заряд положительных ионов равен e, $2e$ или, в общем виде, ne, где n — целое число. Обозначим массу положительного иона M. Теперь мы можем решить уравнение (19) для массы M как функции U, B (в контро-

лируемых условиях опыта), n (которое равно 1, 2, 3 или любому другому небольшому целому числу) и r — радиуса, измеряемого по фотографической пластинке:

$$M = \frac{ner^2B^2}{2U} \tag{20}$$

С помощью уравнения (20) мы можем проверить количественно наше представление о массах и зарядах ионов. Две группы, состоящие из трех полос каждая, сразу же наводят на мысль, что одна группа вызвана тремя изотопами с одинаковым ионным зарядом, а вторая — теми же изотопами с другим ионным зарядом. Измерение радиусов показывает, что одна группа полос имеет больший радиус точно на величину $\sqrt{2}$. Это отношение согласуется с предположением, что одна группа ионов имеет заряд 1+, а другая — заряд 2+. Вычисления, произведенные при условии, что $n = 1$ для внешней группы полос, в сочетании с точно измеренными радиусами траекторий, соответствующих трем полосам на пластинке, дают массы изотопов, соответствующие 20, 21 и 22 *г/моль*, т. е. трех устойчивых изотопов неона. Если же для этой внешней группы полос принять значение $n = 2$, то вычисленные массы будут соответствовать массам изотопов 40, 42 и 44 *г/моль*. Выбор между двумя предполагаемыми значениями n обычно легко сделать на основании химических свойств присутствующих атомов или молекул.

УПРАЖНЕНИЕ 14-5

Предположим, что для измерения отношения заряда к массе ионов фтора используется масс-спектрограф. Фтор имеет только один устойчивый изотоп с атомным весом 19,0 *г/моль*. На основании вычисленного отношения заряда к массе, равного $5{,}08 \cdot 10^3$ *кулон/г*, и предположения, что ион имеет единичный отрицательный заряд, вычислите массу одного иона. Повторите вычисление для иона, имеющего двойной отрицательный заряд. Теперь вычислите число Авогадро по весу 1 моля ионов фтора, используя каждое из ваших двух вычислений. Какое значение для ионного заряда вы выберете? Будет ли правильным и другое значение?

14-2.3. «Наблюдение» ядер. Строение атома

Мы уже описали опыты, которые показывают, что атомы действительно существуют и что они состоят из заряженных частиц. Мы знаем также, что весь положительный заряд атома сосредоточен в очень малой, но плотной части, называемой ядром. Отрицательно заряженные электроны большую часть времени находятся на относительно большом расстоянии от ядра. История создания первой модели атомного ядра весьма интересна.

Первая модель атома, предложенная Дж. Томсоном в 1898 г., была основана на предположении, что атом — это положительно заряженный шар, в который внедряются электроны. Такое представление об атоме бы-

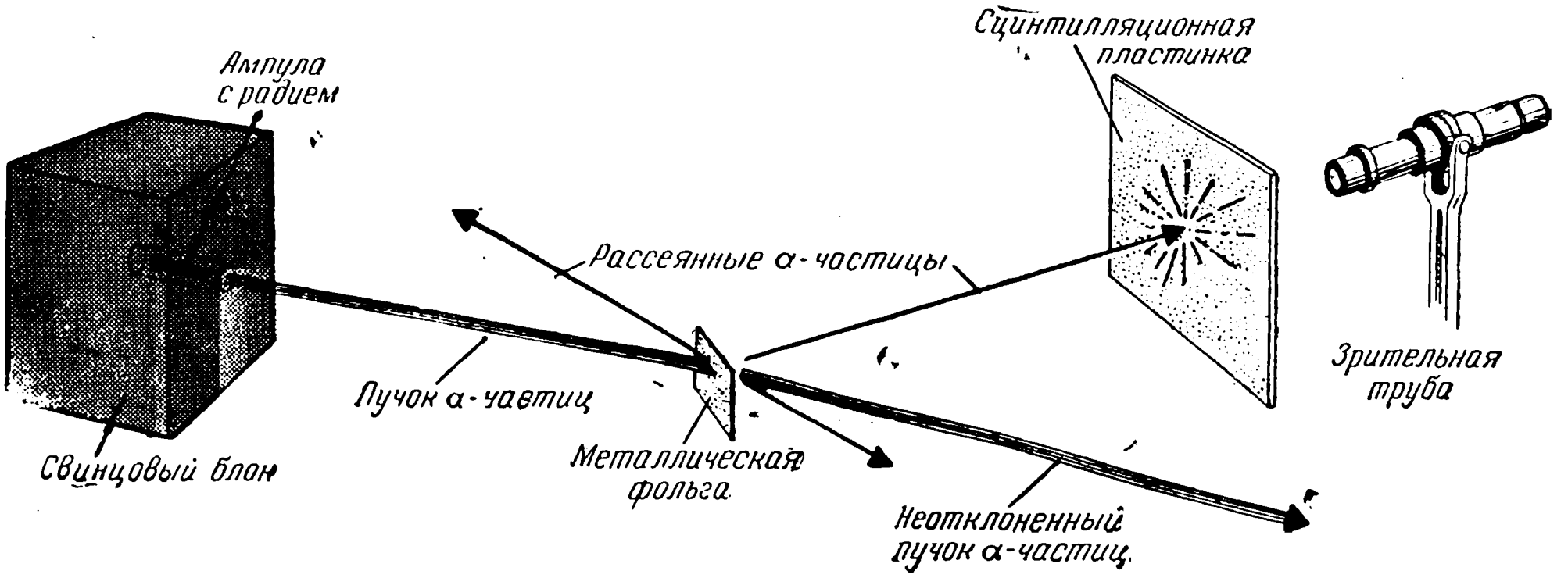


Рис. 14-9. Схема установки Резерфорда для наблюдения рассеяния α-частиц металлической фольгой. Установка помещается в вакуумную камеру.

ло не вполне удовлетворительно, так как оно не могло быть использовано для предсказания или объяснения химических свойств атома. Наконец, в 1911 г. ряд экспериментов, выполненных Эрнестом Резерфордом, показал, что от модели атома Томсона следует отказаться.

Эксперимент, выполненный Резерфордом с сотрудниками, заключался в бомбардировке золотой фольги α-частицами, которые представляют собой ядра гелия с двойным зарядом. Прибор, которым они пользовались, показан на рис. 14-9. α-Частицы образовывались в результате радиоактивного распада радия. Узкий пучок этих частиц вылетал из глубокого отверстия в свинцовом блоке. Пучок α-частиц направлялся на тонкую металлическую фольгу, которая имела толщину приблизительно 10 000 атомов. α-Частицы обнаруживали по свечению, которое они вызывали при столкновении со сцинтилляционными экранами — пластинами, покрытыми сульфидом цинка, очень похожими на экран телевизионной трубки. Экран смонтирован на подставке так, что он может двигаться по окружности с центром на одной линии с точкой, где α-частицы сталкиваются с фольгой. За экраном расположен телескоп, с помощью которого можно регистрировать и подсчитывать даже очень слабые вспышки света, возникающие при ударе отдельной α-частицы в сцинтилляционный экран. Прибор помещен в вакуумную камеру, чтобы не было отклонений, связанных со столкновением α-частиц с молекулами газа.

С помощью такого прибора было обнаружено, что почти все α-частицы проходят через фольгу, не отклоняясь от первоначального направления. Посмотрим, согласуется ли этот результат с моделью атома, предложенной Томсоном. Напомним, что эта модель атома предполагает, что положительный заряд распределен равномерно по всему объему атома, а отрицательно заряженные электроны внедряются в него. Поскольку вес электронов очень мал, положительный заряд составляет почти всю массу атома. Таким образом, согласно модели Томсона, атом имеет равномерно распределенную плотность.

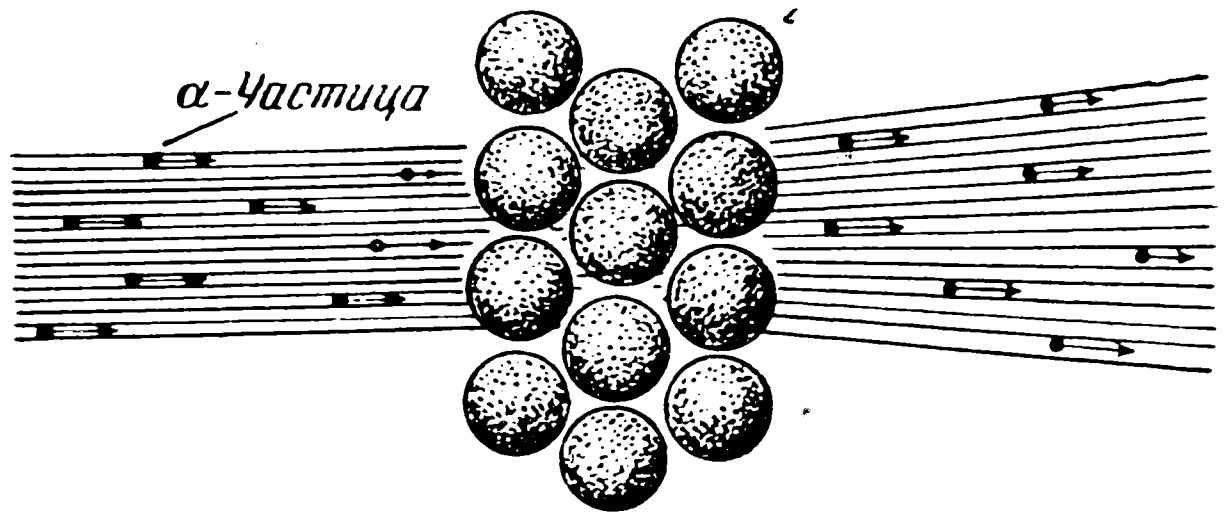


Рис. 14-10. Рассеяние α-частиц металлической фольгой, состоящей из атомов, по Томсону

Представим, что наша тонкая металлическая фольга состоит из атомов в соответствии с моделью Томсона. На основании физических свойств твердого вещества предполагается, что атомы расположены близко друг к другу, поэтому металлическая фольга будет выглядеть так, как показано на рис. 14-10. Конечно, в действительности толщина фольги составляет 10 000 атомов. Что происходит с α-частицами, если ими бомбардируют твердое вещество с такой однородной плотностью? Прежде всего можно подумать, что они остановятся или будут отброшены назад в результате столкновения с атомами. Однако известно, что α-частицы проходят прямо через металлическую фольгу, поэтому мы должны пересмотреть наши представления. Когда мы стреляем в бумажную мишень из дальнобойной винтовки, пуля легко пробивает бумагу. α-Частицы, испускаемые радием, обладают очень высокой кинетической энергией и очень похожи на пули, вылетающие из такого ружья. Возможно, благодаря очень высокой кинетической энергии α-частица проходит прямо через атомы металлической фольги. Поскольку пуля, направленная в бумагу, проходит через нее, не изменяя своего направления, можно предположить, что и α-частица также будет проходить через металлическую фольгу без отклонения.

Таким образом, можно считать, что металлическая фольга, согласно модели Томсона, имеет по существу однородную плотность. Если это действительно так, то летящие α-частицы не могут отклоняться на большие углы. В лучшем случае α-частицы будут лишь слегка отклоняться в результате частых столкновений с множеством атомов. Эта модель предсказывает рассеянное распределение, изображенное на рис. 14-10.

Казалось бы, первые результаты опытов Резерфорда хорошо согласуются со строением атома по Томсону. Но при более тщательной проверке было сделано удивительное открытие. Резерфорд с сотрудниками обнаружил, что при вращении экрана вокруг металлической фольги на экране появляются редкие вспышки для многих углов; некоторые из этих углов близки к 180°. Это возможно лишь в том случае, если некоторые α-частицы отскакивают назад при лобовом столкновении с неподвижным предметом. По словам Резерфорда, «это почти так же невероятно, как если

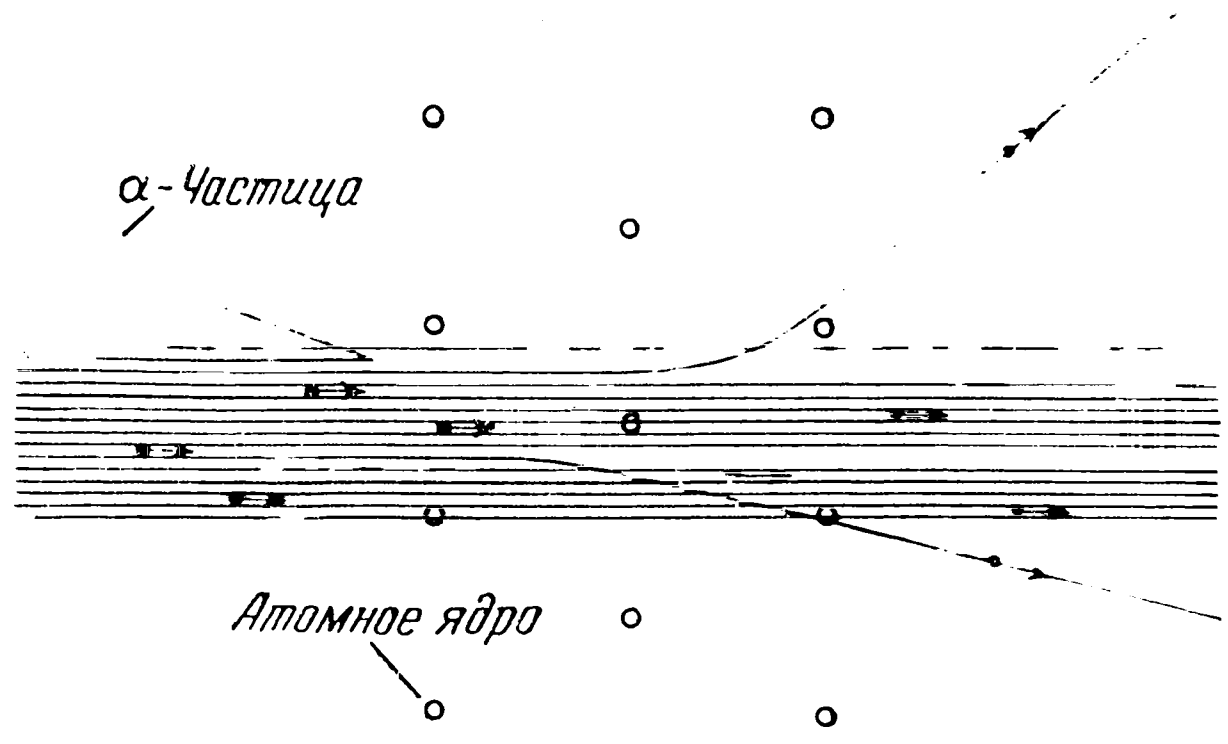


Рис. 14-11. Рассеяние α-частиц фольгой, состоящей из атомных ядер, по Резерфорду.

бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом в кусок папиросной бумаги, а он бы отскочил назад и попал в вас». Принимая модель атома Томсона, невозможно объяснить одновременное наблюдение отклонений с большими и малыми углами.

Для объяснения этих экспериментальных результатов Резерфорд предложил новую модель атома. Он высказал мысль, что атом занимает сферический объем радиусом приблизительно 10^{-8} *см* и что в центре каждого атома находится ядро с радиусом приблизительно 10^{-12} *см*. Далее он предположил, что в ядре сосредоточена основная часть массы атома и что оно также имеет положительный заряд, величина которого кратна заряду электрона. Часть пространства с внешней стороны ядра должна быть занята электронами. Как мы видим из рис. 14-11, согласно модели Резерфорда, большая часть объема атома должна быть областью с очень низкой плотностью.

Приняв такую модель атома, мы можем объяснить, как α-частицы отражаются и под большими и под малыми углами. Если α-частицы ударяются о металлическую фольгу, состоящую из атомов, по Резерфорду, то заметно отклоняется только очень небольшая часть частиц. Тяжелые, быстро движущиеся α-частицы могут проходить через слой гораздо более легких электронов не отклоняясь. Основная часть объема металлической фольги представляет собой относительно пустое пространство, поэтому большинство α-частиц проходит через металл без отклонения. Однако для небольшого количества частиц возможно отклонение на очень большие углы. Поскольку и α-частица, и атомное ядро заряжены положительно, они взаимно отталкиваются. Сила отталкивания становится большой лишь в том случае, когда α-частица проходит совсем близко от ядра. Атомное ядро гораздо тяжелее α-частицы, поэтому оно может значительно отклонять α-частицу, так же как и стальной столб может отклонить винтовочную пулю.

Помимо того что опыты Резерфорда позволили качественно представить строение атома, они дают метод измерения заряда ядра. Сила, с которой ядро действует на α-частицу, зависит от величины заряда ядра. Резерфорд показал, как относится число α-частиц, отраженных под каким-либо углом, к величине заряда ядра. Первые такие измерения заряда ядра были не очень точными, но они показали, что различные элементы имеют разные заряды ядра. В дальнейшем, к 1920 г. метод отражения α-частиц был настолько усовершенствован, что его можно было применять для точного определения заряда ядра.

14-3. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Существует несколько методов, с помощью которых можно определить размеры атомов в молекулах различных веществ. Часть из них обобщена под названием «спектроскопические» методы, так как они основаны на взаимодействии света с веществом. Измерения дают представление о размере атома в том смысле, что они показывают, насколько плотно прилегают атомы друг к другу. Расстояния между атомами, измеренные спектроскопически, служат основой для определения размеров атомов.

14-3.1. Свет и спектр частот

Свет можно охарактеризовать его частотой или длиной волны. Для того чтобы понять значение этих терминов, представим волны на воде, приближающиеся к берегу и ударяющие в него. На рис. 14-12 показаны два измерения, которые мы можем произвести для характеристики волн: расстояние между гребнями волны и промежуток времени между двумя волнами. Расстояние между гребнями называется длиной волны и может быть выражено в сантиметрах. Промежуток времени между двумя волнами τ показывает, как часто проходят волны через определенную точку. Обычно применяют обратную величину $1/\tau$. Эта величина с размерностью «число волн в секунду» называется частотой и обозначается ν (греческая буква «ню»). Свет, который представляет собой электромагнитные волны, распространяющиеся в пространстве, имеет свойства, очень похожие на свойства волн на поверхности воды. Электромагнитные волны изменяются периодически, как и волны на воде, поэтому они могут быть охарактеризованы частотой. Таким образом, свет проходит через пространство при определенном расстоянии между «гребнями волны». Это расстояние называется длиной волны.

На рис. 14-13 показан спектрограф — прибор, с помощью которого обнаруживаются составные части света с разными длинами волн. Свет, проходящий через узкую щель, фокусируется линзой в луч. Этот луч проходит через призму. Каждая составная часть света преломляется (отклоняется) треугольной призмой, но различные частоты (цвета́) отклоняются под разными углами. В результате частотные составляющие света, прохо-

дящие через щель, могут быть изучены по картине, запечатленной на фотопленке. Источником света служит вольфрамовая проволока, нагретая до температуры приблизительно 1000° С электрическим током.

Такое разделение света на составляющие его частоты образует спектр. Этот спектр записывается на фотопленку, так как потемнение пленки (при проявлении) определяется интенсивностью света. По спектру мы видим, что различные цвета соответствуют разным частотам. Найдено, что голубой свет имеет частоту около $7{,}5 \cdot 10^{14}$ волн в 1 *сек* или, по общепринятой терминологии, $\nu = 7{,}5 \cdot 10^{14}$ *цикл/сек* (или герц). Красный свет имеет более низкую частоту: $\nu = 4{,}3 \cdot 10^{14}$ герц.

Опыт, иллюстрированный рис. 14-13, показывает и другой очень важный факт. Фотопленка затемняется и при больших углах, чем тот, при котором появляется голубой свет, и при меньших углах по сравнению с тем,

Рис. 14-12. Волну можно охарактеризовать двумя параметрами — длиной и временем распространения.

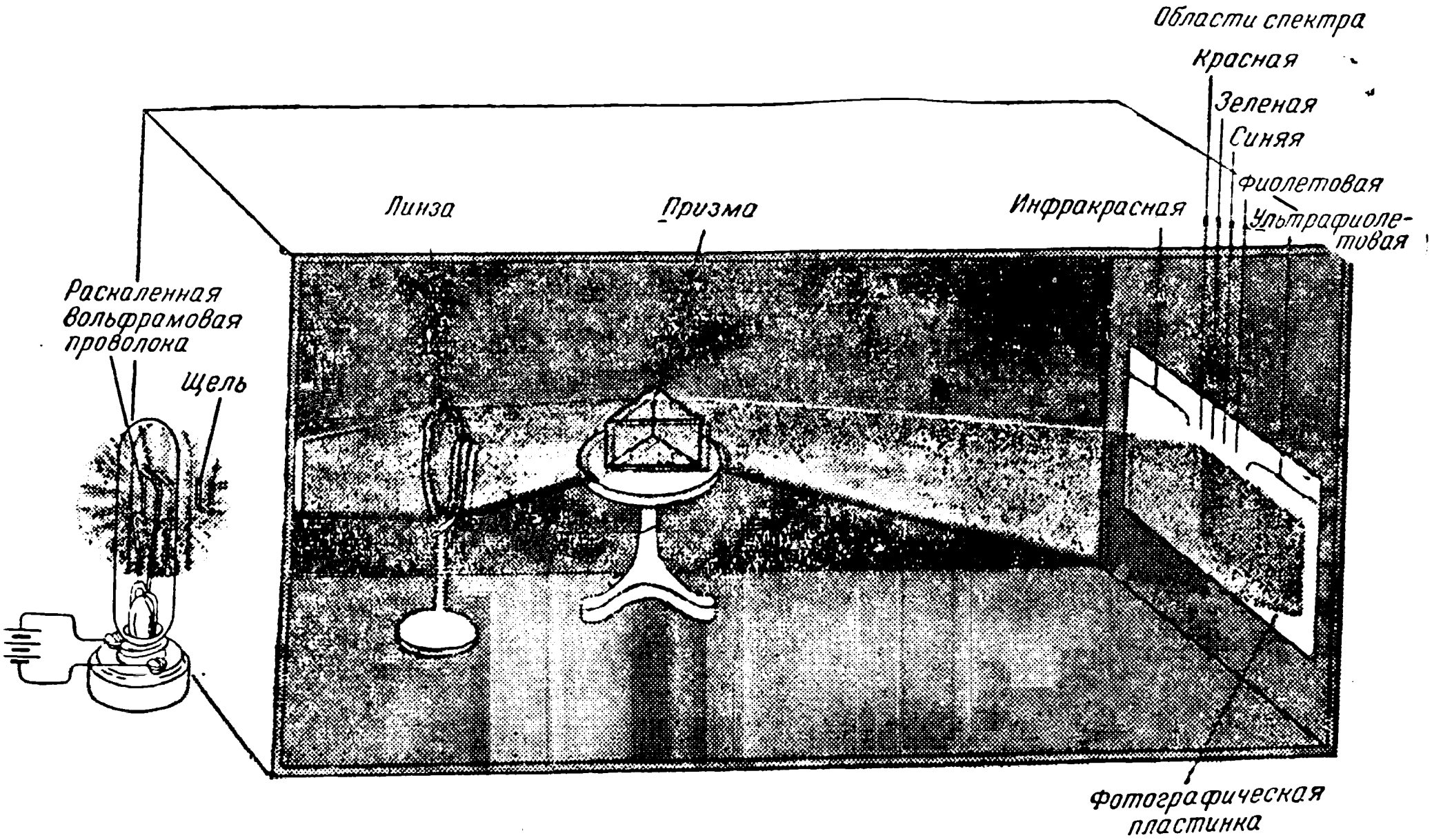


Рис. 14-13. Простой спектрограф

при котором появляется красный свет. Это означает, что излучение, испускаемое раскаленной проволокой, содержит также и другие частоты, невидимые для глаза человека. *Частоты, более низкие, чем частота красного света, называются* ***инфракрасными*** *частотами. Частоты, более высокие, чем частота фиолетового света, называются* ***ультрафиолетовыми*** *частотами.*

Теперь ученые знают, что электромагнитное явление, называемое светом, включает огромную область частот — гораздо более широкую, чем сравнительно узкая область, которую различает глаз человека. На рис. 14-14 показаны пределы, которые полностью изучены, и даны названия различным областям спектра.

С целью изучения размеров атомов особое значение для химиков имеют три области спектра или пределы частот света. Мы кратко рассмотрим каждую из них.

14-3.2. Дифракция рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи — это световые волны с частотой около 10^{18} герц и длиной волны около 10^{-8} *см*. Такие световые волны, отражаясь от поверхности кристалла, дают определенную картину на фотопленке. Характер картины определяется расстояниями между атомами в кристалле и их пространственным расположением. Такая картина получается только от рентгеновских лучей, так как она создается в результате рассеяния, возмож-

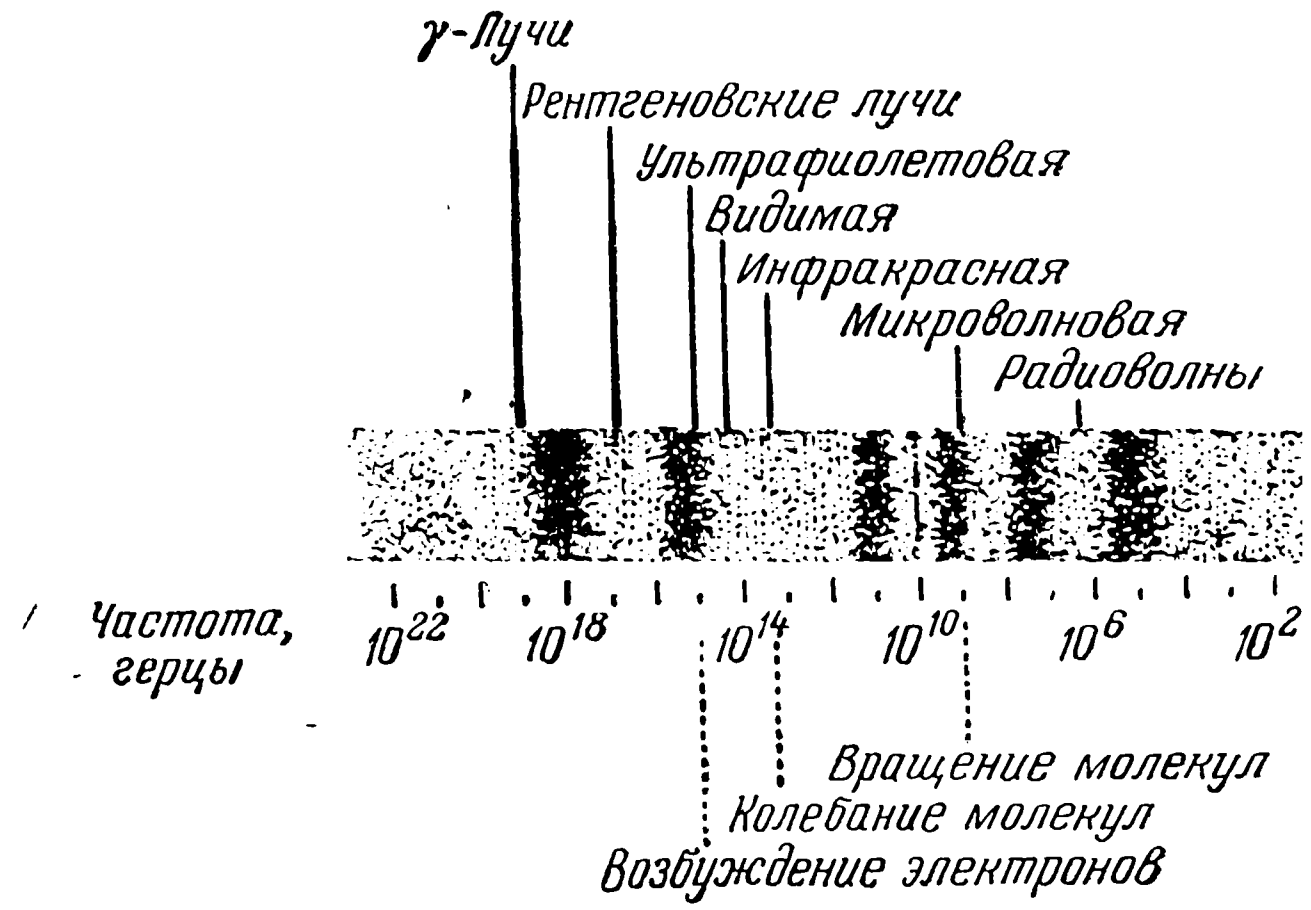


Рис. 14-14. Полный спектр электромагнитного излучения.

ного лишь в том случае, когда длина волны света близка к расстояниям между атомами в кристалле. Поэтому, зная длину волны рентгеновских лучей, мы можем судить о расположении атомов в кристалле.

На рис. 14-15 показаны три рентгенограммы, полученные от небольших кристаллических частиц металлической меди, алюминия и натрия. Качественное сходство рентгенограмм для меди и алюминия доказывает, что они имеют одинаковое строение кристаллов. Точное измерение расстояний между линиями показывает, что атомы в кристаллах меди расположены так же, как атомы в кристаллах алюминия, но ближе друг к другу. Расположение линий на рентгенограмме натрия не похоже ни на один из предыдущих случаев. Атомы натрия образуют кристаллическую решетку другого типа.

Метод дифракции рентгеновских лучей применяется при исследовании твердых веществ и дает такие же подробные сведения о геометрии кристалла, как и те, которые приведены для твердого хлористого натрия на рис. 5-10, стр. 122.

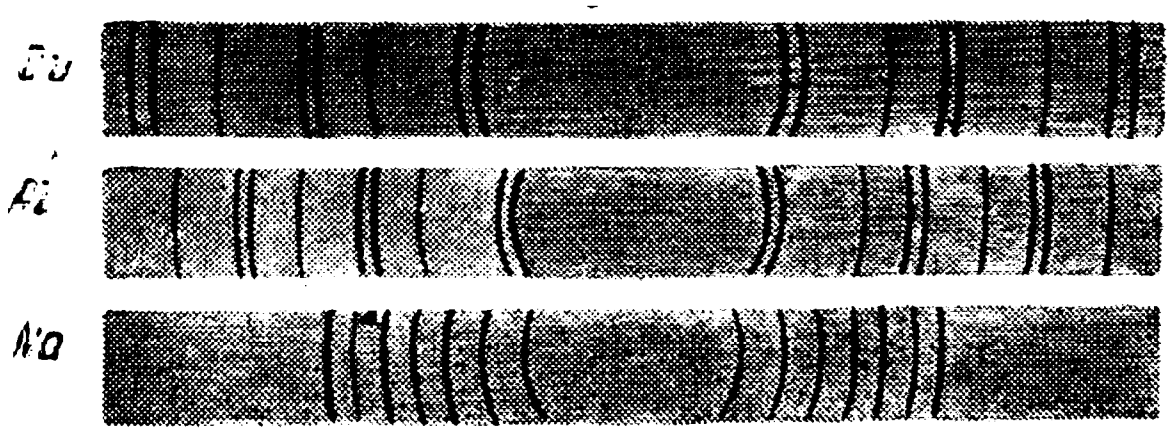


Рис. 14-15. Рентгенограммы порошков меди, алюминия и натрия.

14-3.3. Микроволновая спектроскопия. Молекулярные вращательные спектры

Радиоволны — это световые лучи с макроскопическими длинами волн (т. е. порядка нескольких метров). Используя приборы, сходные с генераторами радиоволн, можно получить «микроволновый» свет с длинами волн от 1 *мм* до 10 *см*. В этой области спектра поглощают свет молекулы газа вследствие возбуждения вращательного движения молекул. Частоты этого вращательного движения, показанные на рис. 7-8 (стр. 176), зависят от расстояния между атомами и центром тяжести молекулы.

Микроволновая спектроскопия применима только к газам, но она дает очень высокую точность. Межатомные расстояния и строение могут быть определены для молекул, содержащих небольшое число атомов.

14-3.4. Инфракрасная спектроскопия. Молекулярные колебательные спектры

Свет, частота которого лежит в спектре сразу же за красным концом видимой области спектра, называется инфракрасным светом. Его частоты находятся в пределах от $2 \cdot 10^{13}$ до $12 \cdot 10^{13}$ герц (при длинах волн $1{,}5 \cdot 10^{-3}$—$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *см*). Молекулы в этой области спектра поглощают свет, и анализ частот показывает, что поглощение связано с возбуждением колебательного движения. Эти колебания атомов в молекуле происходят

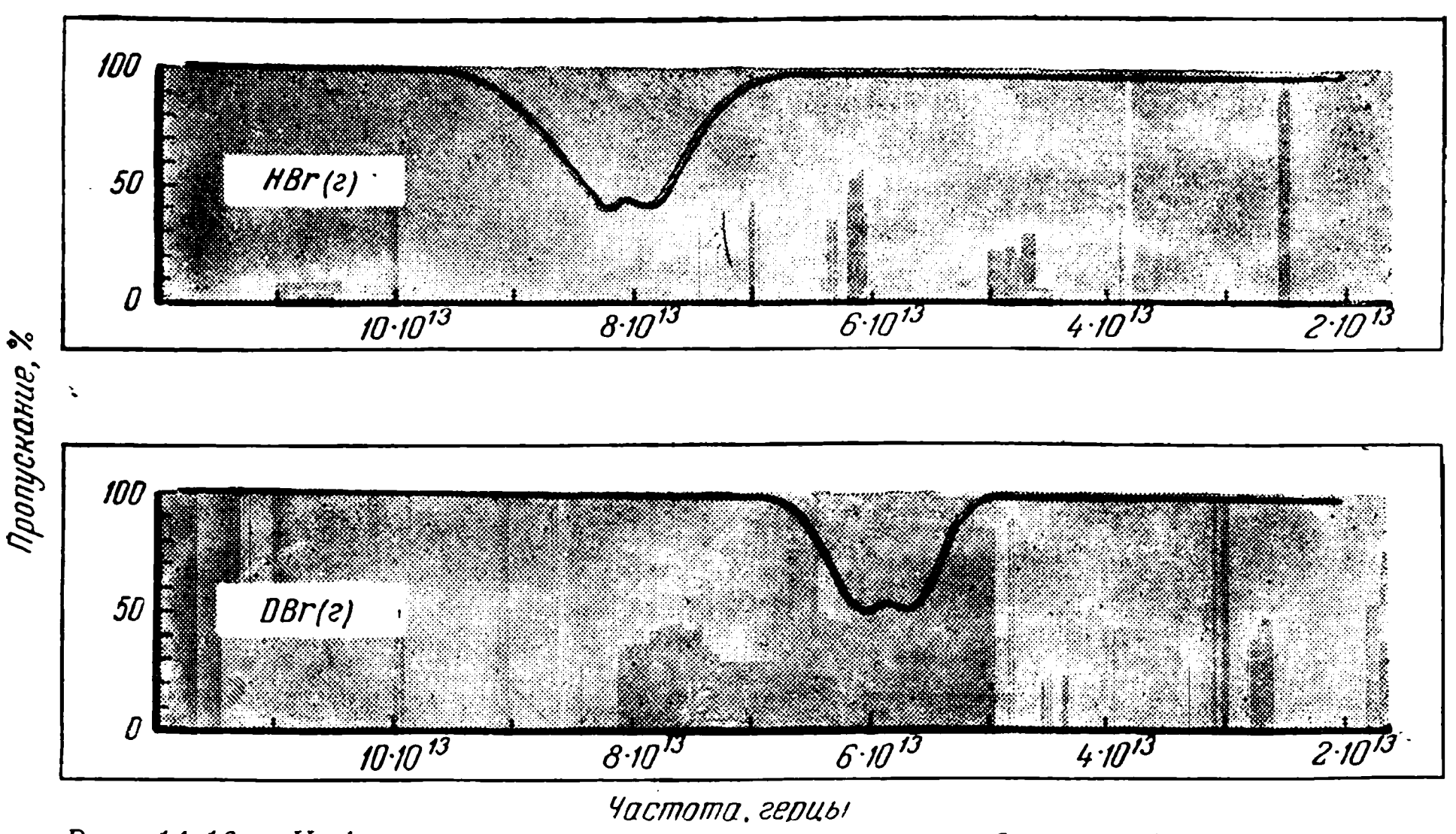


Рис. 14-16. Инфракрасные спектры поглощения газообразных HBr и DBr.

с определенными частотами и очень похожи на колебательные движения шариков на пружинах в модели молекулы. Эти собственные колебания определяются массой атомов, формой молекулы и силой химических связей, соединяющих атомы в молекулу. Частоты света, поглощаемого молекулами газа, дают сведения о молекулярных моментах инерции, геометрической форме молекулы и о химических связях. Кроме того, инфракрасная спектроскопия может быть легко распространена и на изучение веществ в жидком и твердом состояниях, поэтому она нашла широкое применение в химии.

На рис. 14-16 сравниваются инфракрасные спектры поглощения газообразных бромистого водорода HBr и бромистого дейтерия DBr. На горизонтальной шкале указана частота. Вертикальная шкала показывает для данной частоты процент света этой частоты, прошедшего через обра-

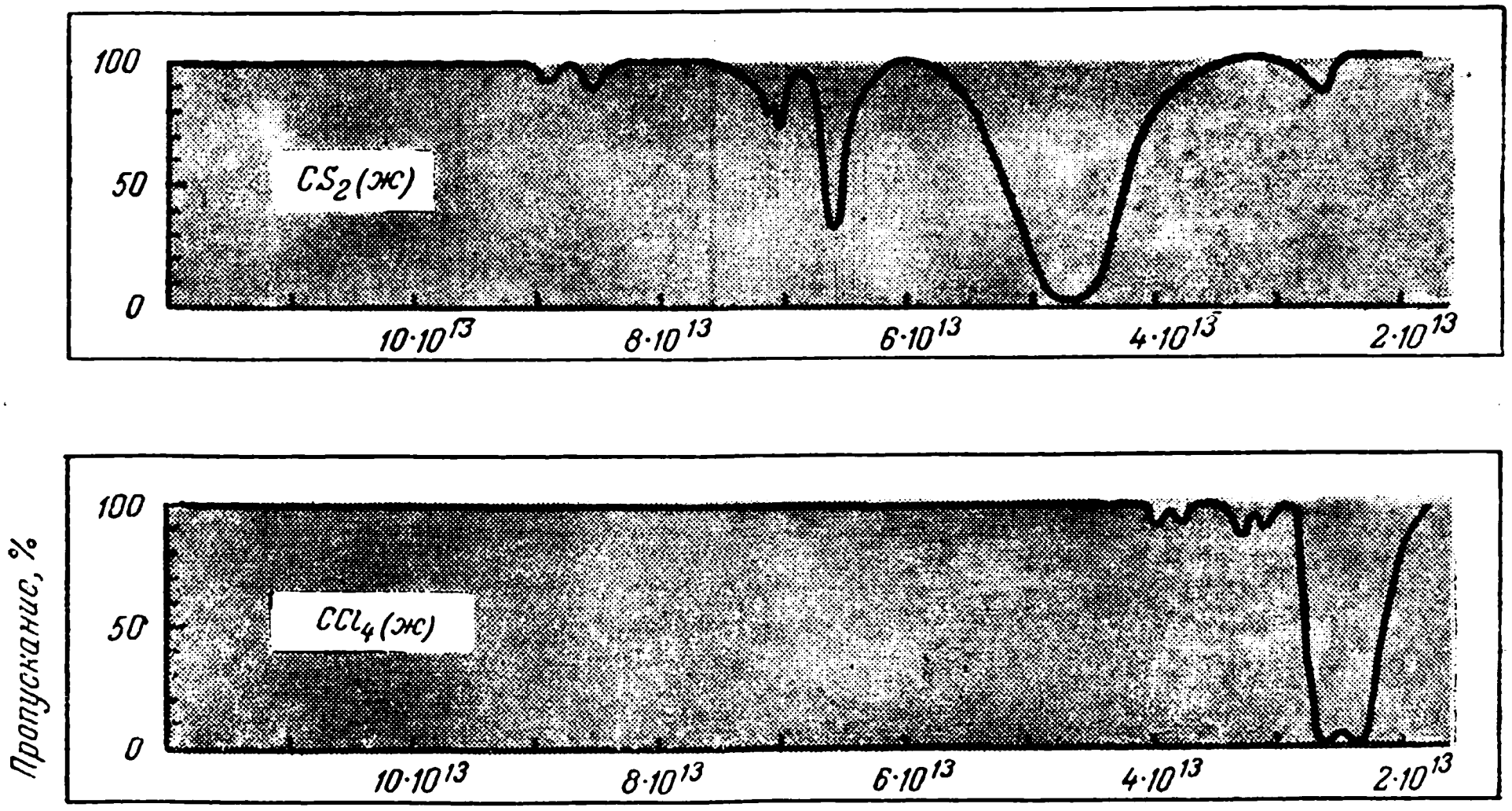


Рис. 14-17 Инфракрасные спектры поглощения жидкостей — четыреххлористого углерода CCl_4, сероуглерода CS_2 и смеси этих двух веществ

зец. Так, показание 100% означает, что весь свет прошел; следовательно, для этой частоты поглощения света не наблюдается. Газообразный HBr поглощает только в одной области спектра, приблизительно $7{,}9 \cdot 10^{13}$ герц. Это поглощение соответствует колебательному возбуждению химической связи в HBr. В молекуле имеется только одна связь и, следовательно, лишь одна область поглощения. Спектр газообразного DBr аналогичен спектру HBr, но поглощение происходит приблизительно при $5{,}9 \cdot 10^{13}$ герц. Конечно, химические свойства DBr и HBr одинаковы, поэтому химическая связь в DBr идентична связи в HBr. Тем не менее колебательные частоты этих двух молекул различаются, так как атомы H и D имеют разные массы. Поскольку атом дейтерия тяжелее атома водорода, он колеблется медленнее.

Более сложные молекулы с двумя или несколькими химическими связями дают усложненные спектры поглощения. Однако каждая молекула имеет такой характерный спектр, что по этому спектру можно обнаружить присутствие данного вещества. Например, на рис. 14-17 показаны спектры поглощения жидкого четыреххлористого углерода CCl_4 и жидкого сероуглерода CS_2. Нижний спектр принадлежит жидкому CCl_4, содержащему небольшое количество CS_2. Поглощение CS_2 ясно видно на спектре смеси, так что инфракрасный спектр можно использовать для обнаружения примеси и определения ее концентрации.

Значение инфракрасных спектров для идентификации веществ, проверки их чистоты и количественного анализа очень велико, и это объясняет широкое применение этих спектров при изучении строения молекул. Для характеристики чистого вещества инфракрасный спектр столь же важен, как и температура плавления. Таким образом, инфракрасная спектроскопия стала одним из важнейших методов, используемых химиками.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Соединение углерода и водорода содержит 1,0 *г* водорода на каждые 3,0 *г* углерода. Каково отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода в этом соединении?
2. Известны два соединения, содержащих только вольфрам и углерод. Одно из них — очень твердый сплав карбид вольфрама, используемый для изготовления режущих инструментов. Анализ этих соединений дает 1,82 *г* вольфрама для одного и 3,70 *г* для другого на 0,12 *г* углерода. Определите эмпирические формулы соединений.
3. Джон Дальтон полагал, что вода имеет формулу HO (прошло полвека, прежде чем была принята формула воды H_2O). Какие относительные веса он получил для атомов кислорода и водорода?
4. Азот образует пять соединений с кислородом, в которых 1,00 *г* азота соединен с 0,572, 1,14, 1,73, 2,28 и 2,85 *г* кислорода соответственно. Покажите, что веса элементов в этих соединениях относятся друг к другу

как небольшие целые числа. Объясните эти данные на основании атомно-молекулярной теории.

5. Пользуясь приложением 3, укажите два металла, соединения которых дают при электролизе такое же число молей этих металлов, что и окись алюминия в условиях опыта, иллюстрированного рис. 14-2.
6. При пропускании n кулонов электричества из раствора $SnSO_4$ осаждается 0,119 *г* олова. Какое количество электричества необходимо для осаждения 0,119 *г* олова из раствора $Sn(SO_4)_2$?
7. Допустим, к трем электролизерам (см. рис. 14-2) подсоединены еще два. На одном из электродов одного электролизера выделяется медь из раствора $CuSO_4$, а на одном из электродов в другом электролизере пары брома Br_2 превращаются в ионы брома Br^-. Сколько граммов Cu и Br^- образуется при этом?
8. Окись углерода CO поглощает свет при частотах около $1{,}2 \cdot 10^{11}$, $6{,}4 \cdot 10^{13}$ и $1{,}5 \cdot 10^{15}$ герц и не поглощает света при промежуточных частотах.
   а) Назовите области спектра, в которых окись углерода поглощает (см. рис. 14-14).
   б) Объясните, почему окись углерода бесцветна.
9. Длина волны и частота света определяются выражением $\lambda = c/\nu$, где λ — длина волны, *см*; ν — частота, герцы; $c = 3{,}0 \cdot 10^{10}$ *см/сек* — скорость света. Вычислите длину волны, соответствующую каждой из трех частот, поглощаемых CO (см. задачу 8). Выразите ответ сначала в сантиметрах, а затем в ангстремах (1 Å $= 10^{-8}$ *см*).
10. Молекула кислорода «приобретает» молекулярное колебание при частоте $2{,}4 \cdot 10^{13}$ герц. Давление таково, что молекула кислорода сталкивается с другими молекулами приблизительно 10^9 раз в 1 *сек*. Сколько колебаний может совершить молекула между столкновениями?
11. В наблюдательную камеру прибора Милликена ввели несколько капель масла, а затем приложили и отрегулировали напряжение. Можно сделать так, чтобы одна капля оставалась неподвижной, некоторые двигались вверх, а некоторые продолжали падать. Объясните это явление.
12. Частицы пыли можно удалить из воздуха, если пропустить его через электрический разряд, а затем между двумя противоположно заряженными металлическими пластинами. Объясните, каким образом удаляется пыль.
13. Сколько электронов весят один грамм? Каков будет вес 1 «моля» электронов?
14. Сколько приблизительно молекул будет в каждом кубическом сантиметре трубки, изображенной на рис. 14-3, когда появляется свечение? Когда свечение исчезает из-за слишком низкого давления?

15. Опишите спектр, получаемый на фотографической пластинке масс-спектрографа, если анализируется смесь изотопов кислорода (O^{16}, O^{17} и O^{18}). Следует рассматривать запись только для ионов с зарядами $1+$ и $2+$.
16. Гидроксиламин NH_2OH бомбардируют электронами. Образующиеся вещества пропускают через масс-спектрограф. Появляются две пары полос, показывающие отношения заряда к массе 0,0625, 0,0588 и 0,1250, 0,1176. Как это можно объяснить?
17. Платина и цинк содержат одинаковое число атомов в 1 $см^3$. Будут ли отличаться друг от друга траектории α-частиц, отраженных от тонких пластинок из этих металлов? Объясните.
18. Предположим, что ядро атома фтора представляет собой шар радиусом $5 \cdot 10^{-13}$ *см*. Вычислите плотность вещества в ядре атома фтора.
19. Среднее значение радиуса ядра равно $1 \cdot 10^{-12}$ *см*, а радиуса атома — $1 \cdot 10^{-8}$ *см*. Определите отношение объема атома к объему ядра.

ГЛАВА

15

Электроны и периодическая таблица элементов Менделеева

Атом характеризуется в основном поведением и распределением электронов вокруг ядра; это же справедливо и для молекул.

Ч. А. Коулсон, 1951 г.

Мы убедились, что о строении атома уже многое известно. Небольшое ядро, содержащее протоны и нейтроны, составляет основную часть массы атома. Электроны располагаются в пространстве вокруг ядра, как пчелы вокруг улья. В электрически нейтральном атоме число электронов равно числу протонов.

Возвращаясь к главе 6, отметим снова удивительную периодичность свойств элементов. Из 103 элементов шесть объединены по общему признаку — отсутствию химической активности. Эти шесть элементов — инертные газы — дают ключ к наиболее важной закономерности химии — периодической таблице. Важно не только то, что инертные газы являются краеугольным камнем всей периодической таблицы. Для понимания химии остальных элементов периодической таблицы решающую роль играет распределение электронов в атомах этих элементов. Элемент, предшествующий инертному газу в этой таблице (один из галогенов), имеет сильную тенденцию присоединять «лишний» электрон. Поэтому образующийся отрицательно заряженный ион имеет такое же число электронов, как и соседний инертный газ. И, наоборот, элемент, который следует за инертным газом (один из щелочных металлов), очень легко отдает один электрон. Образующийся положительно заряженный ион тоже имеет число электронов, равное числу электронов в атоме соседнего инертного газа. Химические свойства элементов каждой группы — галогенов и щелочных металлов — можно оценить по легкости, с которой атомы присоединяют или отдают электроны, приобретая особую устойчивость атомов инертных газов. Важность этой тенденции раскрывается резкими различиями между химическими свойствами галогенов и щелочных металлов.

Особая устойчивость электронных конфигураций инертных газов распространяется и на химию элементов третьего периода периодической таблицы (см. раздел 6-6.2). Каждый элемент образует соединения, в которых его атомы приобретают электронную конфигурацию инертного газа. Элементы с большим числом электронов, чем у инертного газа, способны отдавать один или два электрона другим атомам, у которых меньше электронов. Элементы с немного меньшим числом электронов, чем у инертного газа, способны присоединять один или два электрона или обобщать свои электроны с электронами других атомов. Во всех случаях число переданных или обобщенных электронов рассматривается в свете устойчивости электронных конфигураций инертных газов.

Таблица 15-1

Периодичность распределения электронов в атомах инертных газов

Инертный газ	Число электронов	Разность чисел электронов
Гелий	2	2
Неон	10	10 — 2 = 8
Аргон	18	18 — 10 = 8
Криптон	36	36 — 18 = 18
Ксенон	54	54 — 36 = 18
Радон	86	86 — 54 = 32

В этой главе мы изучим подробнее причину такого поведения атомов. При этом мы будем руководствоваться периодичностью, описанной в главе 6 и представленной в табл. 15-I. Периодичность в разностях чисел электронов (числа заполнения оболочек 2, 8, 8, 18, 18, 32) — это ключ к разгадке периодичности в свойствах элементов. Электроны у атомов инертных газов распределены удивительно закономерно. Эта периодичность, позволившая ученым подробно и количественно объяснить свойства атомов, является основой периодической таблицы.

УПРАЖНЕНИЕ 15-1

Для того чтобы убедиться, что приведенные выше числа имеют определенную периодичность, рассмотрим ряд чисел 2—8 — 18 — 32. (Забудем пока, что 8 и 18 встречаются в ряду дважды.)

а) Допустим, что этот ряд неполный. Каким будет следующее число (после 32) — четным или нечетным?

б) Числа 2—8—18—32 получены вычитанием из числа электронов последующего инертного газа числа электронов предыдущего инертного газа (т. е. это разности чисел электронов двух инертных газов). Вычис-

лите разности чисел электронов и используйте их для предсказания следующего в ряду числа после 32.

в) Разделите числа 2—8—18—32 на два и на основании полученных чисел предскажите следующие в этом ряду число после 32 не по разности чисел электронов, а каким-либо другим методом.

15-1. АТОМ ВОДОРОДА

Так же как инертные газы составляют основу периодической таблицы, самый простой атом — атом водорода — дает ключ, который открывает доступ в эту систему. Атомы любого другого элемента «подражают» атому водорода. Для того чтобы убедиться, что это действительно так, мы должны исследовать взаимодействие атомов водорода со светом. Свет, испускаемый (или поглощаемый) атомами водорода, называется спектром атомарного водорода. Этот спектр позволяет лучше понять сущность периодической таблицы.

15-1.1. Свет как вид энергии

Прежде чем анализировать спектр атома водорода, необходимо более подробно изучить свойства обычного света. В главе 14 свет был охарактеризован частотой или длиной волны (см. раздел 14-3.1). Теперь рассмотрим другое свойство света — свойство, которое не имеет такой близкой аналогии, какой являются волны на поверхности воды для понятия «длина волны света». Свет — это вид энергии.

Формулировка «свет — это вид энергии» согласуется с любыми самыми обычными экспериментами. Многие из вас, сфокусировав лучи света линзой на бумаге, поджигали ее. На этом принципе основано действие солнечных батарей, с помощью которых достигаются температуры в несколько тысяч градусов и могут быть расплавлены самые тугоплавкие материалы. Повышение температуры бумаги или тугоплавкого материала называется поглощением света. Повышение температуры означает, что поглощается энергия, которая переносится светом.

Нам не нужна линза для того, чтобы «почувствовать» энергию световых лучей. Вспомните жаркие летние дни, яркое солнце и исходящее от него тепло. Такое удовольствие мы испытываем вследствие поглощения энергии нашим телом. При сильном перегреве можно получить ожоги, которые вызываются химическими реакциями, протекающими под влиянием энергии солнечных лучей. Здесь у нас есть полное основание утверждать, что свет несет энергию.

В качестве другого хорошо известного доказательства рассмотрим фотосинтез. Вы, несомненно, много раз слышали, что фотосинтез — это химический процесс, при котором растения «накапливают» солнечную энергию. О химических реакциях фотосинтеза многое известно. Действительно, в результате этих реакций образуются химические соединения с более

высоким теплосодержанием, чем у исходных веществ. Эти реакции не идут в отсутствие света: свет поставляет энергию, необходимую для перевода реагирующих веществ в продукты реакции с более высоким теплосодержанием.

Мы могли бы привести много известных фактов такого рода, но все они качественные. Нам же нужны количественные соотношения. *Какое количество* энергии переносится светом? Ответ прост по форме, но не по существу. Свет распространяется импульсами. Каждый импульс, называемый *фотоном*, содержит количество энергии, определяемое частотой. Это положение выражается известным уравнением

$$E = h\nu \tag{1}$$

Величина h называется постоянной Планка. Эта постоянная — просто коэффициент пересчета, с помощью которого частота выражается в единицах энергии. Экспериментальные данные, которые привели к уравнению (1), имеют удивительную — историю, о которой вы услышите при прохождении курса физики. Нас же интересует применение этого уравнения для объяснения спектра атомарного водорода. Этот спектр содержит частоты, испускаемые атомом водорода. Затем, пользуясь уравнением (1), по спектру можно получить сведения об энергии, которой обладает атом водорода.

15-1.2. Свет, испускаемый атомом водорода

На рис. 15-1 показан спектрограф, описанный в разделе 14-3.1. На этот раз источником световых лучей является газоразрядная трубка, например такая, как изображенная на рис. 14-3 (стр. 356). Часть лучей света, испускаемого источником, проходит через узкую щель и фокусируется в пучок линзой. Затем этот пучок лучей преломляется призмой. Спектр, или состав света по частотам, регистрируется на фотопленке.

При введении газообразного водорода в разрядную трубку и приложении высокого напряжения излучается свет. Кажется, что появляется яркий красный свет, но с помощью спектрографа обнаруживаются поразительные факты. Вместо почти сплошного потемнения (как это было в случае раскаленной вольфрамовой проволоки) на фотопленке появляется ряд линий (рис. 15-2). Каждая линия соответствует определенной частоте, испускаемой атомами водорода. Интервалы между каждыми двумя линиями на пленке соответствуют областям частот, в которых атомы водорода не испускают свет.

Сразу же выявляются две особенности спектра атомарного водорода, полученного с помощью разрядной трубки, которые были известны ученым еще в 1840 г. Во-первых, атомы водорода отличаются от всех других атомов по частотам, которые они испускают. В спектре наблюдаются лишь строго определенные частоты. Во-вторых, частоты, соответствующие линиям на фотопленке, располагаются с определенными интервалами. В спектре различаются две группы линий — одна в видимой

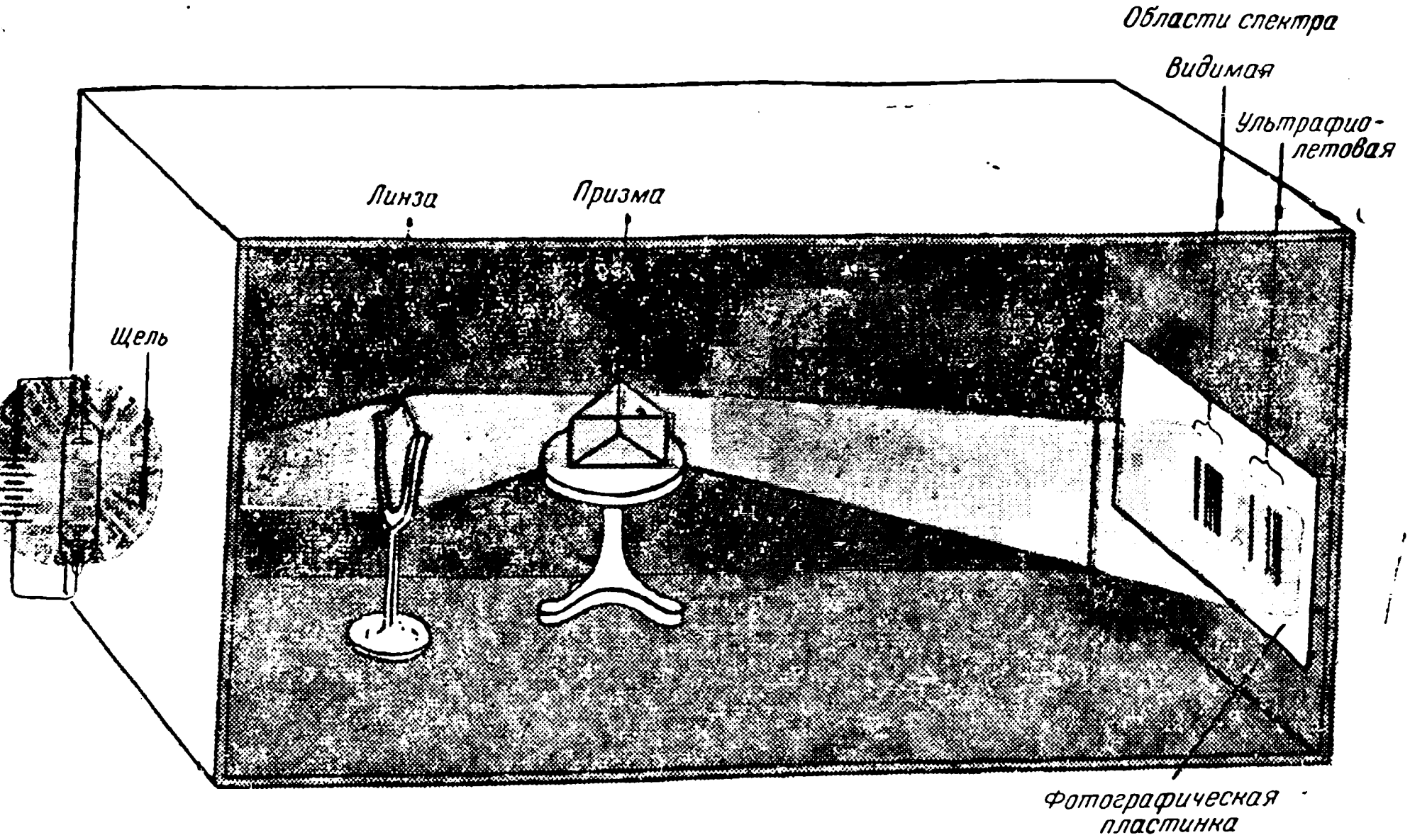


Рис. 15-1. Спектр излучения, испускаемого водородной разрядной трубкой.

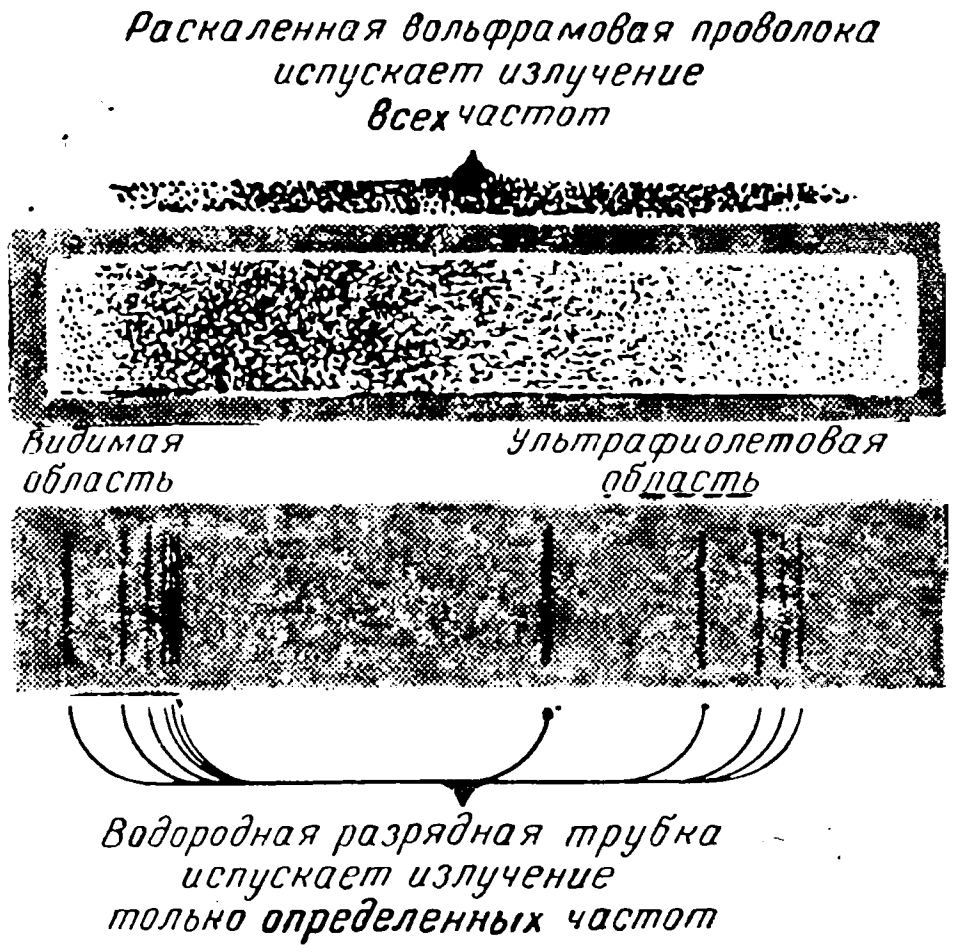


Рис. 15-2. Различие между сплошным спектром раскаленной вольфрамовой проволоки и линейчатым спектром водорода.

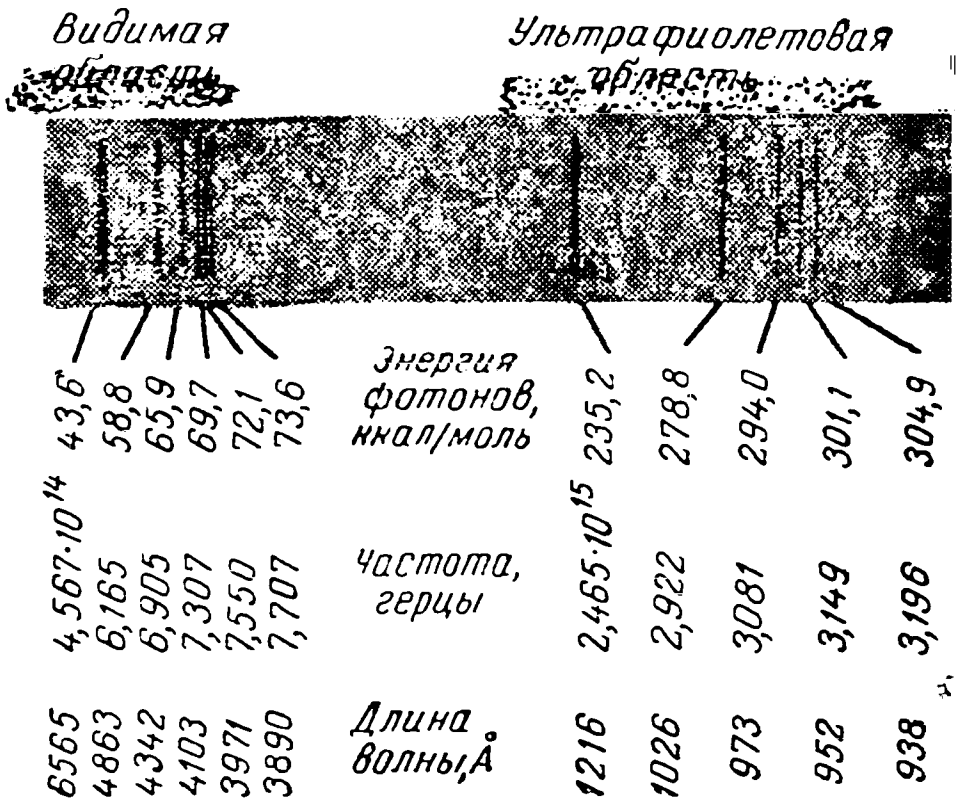


Рис. 15-3. Спектр атома водорода.

области спектра, а другая — в ультрафиолетовой. В каждой группе наблюдается постепенно уменьшение интервалов между последующими линиями с увеличением частоты. Измеренные частоты приведены на рис. 15-3.

УПРАЖНЕНИЕ 15-2

Заполните приведенную ниже таблицу для всех линий ультрафиолетовой области спектра, приведенных на рис. 15-3. Заполните колонку «Разность энергий для соседних линий» против произвольно выбранных величин интервалов между соседними линиями, указанных в последней колонке, чтобы убедиться в существовании закономерности для интервалов между этими линиями. Сделайте то же самое для линий видимой области спектра.

Группа линий	Энергия на 1 моль фотонов, *ккал/моль*	Разность энергий для соседних линий, *ккал/моль*	Номер интервала между соседними линиями
Ультрафиолетовая область	235,2		
	278,8	43,6	1
	294,0	...	2
	...	...	3
	..	..	4

Для того чтобы лучше объяснить эти результаты, переведем частоты всех спектральных линий в соответствующие значения энергии. Атом водорода до испускания света обладает определенным количеством энергии; обозначим ее E_2. Затем испускается свет с частотой ν, который уносит энергию $h\nu$. Энергия атома водорода уменьшается; обозначим эту энергию E_1. Как обычно, мы полагаем, что энергия сохраняется, так что количество энергии, потерянное атомом водорода, должно быть точно равно количеству энергии, унесенному светом:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (2$$

Чтобы «объяснить», почему атомы водорода испускают линейчатый спектр, мы должны представить модель с точно такими же свойствами. По типу системы, имеющей начальную энергию E_2, можно определить, какое количество энергии она может выделить, чтобы E_2—E_1 была точно равна одному из видов энергии $h\nu$. Мы можем смоделировать такую систему, только вместо энергии мы будем рассматривать ее вес.

Представьте себе тройные коромысловые весы. На переднем коромысле имеется грузик; любой вес, помещенный на чашке весов, можно уравновешивать, перемещая грузик по шкале, нанесенной на коромысло. Это переднее коромысло можно сравнить с раскаленной вольфрамовой проволокой. Коромысло можно использовать для определения любого

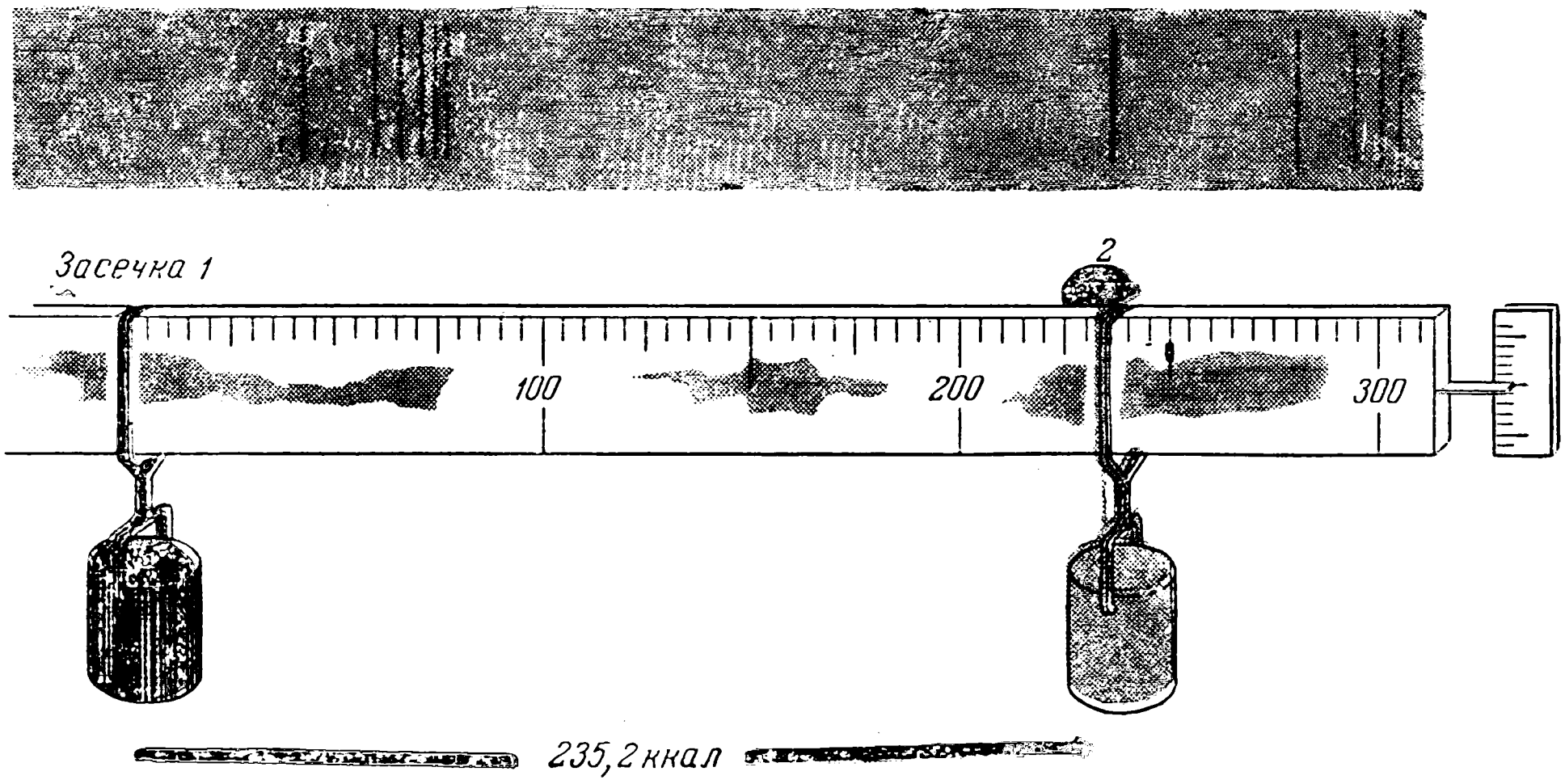


Рис. 15-4. Засечки, соответствующие излучению с энергией 235,2 ккал.

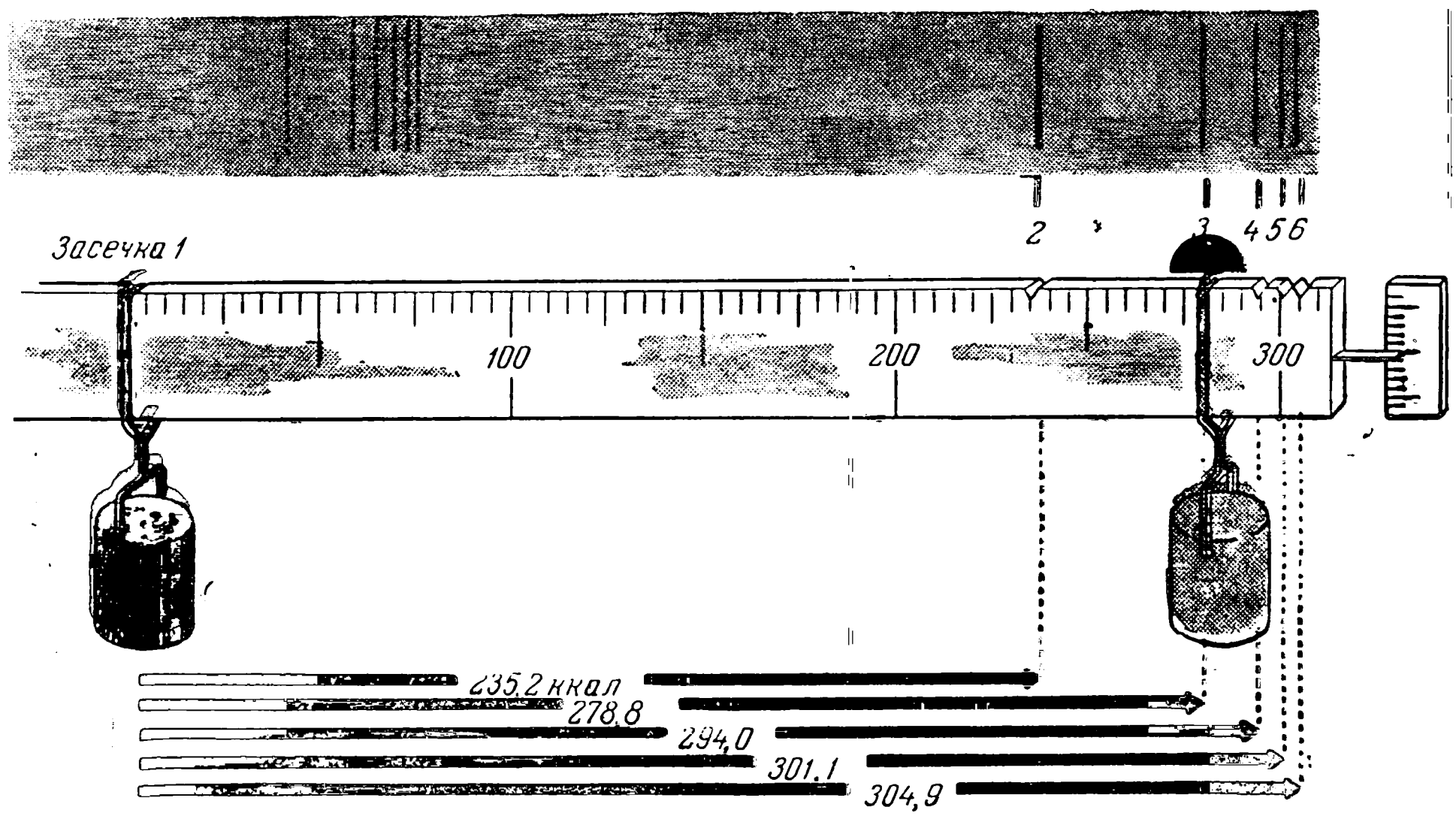


Рис. 15-5. Засечки, соответствующие линиям ультрафиолетовой области спектра. Все изменения начинаются с засечки 1.

малого веса, раскаленная вольфрамовая проволока испускает лучи света любой энергии (т. е. любой частоты).

А теперь рассмотрим два других коромысла — они значительно отличаются от первого. На этих коромыслах сделаны специальные засечки, поэтому грузик может занимать только определенные положения. Каждое положение соответствует определенному весу, и промежуточные веса нельзя получить без переднего коромысла. Коромысло с засечками имеет общие свойства с атомом водорода. Вес, добавленный на коромысло с засечками, фиксируется этими засечками — промежуточные веса измерить нельзя. В атоме водорода энергия в определенном смысле «взвешивается на коромысле с засечками», и количество энергии, которое этот атом может поглощать или испускать, должно соответствовать разности энергий между этими двумя «засечками».

Если мы продолжим эту аналогию, то увидим, как ученые установили энергетические свойства атома водорода по его линейчатому спектру. Экспериментальные значения энергии, приведенные на рис. 15-3, можно использовать для сопоставления с коромыслом с засечками, чтобы «объяснить» наблюдаемый спектр. Такое коромысло должно иметь шкалу, калиброванную не по весу, а по энергии. Для соответствия с наблюдаемыми линиями спектра на этой шкале должны быть засечки. Удобно начать с линии, наблюдаемой при длине волны 1216 Å или, в единицах энергии, 235,2 *ккал/моль* фотонов. Эта энергия представляет собой *разность* энергий между двумя засечками. Если обозначить эти засечки *1* и *2*, то при перемещении грузика от засечки *1* к засечке *2* освобождалось бы 235,2 *ккал*, как показано на рис. 15-4.

Теперь рассмотрим другие линии ультрафиолетовой области спектра. В упражнении 15-2 показано, что они связаны с линией при 235,2 *ккал*. Постараемся обнаружить закономерность среди этих значений энергии,

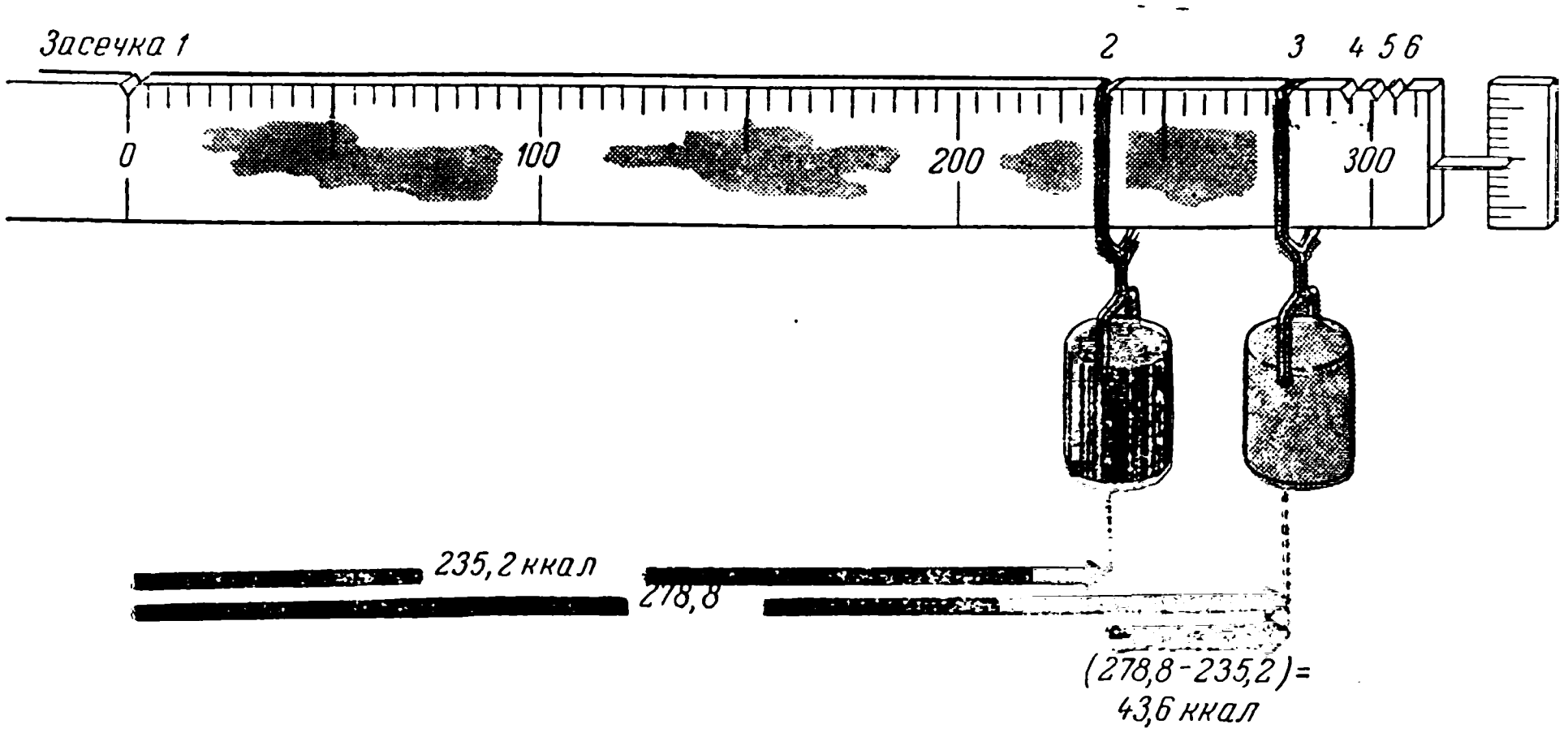


Рис. 15-6. Изменение энергии, соответствующее переходу от засечки 2 к засечке 3.

сделав простое предположение. Предположим, что каждая линия в ультрафиолетовой области спектра соответствует перемещению грузика от засечки *1* к следующей засечке. Это предположение произвольно и может быть справедливо только в том случае, если его применение оправдано. (Вспомните заблудившегося ребенка и его принцип: «Все предметы цилиндрической формы горят».)

Теперь на коромысле можно сделать еще четыре засечки, как показано на рис. 15-5. Засечка *3* сделана на шкале для 278,8 *ккал* по отношению к засечке *1*, засечка *4* — для 294,0 *ккал* и т. д.

Внешний вид такого коромысла с засечками не совсем обычен. Можно ли доказать правильность такой интерпретации? Для того чтобы найти такое доказательство, давайте сделаем несколько предсказаний, основываясь на модели. Одно такое предсказание касается значений энергии, которые должно показывать коромысло весов с засечками при перемещении грузика от засечки *2* к засечке *3* (рис. 15-6). Засечка *2* соответствует энергии 235,2 *ккал* (начиная с засечки *1*), а засечка *3* — 278,8 *ккал* (начиная с засечки *1*). Следовательно, разность энергий при переходе от засечки *2* к засечке *3* равна разности между этими двумя величинами:

Изменение энергии между засечками *2* и *3* = 278,8 — 235,2 = 43,6 *ккал* (3)

Вычисление (3) показывает, что, согласно нашей модели коромысла весов с засечками, лучи света должны испускаться с энергией 43,6 *ккал*, а также 235,2 и 278,8 *ккал*. Вернемся к спектру, приведенному на рис. 15-3; действительно, с энергией 43,6 *ккал* испускаются лучи света — это одна из линий видимой области спектра!

Получив такое хорошее соответствие, попробуем вычислить другие линии по разности, начиная с засечки *2*.

Номера засечек	Изменение энергии, *ккал*	
	вычисленное	наблюдаемое
2 → 3	278,8 — 235,2 = 43,6	43,6
2 → 4	294,0 — 235,2 = 58,8	58,8
2 → 5	301,1 — 235,2 = 65,9	66,0
2 → 6	304,9 — 235,2 = 69,7	69,8

Очевидно, что совпадение между предсказанием и опытом слишком велико, чтобы быть случайным. Модель коромысла весов с засечками служит хорошей аналогией для объяснения спектра атома водорода.

УПРАЖНЕНИЕ 15-3

Нанесите на график энергию каждой линии ультрафиолетовой области спектра против номера засечки n, используя больший номер из двух номеров засечек, относящийся к соответствующей линии на рис. 15-5. Например,

нанесите 235,2 *ккал* на вертикальную ось против цифры *2* на горизонтальной оси. Приписав засечке *1* произвольно нулевое значение, проведите плавную кривую через все точки, включая точку для засечки *1*. Определите значение энергии, которое можно ожидать для засечки с очень большим номером на основании этой кривой (назовем ее засечкой «бесконечность», $n = \infty$).

Линии видимой области спектра, показанные на рис. 15-3, — это первые линии, открытые для атомарного водорода. Они были обнаружены в спектре солнца У. Г. Волластоном в 1802 г. Андерс Ангстрем в 1862 г. сообщил, что в солнечной атмосфере должен присутствовать водород. Эти линии были обнаружены первыми, поскольку наблюдение видимой области спектра связано с меньшими экспериментальными трудностями. Эти линии называются «серией Бальмера», так как И. Я. Бальмер (в 1885 г.) сформулировал простое математическое соотношение для их частот. Ультрафиолетовая серия, приведенная на рис. 15-3, была предсказана до ее открытия (в 1915 г. Т. Лайманом).

Рассматривая этот вопрос, для большей ясности мы излагаем факты не в хронологической последовательности. Предсказание видимого спектра по ультрафиолетовому спектру более просто и понятно, чем обратное предсказание. Заметим, что для ультрафиолетового спектра используются все засечки, соответствующие видимой области спектра. Наоборот, ни одна из частот видимой области спектра не связана с засечкой *1*, являющейся ключом к пониманию ультрафиолетового спектра.

15-1.3. Уровни энергии атома водорода

Ученые выводили дискретную шкалу энергии атома водорода по спектру точно так же, как это делали мы.

Конечно, обычно для обозначения всех понятий используют более научный язык. Например, значения энергии, которой обладает атом, указывают на вертикальной шкале и называют уровнями энергии. На рис. 15-7 представлена схема уровней энергии атома водорода. Каждый уровень энергии характеризуется целым числом n, причем самый низкий уровень имеет $n = 1$.

На рис. 15-7 показаны две шкалы энергии. Слева находится шкала, на которой энергия для уровня $n = 1$ равна нулю. На этой шкале уровни энергии соответствуют нашему коромыслу весов с засечками. Шкала, расположенная справа, смещена вверх, и уровень $n = 1$ соответствует отрицательной энергии, равной —313,6 *ккал*. Нуль смещен вверх на эту величину так, что нулевое значение энергии на этой шкале соответствует засечке «бесконечность», введенной нами в упражнении 15-3. Очевидно, расположение уровней энергии не зависит от такого произвольного выбора нуля энергии, поэтому можно пользоваться любой шкалой. По причинам, которые будут изложены ниже в этой главе, правая шкала более удобна и применяется гораздо чаще.

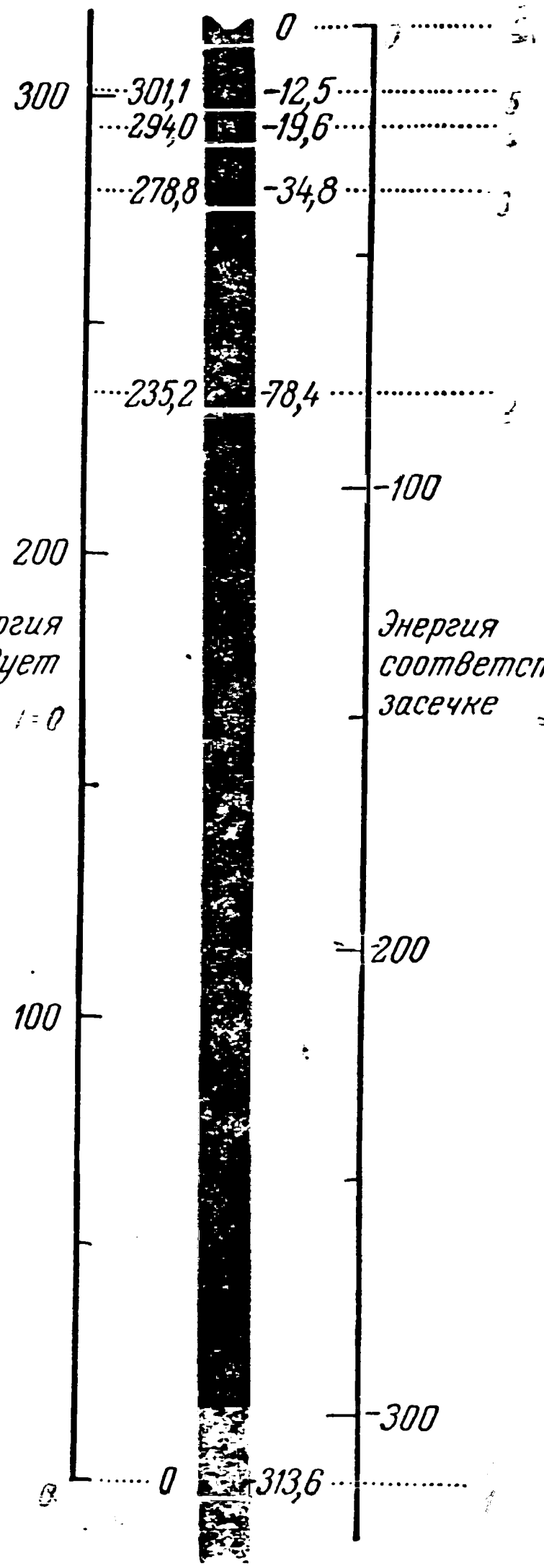


Рис. 15-7. Схема уровней энергии атома водорода.

УПРАЖНЕНИЕ 15-4

Вычислите изменение энергии, которое происходит между засечками *1* и *2*, пользуясь правой шкалой рис. 15-7. (Напомним, что изменение энергии — это разность между конечным и начальным значениями энергии. Обратите особое внимание на алгебраические знаки.) Повторите вычисления для изменения энергии между засечками *2* и *3*. Сравните ваши вычисления со значениями, приведенными на рис. 15-6.

Спустя много лет после составления диаграммы уровней энергии для атома водорода ученые оценили ее значение. Однако лишь в конце 1920-х годов была предложена математическая схема, объяснявшая полученные факты. Математическое объяснение называется *квантовой механикой*.

15-1.4. Квантовая механика и атом водорода

До появления квантовой механики спектр атома водорода казался необъяснимым. Чтобы проследить, как разрешалась эта проблема, вернемся на пятьдесят-шестьдесят лет назад. Это очень интересный пример, показывающий прогресс науки.

К 1912 г. было известно, что атом водорода состоит из протона и электрона. Эти две частицы притягиваются друг к другу в результате взаимодействия их электрических зарядов. Физики были уверены, что со временем можно будет вычислить свойства такой системы. Действительно, законы движения макроскопических тел уже были известны в течение столетий. Поведение электрически заряженных частиц также было достаточно хорошо изучено на макроскопическом уровне. Несмотря на это, ученые не могли объяснить, почему существует атом водорода, не говоря уже о том, почему он имеет вполне определенные значения энергии. Действительно, законы выведенные для макроскопических тел, утверждают (хотя на самом деле это не так), что атом, содержащий ядро, неустойчив и что электрон должен упасть на ядро.

На этом этапе развития науки датский физик Нильс Бор решил пересмотреть все эти данные заново. При этом он учел тот факт, что объяснение основано на выявлении сходства исследуемой системы и хорошо изученной модели. Объяснение нельзя считать убедительным, пока не будет строго доказано это сходство. Нильс Бор предположил, что механические и электрические свойства макроскопических тел не являются вполне подходящей моделью для атома водорода. Он приступил к поиску новой модели, которая не противоречила бы известным фактам.

Нильс Бор начал с предположения, что строение атома (расположение электронов вокруг его ядра) определяется его энергией. В соответствии с фактами Бор предположил, что могут существовать лишь определенные расположения электронов, которые он назвал «устойчивыми состояниями». Каждое такое состояние характеризуется определенной энергией, и, поскольку существует ряд электронных конфигураций, ему должен соответствовать ряд определенных энергий. Таким образом, Нильс Бор отказался от старых моделей атома (принятых в классической физике), которые допускали электронные конфигурации, соответствующие всем возможным значениям энергии.

Очевидно, самое устойчивое состояние атома — это то, в котором атом обладает минимальной энергией. Бор рассуждал так: поскольку существование атома, содержащего ядро, точно установлено, этот факт должен быть положен в основу утверждения, что атом может существовать бесконечно долгое время в своем наиболее устойчивом состоянии. И хотя этот факт в то время нельзя было объяснить (напомним, что по законам классической физики атом должен разрушиться — электрон должен упасть на ядро), его следовало признать, так как он был выявлен в результате экспериментов.

Бор предположил также, что, хотя состояние с минимальной энергией наиболее устойчиво, атом может переходить в возбужденные состояния с более высокой разрешенной энергией (при поглощении света или при сильном столкновении с другими атомами или электронами). Возбужденный атом не остается долго в этом состоянии; он теряет избыточную энергию в виде света. Поскольку существуют определенные уровни энергии, могут происходить только определенные изменения энергии. Изменение энергии атома должно быть равно энергии испускаемого света в соответствии с уравнением (2)

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Следовательно, частота испускаемого атомом света целиком определяется разрешенными для данного атома значениями энергии его электронов.

Взгляды Бора были настолько необычны, что не были тогда приняты. Правда, пришлось согласиться с тем, что Бор сумел найти метод точного расчета уровней энергии для атома водорода. В последующие десять лет метод расчета Бора был полностью заменен более совершенными методами, но его постулат, что для атома возможны состояния лишь с определенной энергией, был неоднократно подтвержден.

В этом разделе мы привели пример, позволяющий судить о том, как развивается наука. На основании широкой применимости законов классической механики и электродинамики ученые, естественно, решили, что эти же законы без изменения можно применить и к атому. По существу это было экстраполяцией, так как законы были выведены для макроскопических тел. Но, с другой стороны, если законы, описывающие движение планет, описывают и движение теннисного мяча, то почему бы их не применить к движению электронов? Многие экспериментальные факты отрицали возможность этого, но физики надеялись, что будет найден путь для объяснения этих фактов в рамках известных (и казавшихся неопровержимыми) законов. Хотя Бор в конце концов отказался от традиционных представлений, *он все же в какой-то мере руководствовался* ими, предлагая произвести только те изменения, которые были необходимы для объяснения противоречивых фактов. Вероятно, наиболее примечательно то, что основным оружием Бора в борьбе за его теорию был точный математический расчет уровней энергии атома водорода, хотя его модель теперь отвергается полностью. Модель, которой он пользовался, соответствовала *только* атому водорода и не подходила *ни к одному другому атому*.

Однако не стоит иронизировать по поводу этого примера. Вы можете быть уверены, что некоторые из тех теорий, которые приведены в этой книге, по мере накопления наших знаний о природе будут отброшены как устаревшие. И не препятствием, а стимулом к дальнейшим открытиям является то, что мы не знаем, какая теория окажется устаревшей. Возможно, кому-то из вас предстоит решать такие вопросы.

15-1.5. Атом водорода и квантовые числа

Современная теория явлений атомного масштаба, называемая *квантовой механикой*, была разработана несколькими исследователями в 1925—1927 гг. Для нас наиболее важным положением квантовомеханической теории является то, что движение электрона происходит по «разрешенным» орбитам и описывается квантовыми числами. ***Квантовыми числами*** *являются целые числа, которые определяют устойчивые состояния атома*; *понятие* **орбита** *означает пространственное описание движения электрона*, соответствующее определенному устойчивому состоянию.

Главное квантовое число *n*. Вернемся к аналогии — изображенному на рис. 15-5 коромыслу весов с засечками, пронумерованными *1*, *2*, *3*, .,. Эти номера, принятые за определенные характеристики, являются «квантовыми числами» коромысла весов.

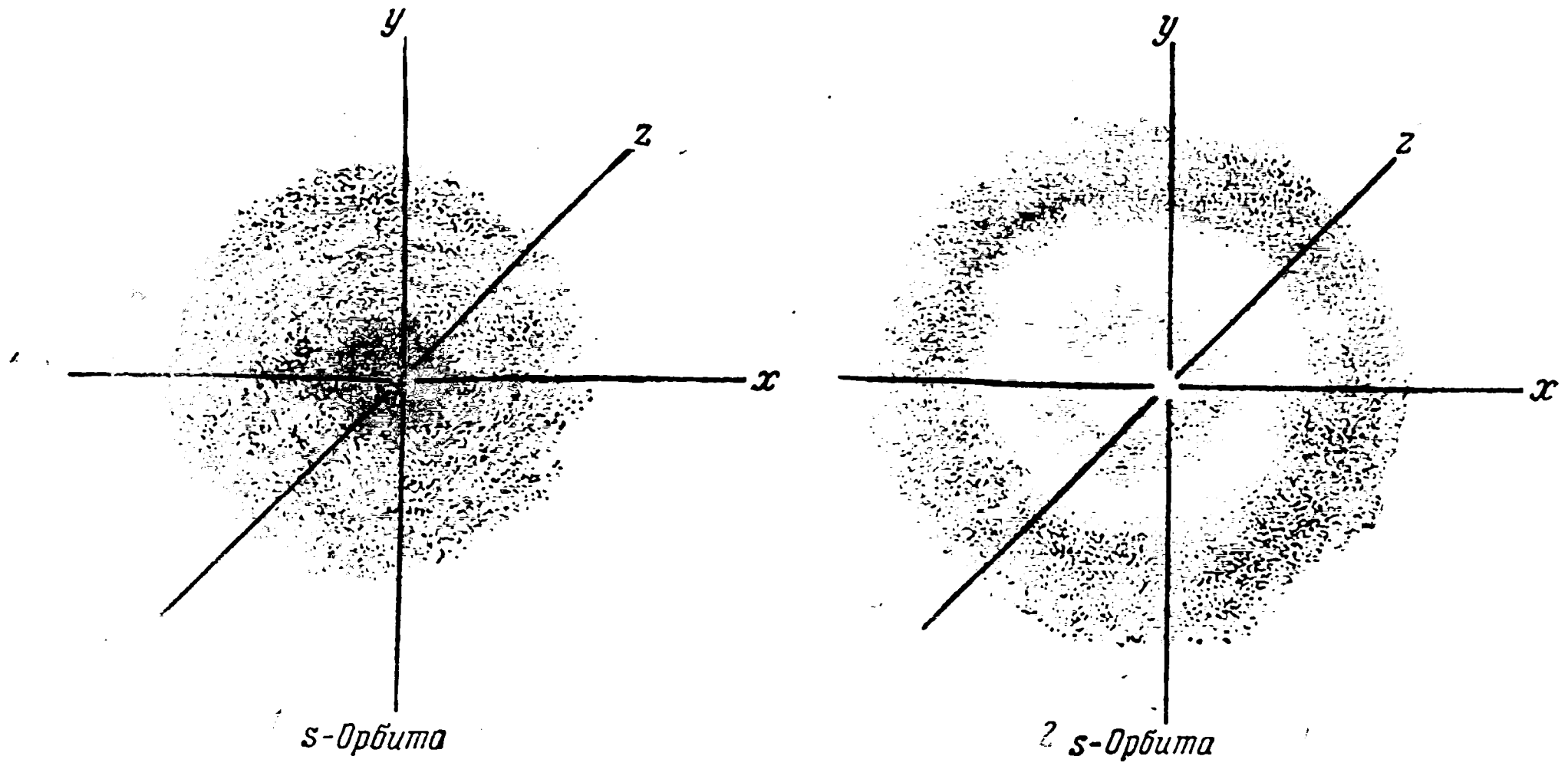
В упражнениях 15-2 и 15-3 мы видели, что уровни энергии атома водорода скачкообразно изменяются в зависимости от квантового числа (или номера засечки). Плавные кривые наводят на мысль, это энергию можно удобно выразить математически через квантовое число n. Если использовать правую шкалу рис. 15-7, то мы видим, что для любого значения n энергия E всегда отрицательна. При увеличении n энергия возрастает и приближается к нулю на шкале. Исследование истинных значений энергии показывает, что уровни энергии, представленные на рис. 15-7, *точно* определяются числом n в соответствии с уравнением

$$E_n = -\frac{313{,}6}{n^2} \text{ ккал/моль} \qquad (4)$$

где E_n — уровень энергии с квантовым числом n; n — целое число, равное 1, 2, 3, ... , ∞. Число n называется *главным квантовым числом*.

Математическое выражение (4) является одним из соотношений, полученных Бором. С помощью современных квантовомеханических методов, конечно, тоже можно получить это выражение, но на основе модели, которая во многом не согласуется с моделью Бора.

Орбиты и главное квантовое число. В квантовой механике на математической основе выводится выражение (4). Кроме того, для атома водорода квантовая механика детально описывает, как движется электрон вокруг ядра, но не дает точной траектории его движения. Единственное, что можно сделать, — это предсказать вероятность нахождения электрона в данной точке пространства. Эта вероятность, рассмотренная в течение определенного промежутка времени, представляет «усредненную» картину поведения электрона. Такое описание движения электрона как раз и является тем, что мы называем орбитой.



s-Орбита *2 s-Орбита*

Рис. 15-8. Атомные 1s- и 2s-орбиты.

Таким образом, наше представление о движении электрона по орбите содержит такую же информацию, как и та, которую мы можем получить при рассмотрении мишени для стрельбы из лука. После многократной стрельбы по мишени распределение отверстий на ней показывает, насколько удачно выступали в соревнованиях стрелки. Вблизи яблока мишени имеется много отверстий, но по мере удаления от него число отверстий на квадратный сантиметр мишени постоянно уменьшается. На любом заданном расстоянии от яблока мишени «плотность» пробитых отверстий (число попаданий на квадратный сантиметр) определяет вероятность того, что следующая стрела попадет именно в это место.

Мы видим, что по отверстиям в мишени можно судить *только* о вероятности попадания данной стрелы в определенное место от яблока мишени, а не о последовательности появления на ней этих отверстий. В случае распределения электронов орбита показывает нам вероятность нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра. По ней ничего нельзя сказать о том, как движется электрон от точки к точке, т. е. о его траектории.

Хотя квантовая механика не определяет траекторию электрона, она дает сведения об изменении орбиты с увеличением n. Она также показывает, что **для каждого значения n имеется n^2 различных орбит.** Для атома водорода все n^2 орбит для данного значения n имеют одинаковую энергию

$$-\frac{313{,}6}{n^2} \text{ ккал/моль}$$

***s*-Орбиты.** Рассмотрим самый низкий уровень энергии атома водорода, $n = 1$. Как мы только что узнали, должно быть n^2 уровней с этой энергией; поскольку $n = 1$, уровень будет лишь один. Это соответствует тому, что электрон находится в пространстве вокруг ядра, обладающем сферической симметрией, как показано на рис. 15-8. Такую орбиту называют 1*s*-орбитой*, а электрон, перемещающийся по этой орбите, — *s*-электроном.

Термин «сферическая симметрия» и строение *s*-орбиты (рис. 15-8) следует усвоить очень хорошо. Они показывают, что если мы хотим определить положение электрона где-то на поверхности сферы данного радиуса r_1, которая имеет в центре ядро, то вероятность нахождения электрона в какой-либо точке этой сферы точно такая же, как и вероятность нахождения его в любой другой точке сферы радиуса r_1. Это же справедливо и для другого радиуса, r_2, но вероятность нахождения электрона где-то на поверхности сферы этого радиуса иная, чем для сферы радиуса r_1. Возможность нахождения электрона в какой-либо точке зависит от радиуса сферы. 1*s*-Электрон можно обнаружить в пространстве около ядра на большом расстоянии, но с наибольшей вероятностью — на расстоянии приблизительно 10^{-8} *см* от ядра.

Следующий уровень энергии соответствует $n = 2$. Согласно нашему правилу, для $n = 2$ имеется $n^2 = 2^2 = 4$ различных пространственных расположения орбит с одинаковой энергией — 313,6/4 = —78,4 *ккал/моль*. Одна из них, которая тоже имеет сферическую симметрию, и называется 2*s*-орбитой. На рис. 15-8 показана такая атомная орбита. Мы получили разумный результат: более высокая энергия 2*s*-электрона позволяет ему более длительное время находиться на большом расстоянии от ядра.

Для каждого значения n существует лишь одна сферически симметричная орбита. С увеличением n электрон, находящийся на n-й *s*-орбите, в среднем все больше удаляется от ядра.

***p*-Орбиты.** Главному квантовому числу $n = 1$ соответствует лишь одна орбита — 1*s*-орбита. Для $n = 2$ возможны уже четыре пространственных расположения электронов. Одно из них — 2*s*-орбиту — мы уже описали. Остальные три называются 2*p*-орбитами. Электрон на *p*-орбите ведет себя так, что он находится предпочтительно в одной из двух областей, расположенных по разные стороны от ядра. При движении *p*-электрона создается пространственное расположение, по форме похожее на гантель. Ось этой гантели можно расположить вдоль одной из трех взаимно перпендикулярных осей координат. Поскольку имеются три оси координат, *p*-орбит тоже три, причем ось каждой из них перпендикулярна двум другим. Иногда их обозначают как p_x-, p_y- и p_z-орбиты, что подчеркивает их пространственный характер. p_x-Орбита концентрируется в направлении оси x,

---

* В символе 1*s* цифра 1 означает, что $n = 1$, а буква *s* — что орбита сферически симметрична (*s* — начальная буква слова spherical = сферический).

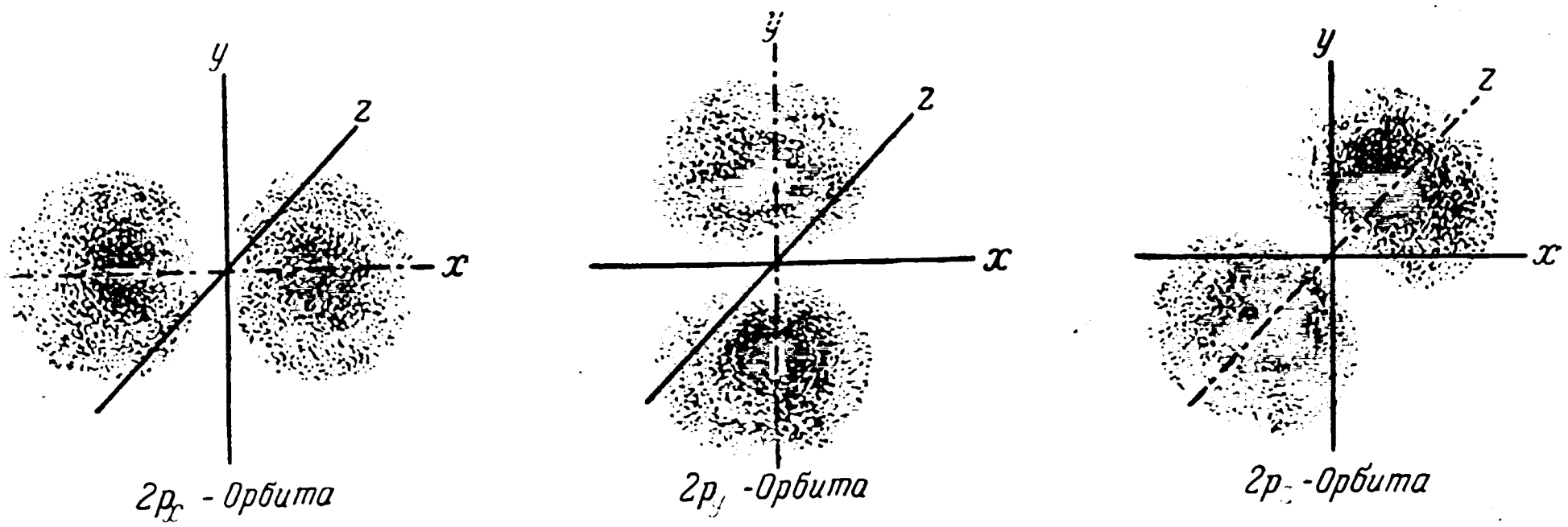


Рис. 15-9. Атомные 2p-орбиты.

т. е. p_x-электрон с большей вероятностью находится вблизи оси x, чем где-либо еще. С другой стороны, p_y-орбита сконцентрирована вдоль оси y. Эти пространственные характеристики полезны при объяснении геометрических свойств молекул. На рис. 15-9 показано распределение электронов на $2p$-орбитах*.

Каждый уровень энергии с n больше единицы имеет три p-орбиты. С увеличением n электрон в среднем занимает n p-орбит, расположенных на больших расстояниях от ядра, но направление по осям, показанное на рис. 15-9, всегда сохраняется.

Орбиты *d* и *f*. Теперь мы можем построить новую диаграмму уровней энергии атома водорода, включив все, что мы знаем об электронных орбитах. На рис. 15-10 для каждого значения n показаны все возможные орбиты. Данному значению n соответствует n^2 орбит. Для $n = 3$ существует $3^2 = 9$ орбит, т. е. на пять больше, чем сумма одной 3s- и трех $3p$-орбит. Эти пять орбит, называемые d-орбитами, имеют более сложное пространственное расположение, чем p-орбиты.

УПРАЖНЕНИЕ 15-5

Зная, что числа s-, p- и d-орбит соответственно равны 1, 3 и 5, определите число следующих орбит (f) с более высокими энергиями. Проверьте свой ответ, вычислив n^2 для $n = 4$, и сравните полученную сумму с числом s-, p- и d-орбит.

15-1.6. Атом водорода и периодическая таблица

Теперь мы можем вернуться к периодической таблице и дать ответ на закономерный вопрос о причинах особых свойств электронных конфигураций, приведенных в табл. 15-I. Сопоставим эту таблицу с числами орбит атома водорода. При таком сопоставлении выявляется интересная взаимосвязь, что видно из табл. 15-II.

---

* Буква p означает, что орбиты расположены вдоль трех взаимно перпендикулярных осей координат x, y и z (p — начальная буква слова perpendicular — перпендикуляр).

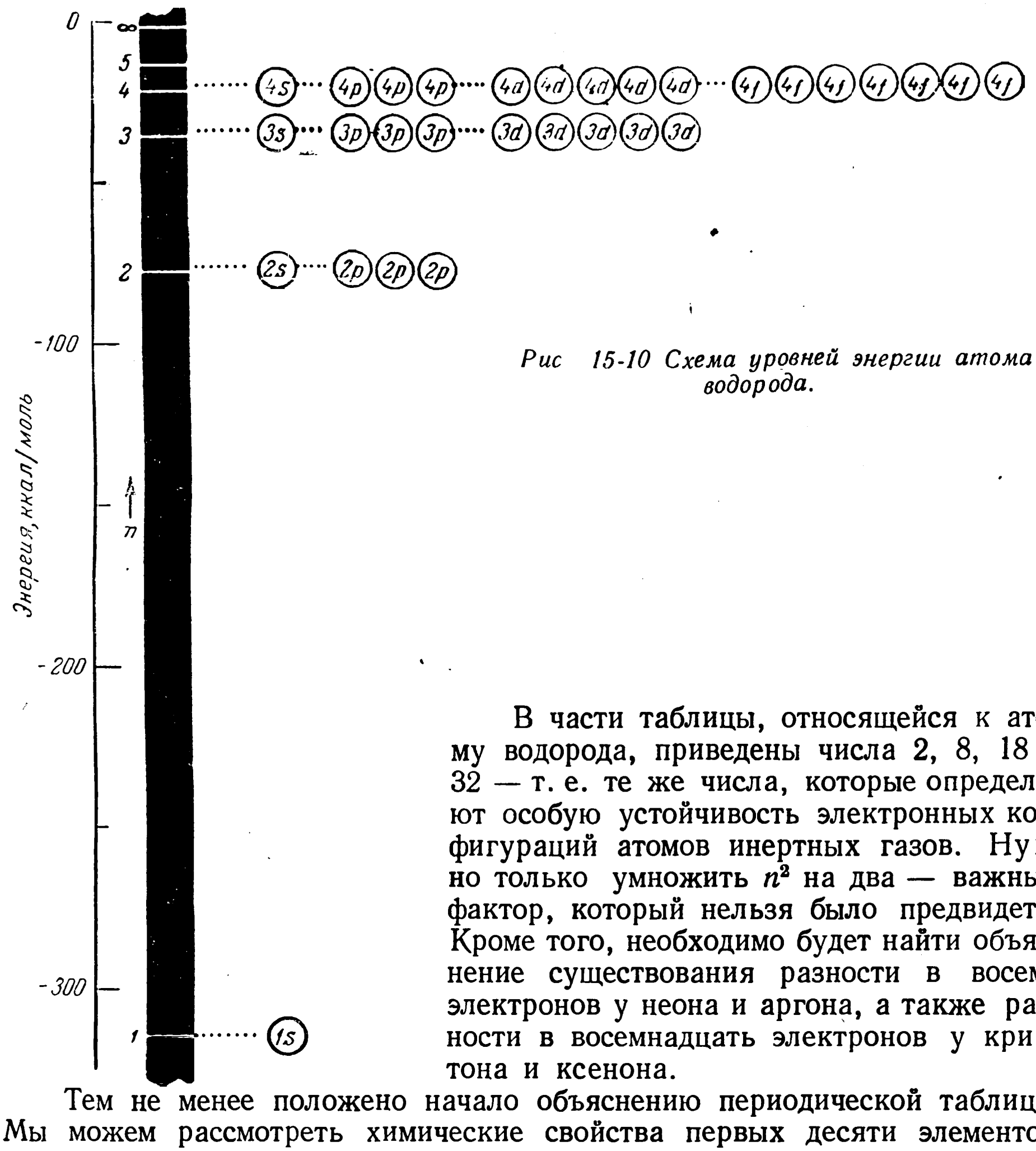


Рис 15-10 Схема уровней энергии атома водорода.

В части таблицы, относящейся к атому водорода, приведены числа 2, 8, 18 и 32 — т. е. те же числа, которые определяют особую устойчивость электронных конфигураций атомов инертных газов. Нужно только умножить n^2 на два — важный фактор, который нельзя было предвидеть. Кроме того, необходимо будет найти объяснение существования разности в восемь электронов у неона и аргона, а также разности в восемнадцать электронов у криптона и ксенона.

Тем не менее положено начало объяснению периодической таблицы. Мы можем рассмотреть химические свойства первых десяти элементов, используя для объяснения орбиты атома водорода и принимая следующие два предположения:

1. Атомы этих элементов имеют орбиты и уровни энергии, которые качественно идентичны орбитам и уровням энергии атома водорода.

2. На каждой орбите любого элемента может находиться не больше двух электронов.

Первое предположение следует из аналогий, отмеченных в табл. 15-II, и подтверждается многочисленными данными, полученными при изучении спектров этих атомов. Второе предположение обусловлено множителем 2, указанным в последней колонке табл. 15-II.

Таблица 15-II

Устойчивые электронные конфигурации и атом водорода

Инертные газы			Атом водорода		
элемент	число электронов	разность чисел электронов	n	число орбит n^2	$2n^2$
Гелий	2	2	1	1	2
Неон	10	10 — 2 = 8	2	4	8
Аргон	18	18 — 10 = 8	3	9	18
Криптон	36	36 — 18 = 18	4	16	32
Ксенон	54	54 — 36 = 18			
Радон	86	86 — 54 = 32			

Сделав эти два предположения, мы можем предложить для каждого атома электронную конфигурацию с минимальной энергией. Для этого мы мысленно разместим электроны последовательно на свободных орбитах с минимальной энергией. Орбита электрона с минимальной энергией — это 1*s*-орбита. Единственный электрон атома водорода занимает эту орбиту. В атоме гелия имеются два электрона, и заряд ядра — два. Поскольку на каждой орбите могут находиться два электрона, оба электрона атома гелия располагаются на 1*s*-орбите. Образующаяся электронная конфигурация обозначается $1s^2$ — это показывает, что на 1*s*-орбите находятся два электрона. Символ $1s^2$ называется *электронной конфигурацией.*

Теперь посмотрим, что происходит с тремя электронами, расположенными вокруг ядра с зарядом три, как в атоме лития. Первые два из трех электронов занимают орбиту с минимальной энергией — 1*s*-орбиту. Когда на орбите находятся два электрона, она целиком заполнена в соответствии с нашим вторым предположением. Все остальные электроны должны располагаться на орбитах с более высокой энергией. Следовательно, третий электрон в атоме лития занимает 2*s*-орбиту, и конфигурацию электронов мы запишем как $1s^22s^1$. Несмотря на то что заряд ядра атома лития равен трем, этот последний электрон связан с ядром гораздо слабее, так как 2*s*-электрон в атоме лития большую часть времени находится дальше от ядра, чем 1*s*-электроны. Атом лития легко отдает этот электрон, образуя ион Li^+, что является характерным свойством всех щелочных металлов.

Атом бериллия имеет на один электрон больше, чем атом лития. Четвертый электрон, входящий в состав атома бериллия, может занимать 2*s*-орбиту, образуя при этом конфигурацию $1s^22s^2$. Два 2*s*-электрона будут удаляться легче других электронов, в результате чего образуется ион Be^{2+}.

На 2*s*-орбите уже нет места для пятого электрона, который появляется у атома следующего элемента — бора. Однако существуют другие орби-

ты с главным квантовым числом 2. Этот пятый электрон занимает $2p$-орбиту, образуя конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. Если мы будем продолжать рассматривать последующие элементы, то получим такие конфигурации:

Атом углерода	$1s^2$	$2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$
Атом азота	$1s^2$	$2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
Атом кислорода	$1s^2$	$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
Атом фтора	$1s^2$	$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$
Атом неона	$1s^2$	$2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^2$

При переходе к следующему элементу, атому натрия, мы вынуждены использовать орбиту со следующим более высоким квантовым числом:

Атом натрия $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^2\ 3s^1$

Снова появляется электрон, который большую часть времени находится дальше от ядра, чем любой другой электрон. Атом натрия легко отдает этот один электрон, в результате чего образуется ион Na^+, т. е. рассматриваемый элемент по химическим свойствам сходен с литием.

Схема уровней энергии атомов водорода и сделанные нами два предположения позволяют объяснить основные свойства первых одиннадцати элементов. Мы увидим, что таким путем можно истолковать всю периодическую таблицу.

15-2. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Все атомы имеют линейчатые спектры. Вообще эти спектры гораздо сложнее, чем спектр атома водорода, показанный на рис. 15-3. Тем не менее их можно интерпретировать так же, как это принято для атома водорода.

15-2.1. Уровни энергии многоэлектронных атомов

Анализ спектров многоэлектронных атомов свидетельствует о сходстве со спектром атома водорода:

1. Все атомы имеют «устойчивые состояния» и могут обладать лишь определенными значениями энергии.

2. Атомные спектры интерпретируются как следствие переходов между уровнями энергии, соответствующими этим определенным значениям энергии.

3. Диаграммы уровней энергии напоминают диаграмму уровня энергии для атома водорода, за исключением того, что не все n^2 уровни с одним и тем же значением n имеют одинаковую энергию.

На рис. 15-11 схематически изображена диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома. Голубые кружки показывают уровни энергии для одинаковых главных квантовых чисел атома водорода. Распределение большого числа электронов по уровням энергии атома водорода приводит к «сдвигу» диаграммы. p-Орбиты имеют немного более высокую энергию, чем s-орбиты с тем же значением n; d- и f-орбиты с одним и тем же главным квантовым числом n имеют соответственно еще более высокую энергию. В результате $3d$-орбиты приближаются по энергии к $4s$- и $4p$-орбитам. Уровни энергии, соответствующие $3s$- и $3p$-орбитам, характерны тем, что они гораздо выше, чем у $2s$- и $2p$-орбит, но намного меньше, чем у группы $4s$-, $4p$- и $3d$-орбит.

15-2.2. Периодическая таблица элементов Менделеева

Теперь мы можем рассмотреть структуру всей периодической таблицы. Особая устойчивость инертных газов обусловлена большими промежутками между уровнями энергии (рис. 15-11). Число орбит в каждой группе, умноженное на 2 в соответствии с принятым предположением, определяет число электронов, необходимое для достижения электронной конфигурации инертного газа. Числа, указанные на рис. 15-11 справа, точно равны числам, вычисленным по разности между числами электронов в атомах инертных газов (см. табл. 15-I).

Важно понять то, что нами сделано. Мы показали, как построить диаграмму уровней энергии атома водорода по спектрам его атома. Мы установили, что диаграмма уровней энергии для многоэлектронного атома может быть представлена как «смещенная» диаграмма для атома водорода. Такая диаграмма содержит группы уровней энергии с большими промежутками между ними. Такие группы уровней энергии позволяют объяснить распределение электронов в атомах инертных газов при условии, что на каждой орбите могут находиться два электрона.

Мы не объяснили, почему только два электрона могут находиться на каждой орбите. Это необъяснимо, но общепризнано, так как все известные экспериментальные факты требуют этого. Такое предположение называется *принципом Паули*.

Мы рассмотрели достаточное количество примеров того, как группы уровней энергии и промежутки между ними на соответствующей диаграмме определяют периодичность химических свойств при переходе от одного элемента периодической таблицы к другому. Теперь мы объясним это с помощью энергии, необходимой для отрыва электрона от атома, т. е. энергии ионизации.

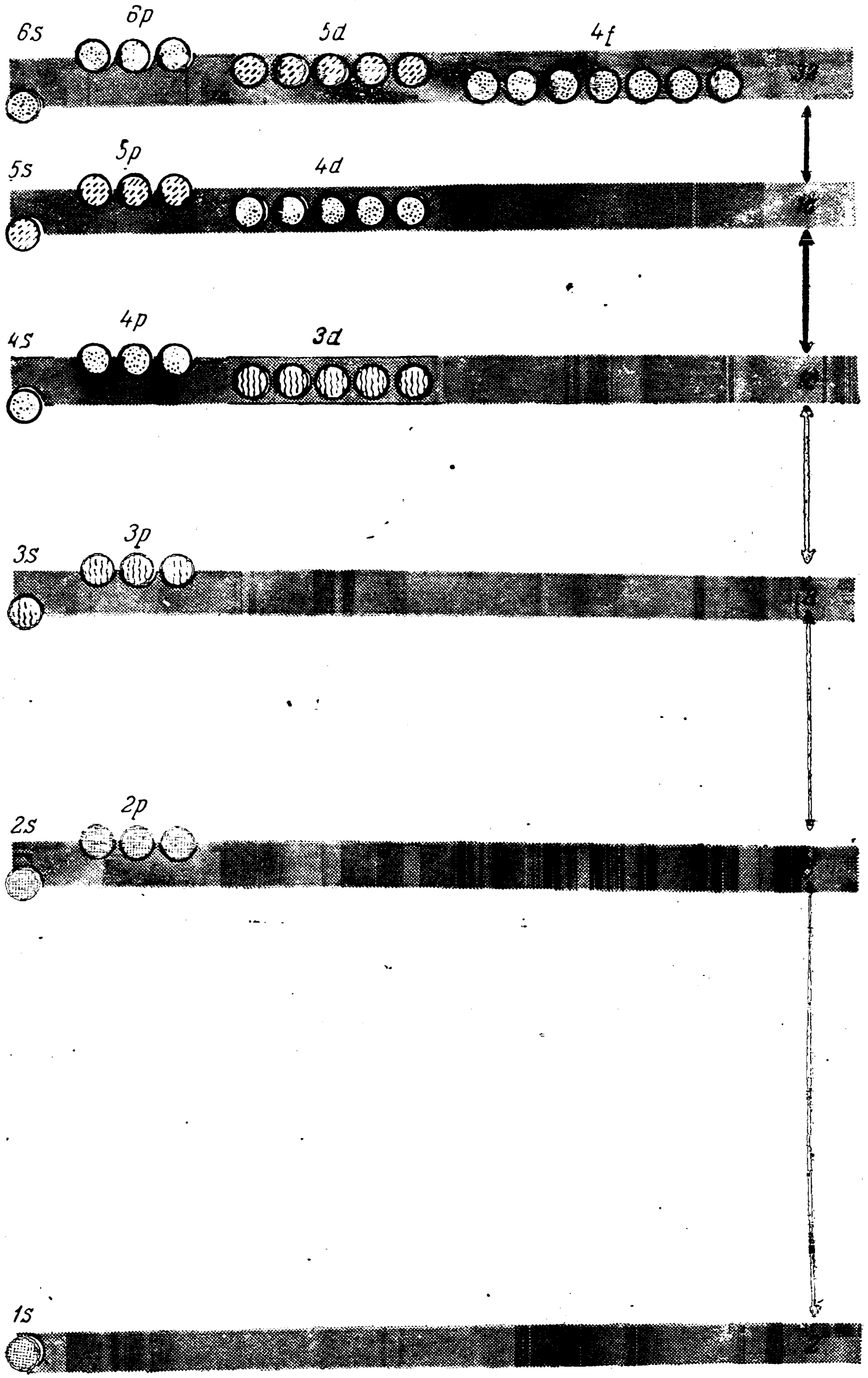


Рис. 15-11. Диаграмма уровней энергии многоэлектронного атома.

15-3. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА

Количество энергии, необходимое для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома в газообразном состоянии, называется ***энергией ионизации.*** Этот процесс можно представить уравнением

«Газообразный» атом + Энергия ⟶ «Газообразный» ион + «Газообразный» электрон

На нашей диаграмме уровней энергии это та энергия, которая необходима для выведения электрона с высшей из занятых орбит в пространство вплоть до предела, соответствующего $n = \infty$. Рис. 15-12 иллюстрирует процесс ионизации для атома лития в свете диаграммы уровней энергии. Каждая орбита показана в виде кружка ○. Если на этой орбите находится один электрон, его обозначают, проводя через кружок диагональ: ⊘. Если на орбите находятся два электрона, то через кружок проводят две пересекающиеся диагонали: ⊗. Мы, конечно, учитываем принцип Паули, согласно которому на каждой орбите могут находиться *только два* электрона. Следовательно, орбита, обозначенная ⊗, заполнена, орбиты ⊘ и ⊘ заполнены наполовину, а орбита ○ свободна.

Термин «энергия ионизации» применим также в случае отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома, который уже потерял один или больше электронов (т. е. от иона). Следовательно, «энергия ионизации», скажем, Mg^+ в газообразном состоянии — это энергия процесса

$$Mg^+ + \text{Энергия} \longrightarrow Mg^{2+} + e$$

Поскольку при этом атом магния теряет второй электрон, энергия ионизации Mg^+ называется «энергией вторичной ионизации» магния.

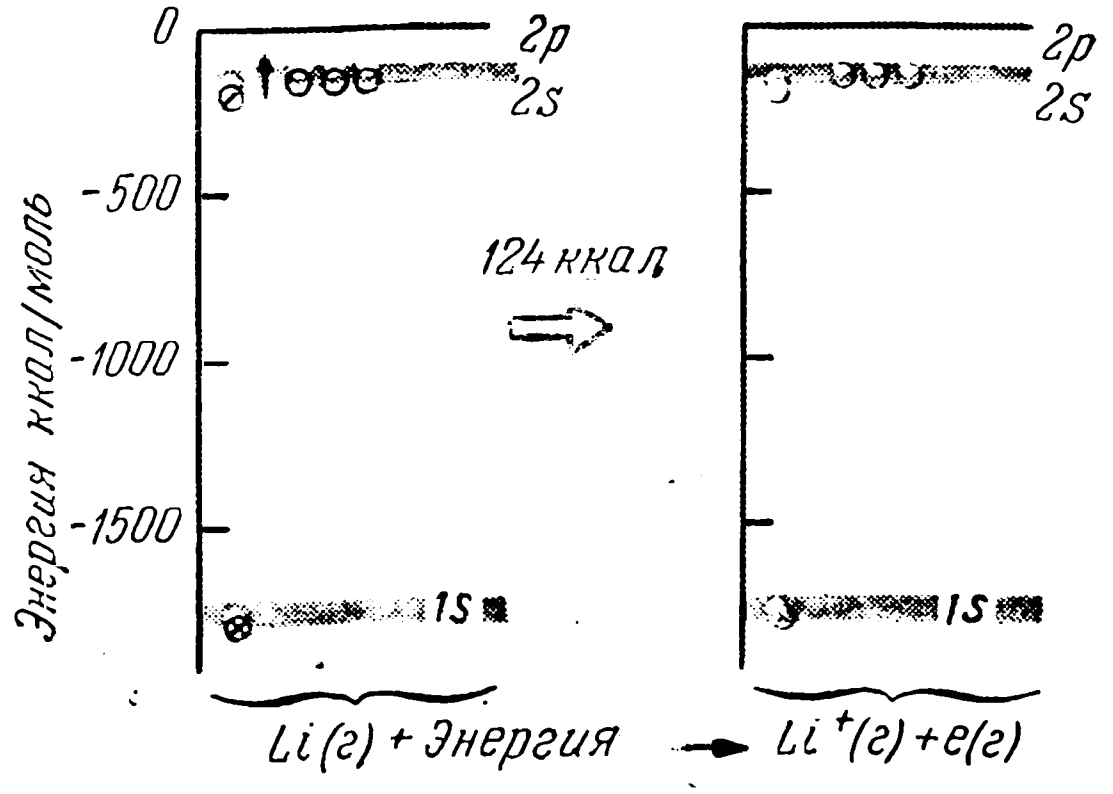


Рис. 15-12. Схема ионизации атома лития.

15-3.1. Измерение энергии ионизации

Энергия ионизации дает очень важные сведения для понимания периодичности химических свойств всех элементов. Толчком для исследований в этой области явилась теория строения атома Бора. В 1914—1920 гг. были проведены многочисленные систематические определения энергии ионизации. Первые определения были сделаны при бомбардировке

Таблица 15-III

Энергии ионизации некоторых элементов

Порядковый номер	Элемент	Энергия ионизации, *ккал/моль*	Порядковый номер	Элемент	Энергия ионизации, *ккал/моль*
1	H	313,6	11	Na	118,4
2	He	566,7	12	Mg	175,2
3	Li	124,3	13	Al	137,9
4	Be	214,9	14	Si	187,9
5	B	191,2	15	P	241,7
6	C	259,5	16	S	238,8
7	N	335,0	17	Cl	300,0
8	O	313,8	18	Ar	363,2
9	F	401,5	19	K	100,0
10	He	497,0			

атомов газообразных элементов электронами с точно известной кинетической энергией. При достижении быстрыми электронами определенного критического значения кинетической энергии были обнаружены единично заряженные положительные ионы. Эти ионы образовались в результате столкновений атомов с быстрыми электронами, которые обладали кинетической энергией, вполне достаточной для отрыва от атома наиболее слабо связанного электрона. Найдено, что это критическое значение является характеристикой исследуемого вещества. В табл. 15-III приведены значения энергии ионизации, полученные путем измерения для некоторых более легких элементов *.

---

* В этой книге энергия ионизации приводится в килокалориях на моль (*ккал/моль*), т. е. это энергия, необходимая для отрыва электрона от каждого моля атомов какого-либо элемента. Такие единицы позволяют легко сравнивать энергии ионизации и изменения этой энергии, которые происходят при обычных химических реакциях.

15-3.2. Изменения энергии ионизации

Попытаемся отыскать закономерности среди цифр, приведенных в последней колонке табл. 15-III. Наиболее характерно резкое изменение энергии ионизации при переходе от инертного газа к следующему элементу. За таким скачком следует постепенное возрастание энергии ионизации (вторая закономерность) при переходе от одного элемента к другому в периоде. Лучше всего эти закономерности выявить графически по данным табл. 15-III, как показано на рис. 15-13. Мы видим, что энергия ионизации возрастает более или менее постоянно в периоде периодической таблицы, достигая максимального значения у инертного газа. При переходе к щелочному металлу мы замечаем, что его энергия ионизации очень мала, тогда как для следующих элементов вновь наблюдается общая тенденция к возрастанию энергии ионизации. Между закономерностями, установленными для изменения энергии ионизации, и периодичностью химических свойств существует поразительное сходство. Как мы увидим, это не случайность: изменение химических свойств при переходе от элемента к элементу в периодической таблице можно объяснить на основании изменений энергии ионизации.

Начнем со сравнения величин энергии ионизации натрия и хлора:

$$\mathrm{Na\,(г)} \longrightarrow \mathrm{Na^+\,(г)} + e\,\mathrm{(г)}$$

$$\Delta H = +\ 118{,}4\ \textit{ккал/моль}$$

$$\mathrm{Cl\,(г)} \longrightarrow \mathrm{Cl^+\,(г)} + e\,\mathrm{(г)}$$

$$\Delta H = +\ 300{,}0\ \textit{ккал/моль}$$

Поскольку натрий имеет низкую энергию ионизации, равную 118,4 *ккал/моль*, для отрыва электрона требуется относительно небольшое количество энергии. Это согласуется с опытом, который показывает, что натрий имеет склонность к образованию соединений, содержащих ион Na^+. Легкость образования иона Na^+ можно объяснить низкой энергией иониза-

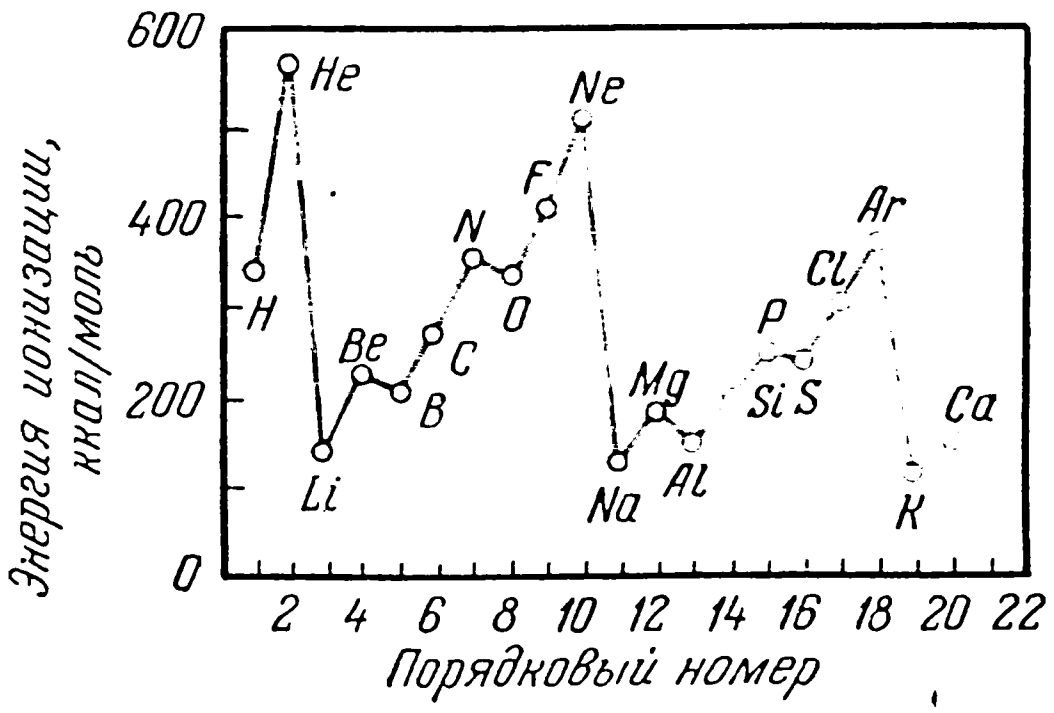


Рис. 15-13. Энергия ионизации как функция порядкового номера элемента

ции атома натрия. Наоборот, для отрыва электрона от атома хлора требуется большое количество энергии (300 *ккал/моль*). Поэтому неудивительно, что этот элемент имеет небольшую склонность отдавать электрон при химических реакциях. Вместо этого хлор обычно присоединяет один электрон, образуя отрицательный ион Cl^-.

У элементов, находящихся между натрием и хлором, наблюдается постепенное возрастание энергии ионизации. Магний и алюминий имеют все еще довольно низкую энергию ионизации. Поэтому электроны легко отрываются от атомов этих элементов, и для них характерно образование положительных ионов. С увеличением энергии ионизации у кремния, фосфора и серы появляется тенденция к образованию обобщенных пар электронов. Атомы этих элементов не могут приобрести электронную конфигурацию инертного газа путем отдачи электронов, так как для этого требуется слишком высокая энергия ионизации. Они достигают устойчивости инертного газа за счет образования обобщенной пары электронов или, как в случае серы и хлора, путем присоединения электронов с образованием отрицательно заряженных ионов.

Такая взаимосвязь между энергией ионизации и химическими свойствами подтверждает положение, что электронная структура элемента определяет его химические свойства. Наибольшее значение в отношении химических свойств имеют слабо связанные внешние электроны. *Наиболее слабо связанные электроны называются* ***валентными электронами.***

15-3.3. Энергия ионизации и валентные электроны

От многоэлектронного атома могут отщепляться два или больше электронов. Конечно, второй электрон всегда труднее оторвать, чем первый, так как после его отрыва должен образоваться ион с двойным положительным зарядом, а не с единичным положительным зарядом, как в случае отрыва первого электрона. В результате возникает дополнительное электростатическое притяжение. Поэтому для химика представляют большой интерес значения энергии последовательной ионизации.

Рассмотрим три элемента — натрий, магний и алюминий. Для каждого из этих элементов известны несколько значений энергии ионизации, соответствующих следующим процессам:

$$Na \longrightarrow Na^+ + e$$

E_1 — энергия однократной ионизации (5)

$$Na^+ \longrightarrow Na^{2+} + e$$

E_2 — энергия двукратной ионизации (6)

$$Na^{2+} \longrightarrow Na^{3+} + e$$

E_3 — энергия трехкратной ионизации (7)

$$Na^{3+} \longrightarrow Na^{4+} + e$$

E_4 — энергия четырехкратной ионизации (8)

Таблица 15-IV

Значения энергии последовательной ионизации натрия, магния и алюминия

Элемент	Электронная конфигурация нейтрального атома	Энергия ионизации, *ккал/моль*			
		E_1	E_2	E_3	E_4
Натрий	$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^1$	118	1091	1653	—
Магний	$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2$	175	345	1838	2526
Алюминий	$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^1$	138	434	656	2767

Экспериментальные значения этих энергий приведены в табл. 15-IV. Начнем со сравнения натрия и магния. Для каждого элемента при однократной ионизации удаляется 3*s*-электрон, который наиболее слабо связан. Тем не менее энергии ионизации для натрия и магния в газообразном состоянии различны:

$$Na + 118\ ккал \longrightarrow Na^+ + e \qquad (9)$$

$$Mg + 175\ ккал \longrightarrow Mg^+ + e \qquad (10)$$

Различие обусловлено более высоким зарядом ядра атома магния. Порядковый номер магния 12. Следовательно, в ядре атома магния находится двенадцать протонов, а в ядре атома натрия — одиннадцать протонов. Вполне естественно, что валентные электроны сильнее притягиваются ядром Mg с зарядом 12+, чем ядром Na с зарядом 11+.

Однако для энергии двукратной ионизации наблюдается обратная картина:

$$Na^+ + 1091\ ккал \longrightarrow Na^{2+} + e \qquad (11)$$

$$Mg^+ + 345\ ккал \longrightarrow Mg^{2+} + e \qquad (12)$$

Для удаления второго электрона из атома натрия необходима почти втрое большая энергия, чем в случае магния. Это явление можно интерпретировать двояко. Во-первых, энергия двукратной ионизации для магния (345 *ккал*) больше, чем энергия однократной ионизации (175 *ккал*), так как при реакции (12) 3*s*-электрон отрывается от положительно заряженного иона Mg^+, в то время как при реакции (10) этот электрон удаляется из первоначального нейтрального атома. Конечно, то же самое происходит и в случае атома натрия с той лишь разницей, что второй электрон из атома натрия должен быть удален с 2*p*-орбиты, а не с 3*s*-орбиты. Эта 2*p*-орбита — одна из группы орбит с гораздо меньшей энергией, чем у группы 3*s*—3*p*. Рис. 15-14 показывает, что такое поведение легко понять с помощью диаграммы уровней энергии. Мы пришли к заключению, что из атома натрия трудно удалить два электрона, но это относительно легко сделать для атома магния. Поэтому мы говорим, что натрий имеет один валентный элект-

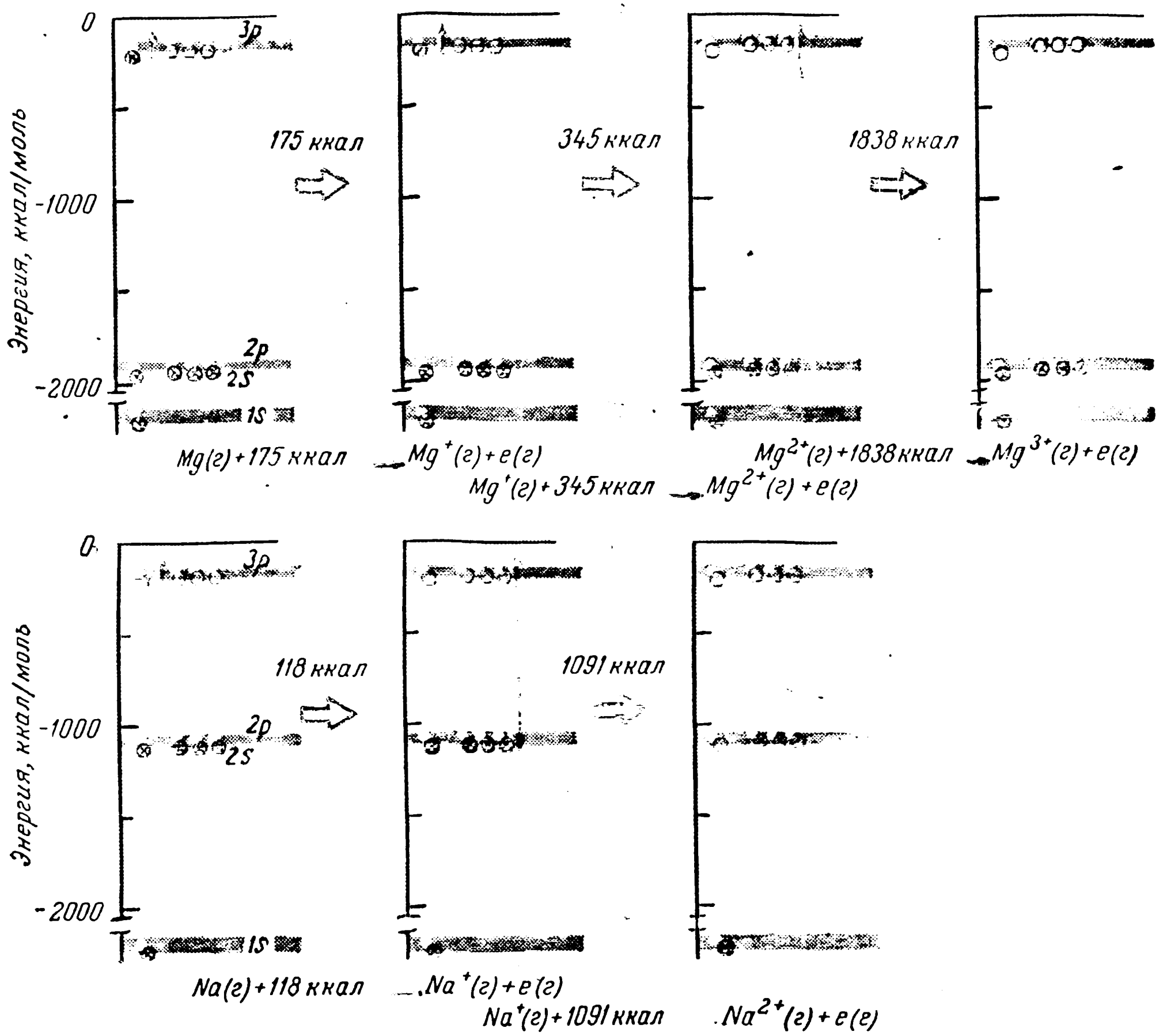


Рис. 15-14. Диаграммы уровней энергии, соответствующих ионизации атомов магния и натрия

рон, а магний — два. Оторвать больше одного электрона от атома натрия или больше двух электронов от атома магния очень трудно, так как в этом случае затрагиваются орбиты, расположенные гораздо ниже на диаграмме уровней энергии.

Перейдя к алюминию, мы видим, что его энергия однократной ионизации ниже, чем у магния, хотя алюминий имеет более высокий заряд ядра. Объяснение этому мы находим во второй колонке табл. 15-IV. При образовании Al^+ от атома отрывается $3p$-электрон, а при образовании Mg^+ — $3s$-электрон. Диаграмма уровней энергии, изображенная на рис. 15-11, показывает, что уровень $3p$ расположен несколько выше уровня $3s$, поэтому $3p$-электрон отрывается легче, чем $3s$-электрон.

Если мы будем продолжать удалять электроны из атома алюминия, то обнаружим, что для отрыва четвертого электрона требуется очень большая энергия ионизации. Это снова обусловлено тем, что четвертый электрон должен быть удален с $2p$-орбиты, расположенной на диаграмме уровней энергии гораздо ниже $3p$- и $3s$-орбит. Мы делаем вывод, что легче других от атома алюминия отрываются три электрона — два $3s$ и один $3p$. Поскольку из атома алюминия легко удалить три электрона, говорят, что *алюминий имеет три валентных электрона.*

Вспомнив, как мы размещали электроны на низших свободных орбитах, по два на орбиту, мы можем теперь определить число валентных электронов данного атома. Подсчитаем число электронов, расположенных на частично занятых орбитах, которые находятся выше других на диаграмме уровней энергии. Эти электроны отрываются легче других и поэтому определяют химические свойства соответствующего элемента.

УПРАЖНЕНИЕ 15-6

Объясните, почему считается, что бор имеет три валентных электрона, а хлор — семь. Сколько валентных электронов имеют фтор, кислород, азот?

15-3.4. Четвертый период периодической таблицы элементов

Обратимся снова к диаграмме уровней энергии многоэлектронного атома (рис. 15-11) и рассмотрим распределение электронов по орбитам для калия. Его 19 электронов распределяются по два на каждую орбиту с минимальной энергией и образуют следующую электронную конфигурацию:

Атом калия $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

Калий имеет один валентный электрон. Он является первым членом четвертого периода, для элементов которого характерна группа орбит с энергией, приблизительно равной энергии $4s$-орбиты. Таких орбит девять — $4s$-орбита, три $4p$-орбиты и пять $3d$-орбит. Поэтому четвертый период отличается от второго и третьего периодов периодической таблицы элементов. Четвертый период, как видно из периодической таблицы, состоит из восемнадцати элементов.

Второй элемент четвертого периода — кальций. Он имеет на два электрона больше, чем инертный газ аргон, а оба эти электрона находятся на $4s$-орбите.

Атом кальция $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

При добавлении еще одного электрона мы переходим к следующему элементу — скандию. Орбитой с минимальной энергией у атома скандия

является одна из 3*d*-орбит (так как 3*d*-орбиты несколько ниже по энергии, чем 4*p*-орбиты). При последовательном добавлении электронов с переходом к другим элементам электроны занимают 3*d*-орбиты, пока не будут заняты все десять мест на этих орбитах.

Элементы, в атомах которых заполняются 3d-орбиты, называются ***переходными металлами*** *или* ***переходными элементами.*** Поскольку по химическим свойствам и электронной конфигурации они отличаются от более легких элементов, разместим их так, чтобы они возглавили десять новых колонок периодической таблицы. Следующие орбиты, которые будут заполняться электронами, — это 4*p*-орбиты, поэтому неудивительно, что химические свойства элемента галлия, который имеет один 4*p*-электрон, напоминают химические свойства алюминия, имеющего один 3*p*-электрон. Четвертый период периодической таблицы заканчивается, когда 4*p*-орбиты целиком заполнены. Как мы видим, причиной того, что четвертый период содержит восемнадцать элементов, является приблизительное равенство энергий пяти 3*d*-орбит и энергий 4*s*- и 4*p*-орбит. Десять «лишних» мест для электронов, обеспеченных 3*d*-орбитами, увеличивают число элементов в периоде от восьми до восемнадцати.

После большого четвертого периода, для элементов которого характерно заполнение 4*s*-, 3*d*- и 4*p*-орбит, начинается пятый период. Этот период состоит тоже из восемнадцати элементов. Для элементов пятого периода характерно заполнение 5*s*-, 4*d*- и 5*p*-орбит. В шестом периоде появляется нечто новое. После того как электроны заполнили 6*s*- и одну из 5*d*-орбит, следующие электроны идут на 4*f*-орбиты. На семи 4*f*-орбитах могут расположиться четырнадцать электронов. При заполнении 4*f*-орбит образуется ряд элементов с близкими химическими свойствами, называемых *редкоземельными элементами*. Как только заполнятся 4*f*-орбиты, электроны начинают располагаться на 5*d*- и 6*p*-орбитах до тех пор, пока шестой период не закончится инертным газом радоном.

Таблица 15-V

Число элементов в каждом периоде периодической таблицы элементов

Период таблицы	Число элементов	Орбиты с минимальной энергией, которые могут заполняться
I	2	1*s*,
II	8	2*s*, 2*p*,
III	8	3*s*, 3*p*,
IV	18	4*s*, 3*d*, 4*p*
V	18	5*s*, 4*d*, 5*p*
VI	32	6*s*, 4*f*, 5*d*, 6*p*,
VII		7*s*, 5*f*, 6*d*, 7*p*,

Мы видим, что периоды периодической таблицы элементов увеличиваются из-за заполнения орбит с приблизительно одинаковой энергией. Когда все такие орбиты заполнены (по два электрона на каждой орбите), следующий электрон должен располагаться на *s*-орбите, которая имеет более высокое главное квантовое число. Так начинается новый период периодической таблицы. Соотношение между числом элементов в каждом периоде и числом возможных орбит с приблизительно равной энергией приведены в табл. 15-V.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какое из следующих утверждений о природе света неверно?
   а) Свет является видом энергии.
   б) Все фотоны обладают одинаковым количеством энергии.
   в) Свет не отклоняется в магнитном поле.
   г) Свет включает часть спектра, называемую рентгеновскими лучами.
2. Пользуясь диаграммой уровней энергии (рис. 15-7), вычислите энергию , необходимую для перехода электрона в атоме водорода с уровня $n = 1$ на уровень $n = 2$; с уровня $n = 1$ на уровень $n = 3$; с уровня $n = 1$ на уровень $n = 4$. Сравните полученные значения энергии с линиями спектра, приведенными на рис. 15-3 (стр. 380).
3. При составлении вами диаграммы к упражнению 15-2 предполагалось, что уровни энергии, приведенные на рис. 15-7, последовательно связаны друг с другом. Изучите далее эту взаимосвязь, разделив энергию каждого уровня на энергию первого уровня (используйте правую шкалу). Как относятся полученные таким образом числа к номеру уровня энергии?
4. Используя единицы частоты (герцы) и рис. 15-3, вычислите частоты линий, предсказанные с помощью коромысла весов с засечками для изменения энергии, начиная с засечки 3. Используйте полный спектр света (рис. 14-4, стр. 356) для определения спектральной области, в которой находятся эти дополнительные линии. (Предсказание такого рода действительно ведет к открытию этой серии линий.)
5. Какая связь существует между поверхностью сферы, содержащей в центре ядро,, и положением электрона, согласно квантовомеханическому описанию 1*s*-орбиты атома водорода?
6. Что требуется для перехода 2*s*-электрона на 3*s*-орбиту? Что произойдет, если 3*s*-электрон перейдет на 2*s*-орбиту?
7. Какой будет частота испускаемого света при переходе электрона из состояния с высокой энергией в состояние с более низкой энергией, если разность энергий между двумя электронными состояниями равна 46,12 *ккал/моль*? Постоянная Планка $= 9{,}52 \cdot 10^{-14}$ (*ккал · сек*)/*моль*.

8. Определите значения E_n для $n = 1, 2, 3$ и 4, в случае атома водорода, используя выражение $E_n = \frac{313{,}6}{n^2}$ *ккал/моль*. Укажите для каждого значения E_n, какое число орбит обладает такой энергией.
9. Квантовомеханическое описание 1s-орбиты во многих отношениях напоминает распределение отверстий в многократно использованной мишени для стрел. Например, «плотность» пробитых стрелами отверстий является определенной в любом месте окружности с центром в яблоке мишени и равна нулю лишь на очень большом расстоянии от яблока мишени (практически при бесконечном удалении). Какими будут соответствующие свойства 1s-орбиты?

   В свете вашего ответа укажите ошибочные черты следующих моделей атома водорода (обе модели использовались до того, как квантовая механика показала, что они не отвечают требованиям).
   а) Шар одинаковой плотности.
   б) Планетарная теория строения атома, согласно которой электроны вращаются вокруг ядра в атоме на определенном расстоянии, как планеты вокруг Солнца.
10. Назовите элементы: которые соответствуют следующим электронным конфигурациям:

    $1s^2$

    $1s^2\ \ 2s^1$

    $1s^2\ \ 2s^2 2p^1$

    $1s^2\ \ 2s^2 2p^3$

    $1s^2\ \ 2s^2 2p^6\ \ 3s^2 3p^6\ \ 4s^1$

11. Составьте таблицу, указав в ней главные квантовые числа (первые три), типы орбит и число орбит каждого типа.
12. Электронная конфигурация лития — $1s^2 2s^1$, бериллия — $1s^2 2s^2$. Определите приблизительно энергию ионизации при отрыве первого и второго электронов. Объясните ответ.
13. Какая тенденция наблюдается для энергии однократной ионизации при переходе от лития к другим металлам I группы периодической таблицы? На основании ответа попытайтесь объяснить, почему калий или цезий лучше использовать в фотоэлементах, чем натрий или литий.
14. Ниже приведены электронные конфигурации нейтральных атомов:

    А. $1s^2\ \ 2s^2 2p^6\ \ 3s^1$

    Б. $1s^2\ \ 2s^2 2p^6\ \ 6s^1$

    Какое из следующих утверждений неверно?
    а) Для перехода из состояния *А* в состояние *Б* необходима энергия.
    б) *А* представляет электронную конфигурацию атома натрия.
    в) *А* и *Б* представляют разные элементы.

г) Для отрыва одного электрона от атома *Б* требуется меньшая энергия, чем от атома *А*.

15. Сколько валентных электронов имеют углерод, кремний, фосфор, водород? Напишите электронные конфигурации нейтральных атомов этих элементов.
16. Первые четыре значения энергии ионизации атома бора таковы:

$$E_1 = 191 \ ккал/моль$$
$$E_2 = 578$$
$$E_3 = 872$$
$$E_4 = 5962$$

Объясните эти величины на основании электронной конфигурации атома бора и определите число валентных электронов бора.

ГЛАВА

16

Молекулы в газовой фазе

Вопрос о природе химической связи — сердце всей химии
Брайк Кроуфорд, мл., 1953 г.

Молекула — это группа атомов, которые прочно связаны друг с другом и имеют характерные только для этой частицы вещества свойства. Нам хотелось бы ответить на такие вопросы: «Почему группа атомов прочно связана?» и «Почему у образовавшейся в результате объединения нескольких атомов молекулы появляются определенные новые свойства?» В этой главе мы ограничимся рассмотрением молекул в газовой фазе. Далее, в главе 17 будут рассмотрены дополнительные воззрения, необходимые для понимания природы сил, обеспечивающих образование жидкостей и твердых веществ.

16-1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

Когда два атома соединяются друг с другом, говорят, что они образуют молекулу. Для «объяснения» свойств молекулы мы пользуемся такими моделями, как две склеенные пластмассовые сферы или два деревянных шара, соединенных палочкой или пружиной. Для каждой модели необходима связь, которая создается склеиванием, палочкой или пружиной. Естественно предположить, что между атомами в молекуле тоже существует связь. Эту связь называют химической связью.

16-1.1. Молекула водорода

При нормальных условиях температуры и давления водород представляет собой газ. Взвесив измеренный объем газообразного водорода и применив закон Авогадро, можно убедиться, что молекула водорода состоит из двух атомов водорода. Лишь при увеличении температуры до несколь-

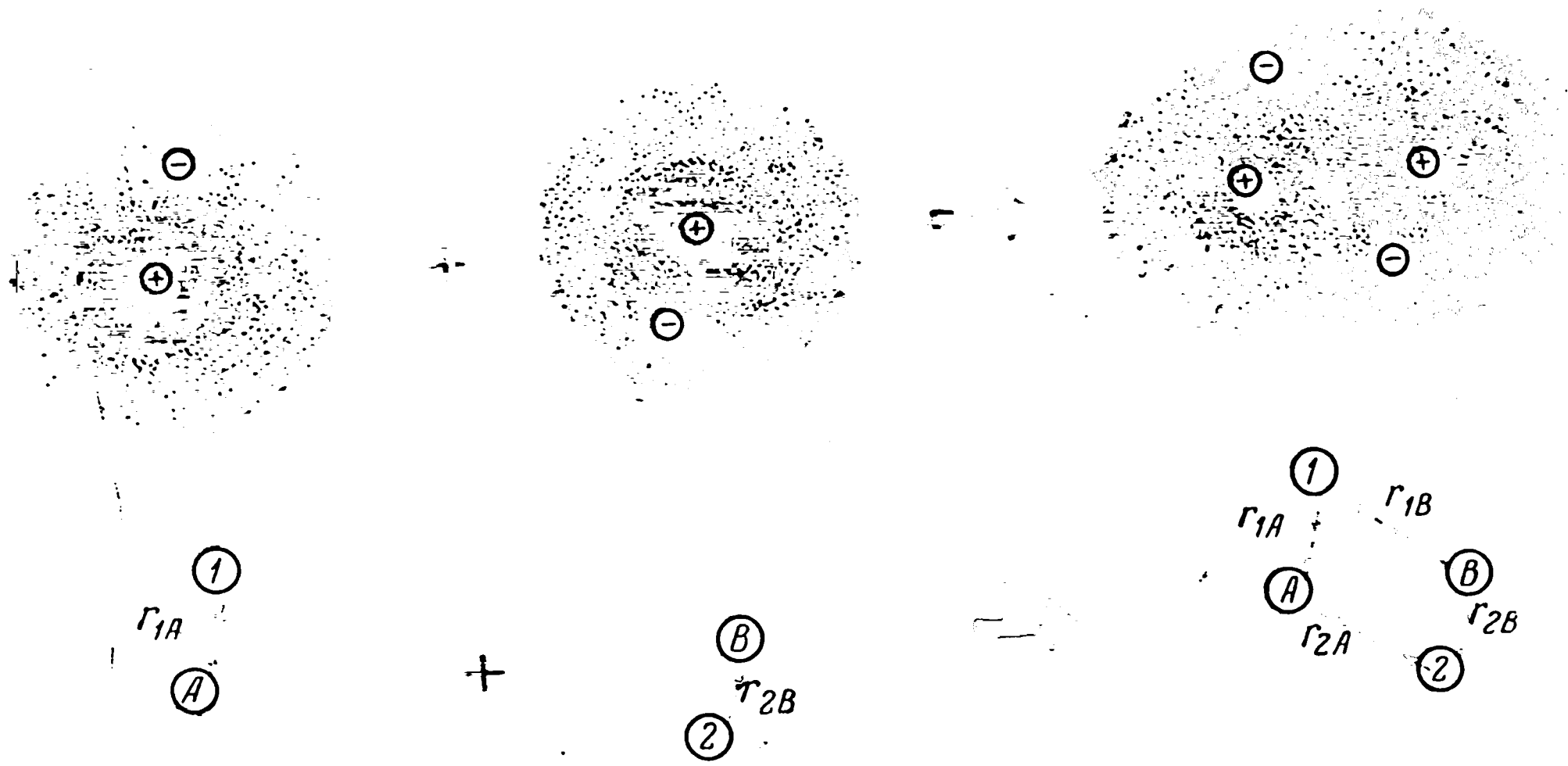


Рис. 16-1. Образование молекулы водорода H_2.

ких тысяч градусов молекулы водорода приобретают такую энергию, что в результате их столкновения друг с другом могут образоваться атомы:

$$H_2(г) \rightleftarrows H(г) + H(г)$$

$$\Delta H = 10{,}4 \text{ ккал} \qquad (1)$$

Поскольку в реакции (1) поглощается энергия, молекула H_2 более устойчива (имеет более низкую энергию), чем два отдельных атома. *Эта химическая связь* (*и любая химическая связь*) *образуется за счет того, что энергия системы будет ниже, если атомы располагаются близко друг к другу.*

Причина устойчивости химической связи. Для того чтобы понять, почему энергия уменьшается, если атомы находятся близко друг к другу, мы должны рассмотреть взаимодействие между электрическими зарядами в атоме. На рис. 16-1 схематически изображена реакция, обратная реакции (1). Из квантовой механики известно, что 1*s*-орбита каждого атома водорода до реакции имеет сферическую симметрию. Это отображено на рис. 16-1. Однако на мгновение мы зафиксировали электрон в некоторой данной точке, изобразив его отрицательный заряд 1 — на расстоянии r_{1A} от ядра *A*. Энергию атома водорода *A* можно представить средним значением энергии притяжения между электроном 1 и ядром *A*. Результат такого притяжения — расположение электрона и ядра при среднем расстоянии между ними r_{1A}. То же самое справедливо и для атома водорода *B* — электрон 2 и ядро *B* притягиваются друг к другу. Рассмотрим новое электриче-

ское взаимодействие, возникающее после того, как атомы приблизились друг к другу. Теперь электрон 1 притягивается *обоими* протонами. Электрон 2 тоже притягивается *обоими* протонами. Это и является «клеем», который удерживает два атома вместе. *Химическая связь в H_2 образуется вследствие того, что каждый из двух электронов притягивается двумя протонами одновременно.* Такая группировка энергетически более устойчива, чем отдельные атомы, в которых каждый электрон притягивается только одним протоном.

На рис. 16-2, *А* показано возможное расположение электронов и протонов, которое можно было бы видеть на моментальном снимке. На таком расстоянии между ними возникает притяжение, в результате которого образуется химическая связь. Но необходимо помнить о том, что при сближении двух атомов происходит и отталкивание, как показано на рис. 16-2, *Б*. Два электрона отталкивают друг друга; то же наблюдается и для двух протонов. В результате этого два атома удаляются друг от друга. Какое же из взаимодействий более важно — две новые силы притяжения или две новые силы отталкивания (рис. 16-2)? Опыты показывают, что преобладает притяжение — образуется устойчивая химическая связь. Однако нельзя сказать, что отталкивание неощутимо. Действительно, протон-протонное отталкивание препятствует слишком тесному сближению двух атомов водорода. Стандартная длина связи (равновесное межатомное расстояние) в молекуле водорода определяется равновесием между силами притяжения (рис. 16-2, *А*) и силами отталкивания (рис. 16-2, *Б*).

Как мы видим на рис. 16-2, при соединении двух атомов водорода возникают две новые силы отталкивания и две новые силы притяжения. Опыты показывают, что образуется химическая связь; энергия притяжения преобладает над энергией отталкивания. Почему это так? Объяснение заключается в подвижности электронов. Электроны не занимают фиксированных

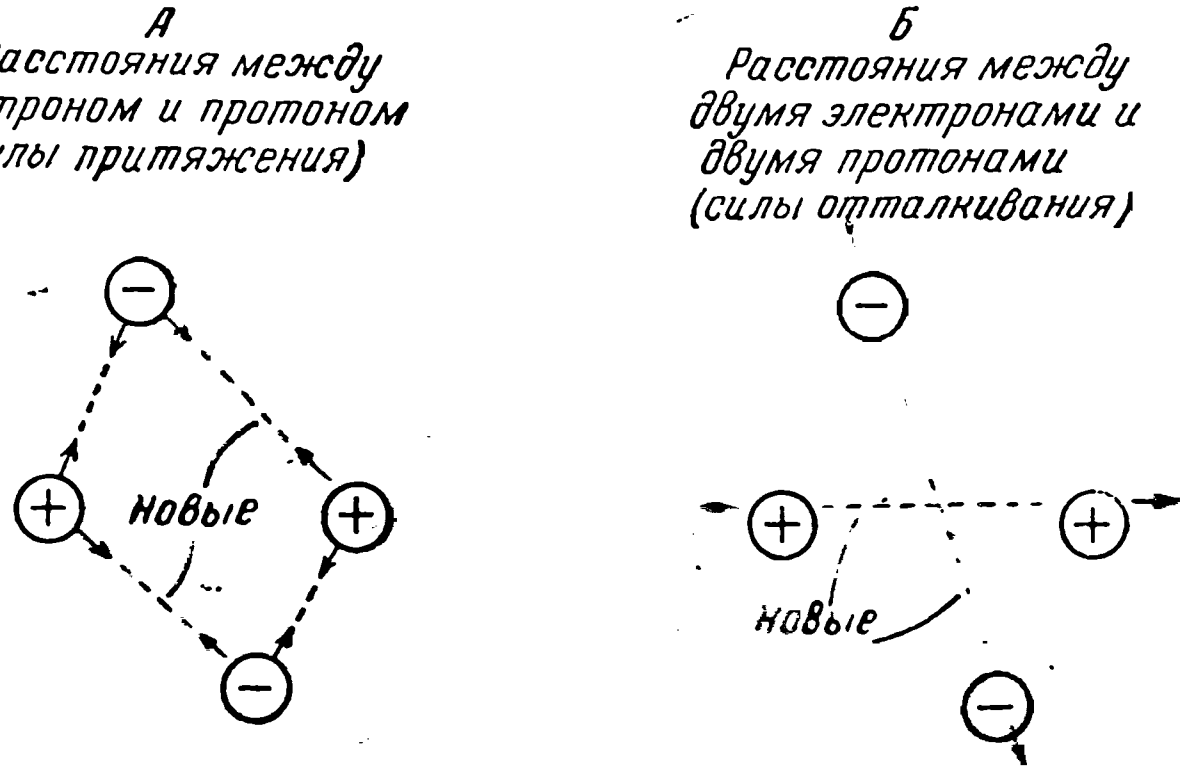


Рис 16-2. Силы притяжения и отталкивания в молекуле водорода.

положений, а движутся по всей молекуле. Благодаря такой подвижности электроны могут оставаться на большом расстоянии друг от друга. Они преимущественно занимают положения, подобные показанным на рис. 16-1: каждый электрон находится ближе к обоим ядрам, чем к другому электрону. Два электрона с успехом «избегают» положений, в которых они находились бы близко друг к другу. Поэтому говорят, что они «коррелируют» свое движение так, чтобы оказаться на максимальном расстоянии друг от друга, вследствие чего уменьшается электрон-электронное отталкивание.

Перекрывание и химическая связь. Мы можем упросить обсуждение химической связи в молекуле водорода, если воспользуемся рис. 16-3. На рис. 16-3, *А* представлено распределение электронов в поперечном разрезе. Электроны распределены равномерно по всем направлениям от ядра. Но плотность электронов ядра больше, поэтому мы обратим особое внимание на центральную область 1*s*-орбиты. Для этого представим 1*s*-орбиту окружностью достаточно большого радиуса, которая охватывает бóльшую часть области с заметной электронной плотностью.

На орбиту можно поместить один или два электрона, но не больше. На рис. 16-3, *Б* показан способ изображения незаполненной 1*s*-орбиты, 1*s*-орбиты, содержащей один электрон, и 1*s*-орбиты, содержащей два электрона.

Теперь рассмотрим взаимодействие двух атомов водорода (рис. 16-3, *В*). Каждый атом имеет по одному электрону на 1*s*-орбите. Как только атомы водорода сближаются, окружности перекрывают друг друга. В этой области перекрывания два электрона поделены между двумя протонами (как показано заштрихованной и затененной площадью). Такое расположение двух электронов, позволяющее им находиться около двух протонов бóльшую часть времени, обусловливает образование химической связи. *Связь, образованная парой электронов, находящейся между двумя атомами, называется* ***ковалентной*** *связью**.

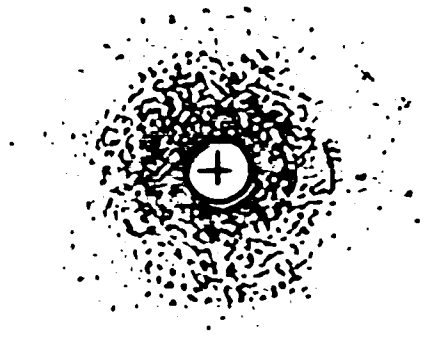
16-1.2. Взаимодействие между атомами гелия

Измерение плотности газообразного гелия показывает, что это одноатомный газ. Молекулы He_2 *не существуют*. Чем же объясняется такое различие между атомами водорода, образующими связь, и атомами гелия, которые не образуют связи? Ответ на этот вопрос также надо искать в силах электростатического притяжения и отталкивания между двумя атомами гелия при их сближении. На рис. 16-4, *А* показана схема сил притяже-

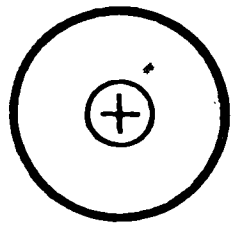
---

* Приставка «ко» в слове «ковалентная» обозначает совместное участие и соответствует приставке «со» в русских словах, как, например, в словах «сотрудник», «соавтор» и т. д. Слово «ковалентная» означает «объединенная».

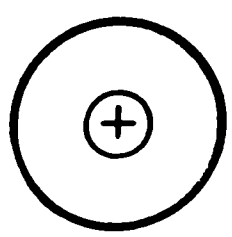
А. Упрощенное изображение 1s-орбиты:



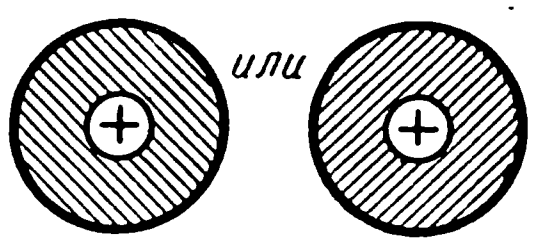
можно представить в виде



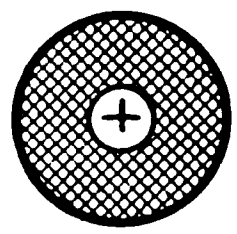
Б. Упрощенное изображение заполнения орбит:



Свободная 1s-орбита

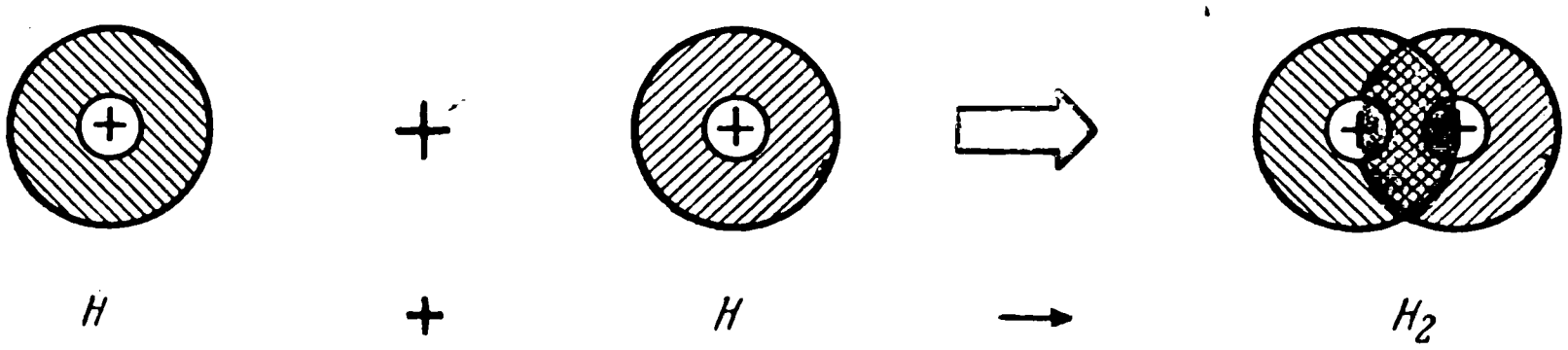


1s-Орбита, содержащая один электрон (заполненная наполовину)



1s-Орбита, содержащая два электрона (заполненная)

В. Перекрывание орбит и образование молекулы водорода.



Г. Отсутствие перекрывания орбит для двух атомов гелия:

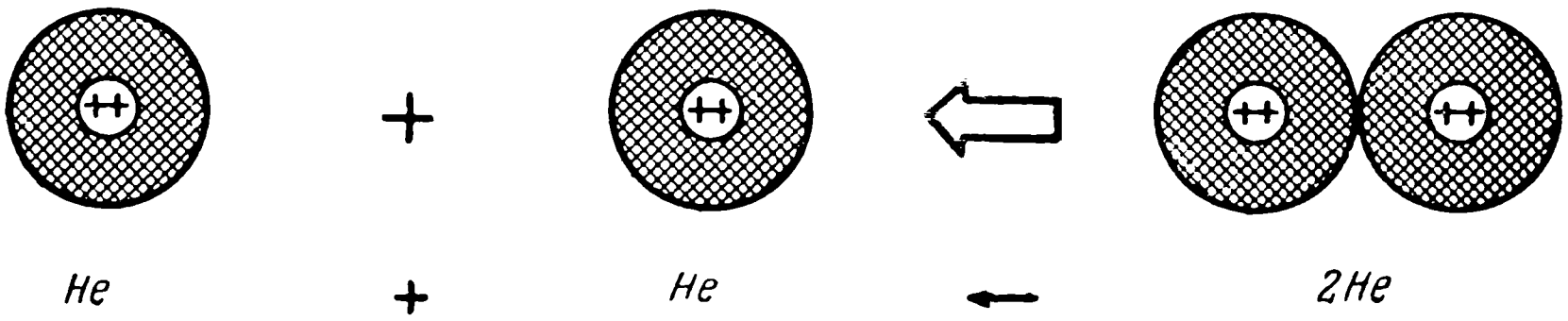


Рис. 16-3 Схематическое изображение взаимодействия между двумя атомами.

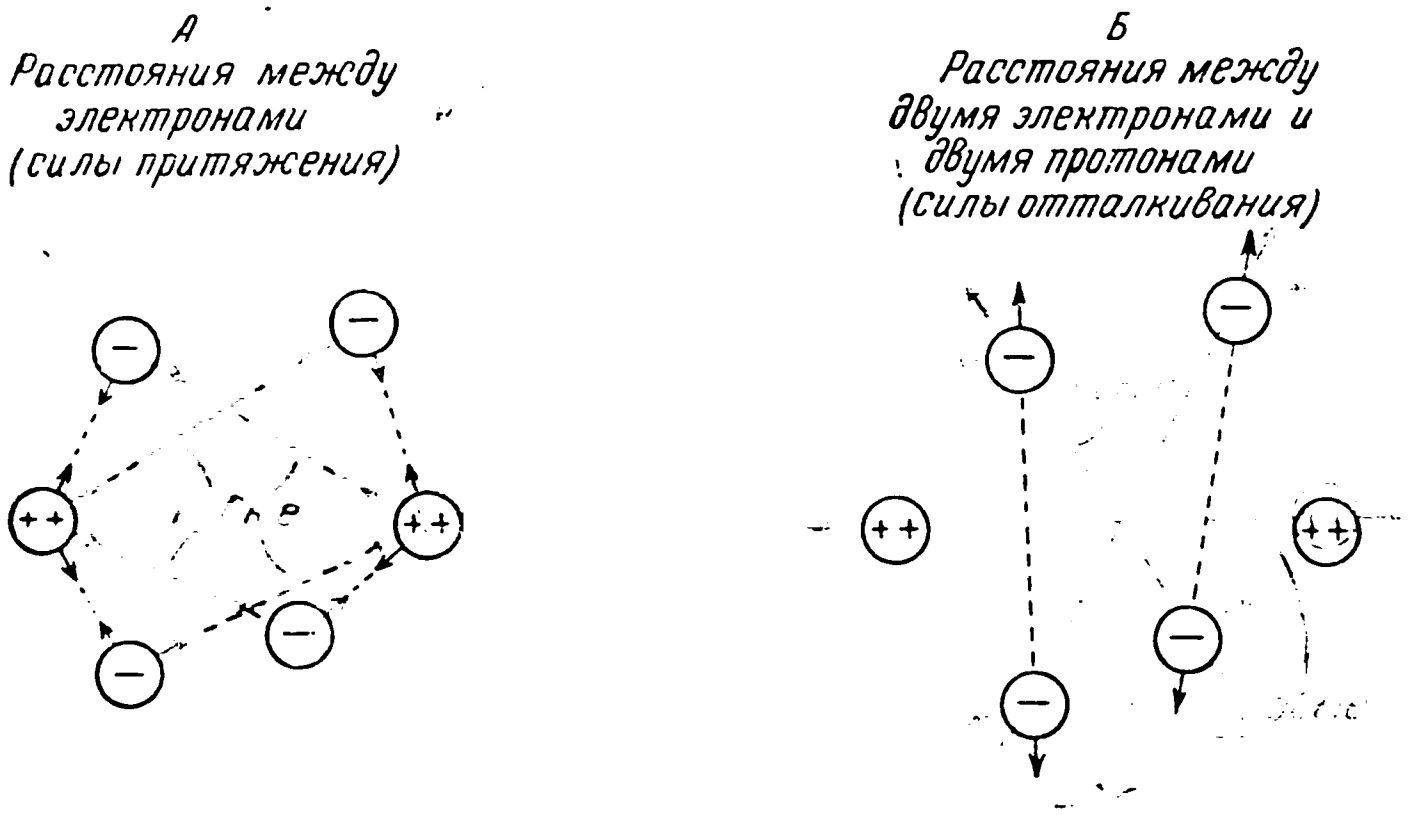


Рис. 16-4. Силы притяжения и отталкивания, действующие между атомами гелия

ния, согласно одному из наших гипотетических моментальных снимков. Здесь уже имеются, конечно, четыре электрона, и каждый из них притягивается к каждому ядру. На рис. 16-4, *Б* показана схема сил отталкивания. Основываясь на рис. 16-4, *А*, мы нашли восемь типов взаимодействия, обеспечивающих притяжение, т. е. на четыре больше, чем в отдельных атомах. Кроме того, мы насчитали семь типов взаимодействия, обеспечивающих отталкивание, — на пять больше, чем в отдельных атомах. Обратимся снова к опытным данным, из которых следует, что четырех новых сил притяжения *недостаточно* для покрытия пяти новых сил отталкивания. Химическая связь не образуется.

Таким образом, мы нашли, что образование связи в молекуле H_2 и отсутствие связи для He_2 объясняются относительными величинами сил притяжения и отталкивания. Преобладающие силы можно определить с помощью трудных, но обычно приводящих к успешным результатам квантовомеханических расчетов. Однако решение математических уравнений настолько сложно, что расчеты высокой точности можно провести только для очень небольшого числа самых простых молекул. Тем не менее за последнее время химики научились определять, образуется ли химическая связь, не прибегая к цифровым вычислительным машинам.

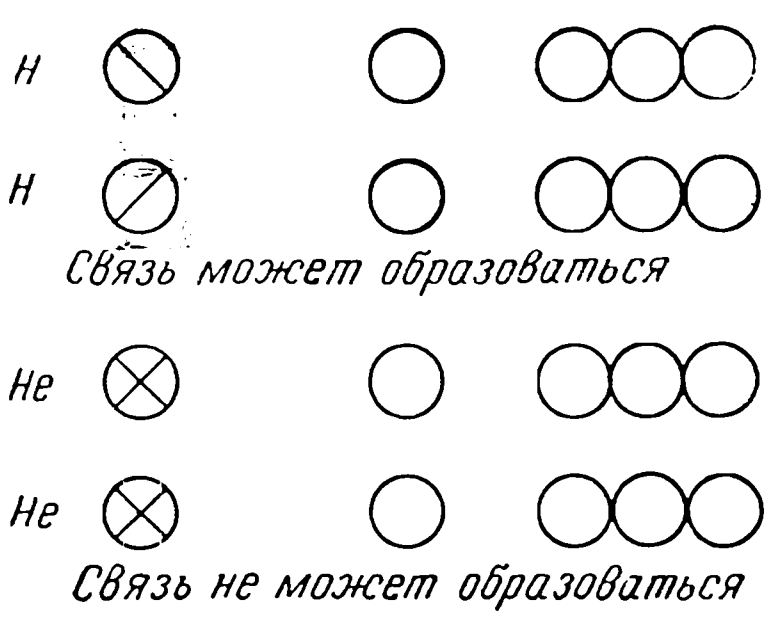
На рис. 16-3, *Г* показана упрощенная схема взаимодействия двух атомов гелия. В этом случае каждый атом гелия заштрихован еще до того, как два атома сблизились. Это означает, что на 1*s*-орбите уже находятся *два* электрона. Согласно правилу заполнения орбит, на 1*s*-орбите могут находиться *только* два электрона. Следовательно, при приближении второго атома гелия его валентные орбиты не могут сколько-нибудь значительно перекрываться. Валентные электроны атома гелия *заполняют*

его валентные орбиты, противодействуя приближению второго атома на расстояние, необходимое для обобщения электронов. Атом гелия не образует химических связей*.

16-1.3. Изображение химических связей

Мы предполагаем далее, что химические связи образуются, если валентные электроны могут быть обобщены двумя атомами с частично заполненными орбитами. Нам нужна также система записи, которая помогала бы в использовании этого правила. Такая система называется изображением связей.

Изображение химических связей с помощью орбит. Наше правило об образовании ковалентной связи можно применять и при изображении связей с помощью орбит:



По этому изображению нет необходимости рассматривать группы орбит со следующим более высоким значением энергии — 2*s*- и 2*p*-орбиты. Для водорода и гелия эти орбиты соответствуют гораздо более высоким значениям энергии и могут вызвать лишь очень слабое притяжение.

Изображение химических связей с помощью электронов. Обобщение электронов можно показать, представив валентные электроны в виде точек, расположенных между атомами:

$$H\cdot + H\cdot \longrightarrow H{:}H \qquad (3)$$

Мы будем изображать связи с помощью и орбит, и электронов.

---

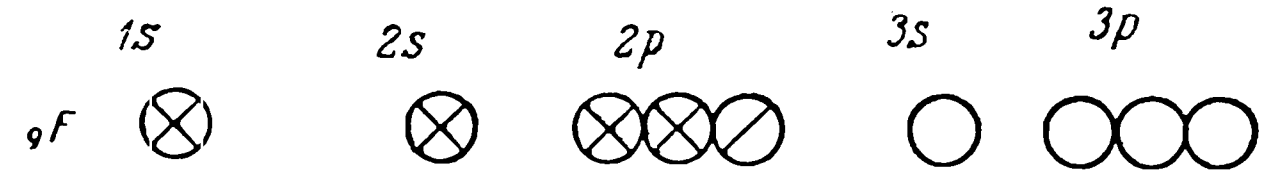
* Каждый атом гелия имеет, конечно, свободные 2s- и 2*p*-орбиты, которые располагаются дальше, чем заполненная 1s-орбита. Электроны второго атома гелия могут «перекрываться» с этими свободными орбитами. Поскольку перекрывание орбит осуществляется на большом расстоянии, результирующее притяжение крайне мало. Этим типом взаимодействия, по-видимому, объясняется притяжение, вызывающее сжижение гелия при очень низких температурах.

16-1.4. Химическая связь в молекуле фтора

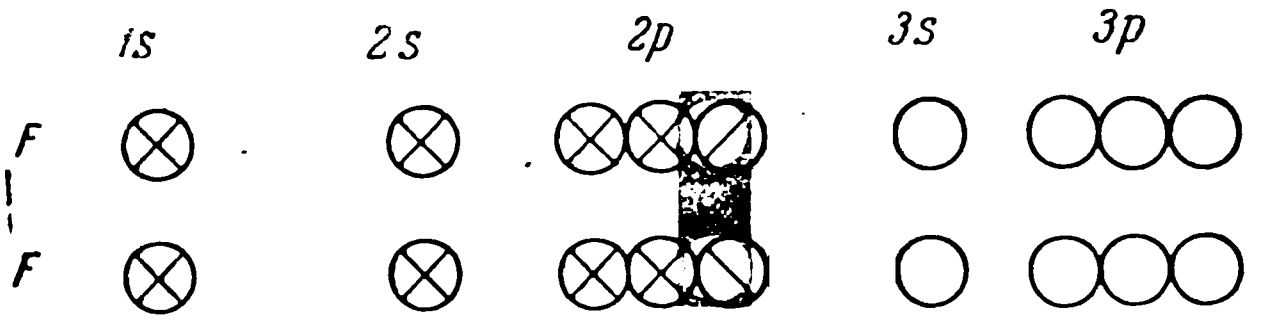
Даваемое нами объяснение химической связи ценно лишь в том случае, если его можно широко применять. Проверим его пригодность при рассмотрении соединений элементов второго периода, начиная со фтора.

Фтор при нормальных условиях температуры и давления представляет собой газ. Опыты по определению плотности этого газа показали, что молекула фтора состоит из двух атомов. Между двумя атомами фтора существует химическая связь. Посмотрим, согласуются ли наши предположения с этими экспериментальными фактами.

Изображение химической связи в молекуле фтора с помощью орбит. У атома фтора электроны распределяются на орбитах следующим образом:

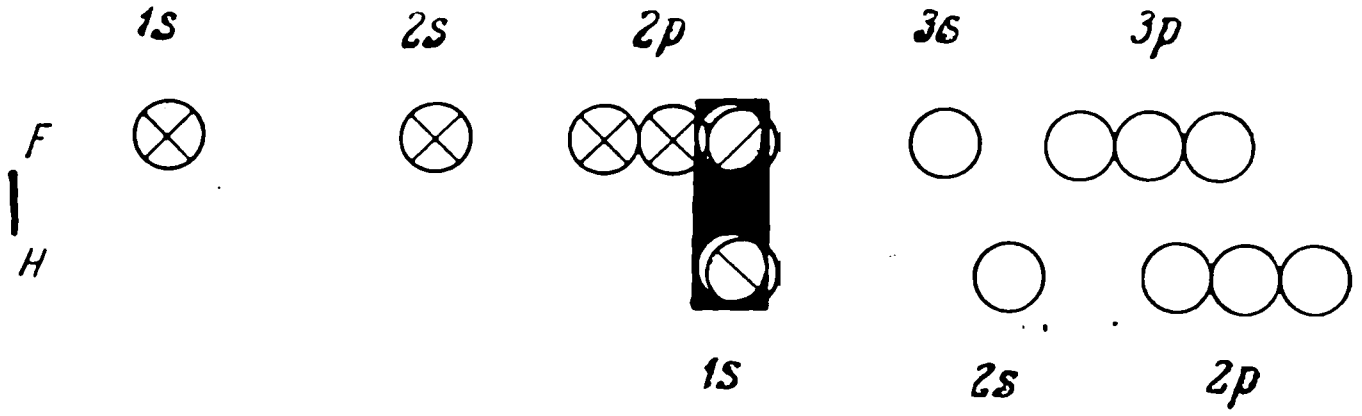


Мы видим, что нейтральный атом фтора имеет семь валентных электронов, т. е. семь электронов расположены на наиболее отдаленных от центра частично заполненных орбитах. Эта группа уровней энергии — валентные орбиты — содержит на один электрон меньше, чем это возможно. Следовательно, фтор может обобщить один электрон и объединиться с другим атомом, который имеет такую же возможность. Если, например, приближается другой атом фтора, то они могут обобщить пару электронов и образовать ковалентную связь:



После того как второй атом приблизится и обобщит свой электрон, у каждого атома фтора целиком заполняются все валентные орбиты. Для образования дополнительной связи не остается никакой возможности. Следовательно, молекула F_2 не может присоединить третий или четвертый атом с образованием F_3, F_4 и т. д.

Рассмотрим возможность образования связи при столкновении атома фтора с атомом водорода. Атом фтора снова может обобщить электроны со вторым атомом, имеющим частично заполненную валентную орбиту:



(6)

Теперь у фтора после образования обобщенной пары электронов с атомом водорода «заполнены» все его валентные орбиты. Дополнительная связь не может образоваться. То же самое справедливо и для атома водорода, так как у этого атома существует лишь одна валентная орбита — 1*s*-орбита. Поскольку ни у одного из атомов не остается частично заполненных валентных орбит, другая связь не может возникнуть, и образуется устойчивое соединение HF.

В обоих случаях образования связи в молекулах мы установили, что атом фтора образует одну связь — в молекуле F_2 со вторым атомом фтора, а в молекуле HF с атомом водорода. Возможность образования одинарной связи говорит о том, что *фтор одновалентен.*

Изображение связи в молекуле фтора с помощью электронов. При обозначении химической связи с помощью электронов необходимо показывать только валентные электроны. В атоме фтора их семь — пара электронов на 1*s*-орбите настолько прочно связана, что играет незначительную роль в химии фтора. Реакция между двумя атомами фтора записывается так:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \qquad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что между двумя атомами фтора может образоваться ковалентная связь. Кроме того, подсчет числа электронов у одного атома фтора или числа электронов, обобщенных с другим атомом фтора, показывает, что валентные орбиты заполнены. Например, атом фтора, записанный в формуле слева, электростатически притягивает восемь электронов, расположенных рядом справа* (рис. 16-5). Поскольку восемь электронов — это электроны валентных 2*s*- и 2*p*-орбит, каждый атом фтора приобрел энергетически устойчивую конфигурацию инертного газа.

Фтористый водород может быть представлен следующим образом:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot + \cdot H \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:H \qquad (8)$$

Снова подсчет числа электронов около каждого атома показывает, что это устойчивая конфигурация. Действительно, атом водорода имеет два элект-

---

* Напомним, что из рассмотрения исключаются 1s-электроны каждого из атомов фтора.

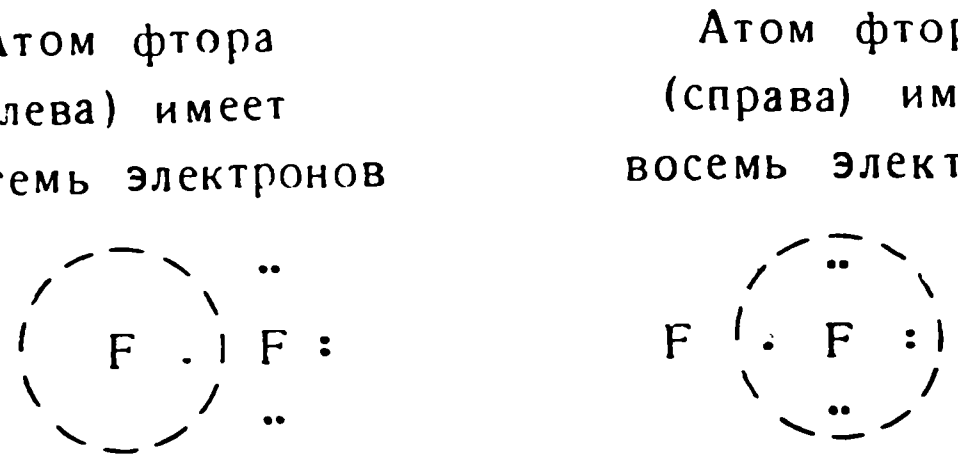


Рис. 16-5. Электроны вблизи каждого атома фтора в молекуле F_2.

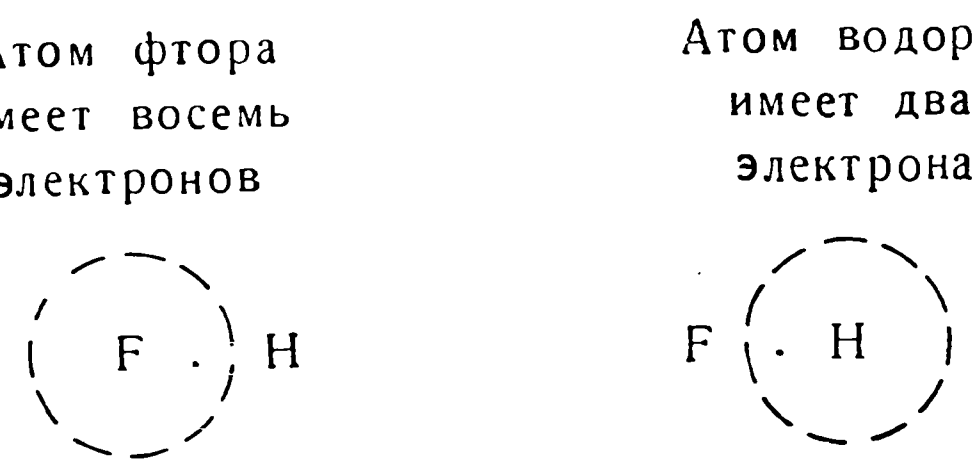


Рис 16-6. Электроны вблизи каждого атома в молекуле HF.

рона, а атом фтора — восемь. Но это энергетически выгодно, так как атом водорода имеет только валентную орбирту — 1*s*-орбиту. Два электрона заполняют ее полностью.

Мы видим, что связь атома фтора с другим атомом фтора или с атомом водорода можно объяснить образованием обобщенной пары электронов, в результате чего полностью заполняются валентные орбиты. Такое обобщение электронов делает молекулу F_2 (или HF) энергетически более устойчивой, чем отдельные атомы. *Энергетическая устойчивость молекулы обусловлена образованием обобщенной пары электронов, которые одновременно притягиваются обоими положительными ядрами.* Так образуется химическая связь.

Сродство к электрону атома фтора. Опыты показывают, что атом фтора в газовой фазе может присоединять электрон, образуя устойчивый ион F^-. Мы можем говорить об энергии образования этого иона в том же смысле, что и об энергии ионизации. Энергия однократной ионизации атома фтора — это энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома в газовой фазе. Обозначим эту энергию E_1. Тогда теплоту реакции можно выразить через E_1:

$$F(г) \longrightarrow F^+(г) + e(г)$$

$$\Delta H = E_1 \qquad (9)$$

Энергия двукратной ионизации E_2 относится к реакции

$$F^+(г) \longrightarrow F^{2+}(г) + e(г)$$

$$\Delta H = E_2 \qquad (10)$$

Теперь мы можем добавить новый процесс, характеризующийся энергией, которую логично обозначить E_0

$$F^-(г) \longrightarrow F(г) + e(г)$$

$$\Delta H = E_0 \qquad (11)$$

Сравнивая уравнения (9), (10) и (11), мы видим, что E_0 представляет собой энергию ионизации F^- (г). Но обычно рассматривается реакция, обратная реакции (11). Конечно, теплота реакции (12) по величине равна теплоте реакции (11), но имеет обратный знак:

$$F(г) + e(г) \longrightarrow F^-(г)$$

$$\Delta H = -E_0 \qquad (12)$$

Изменение энергии при реакции (12) называется *сродством к электрону* атома фтора. Эта энергия, обозначаемая E, как уже отмечалось, является отрицательной величиной, если при образовании иона тепло выделяется:

$$E = -E_0 \qquad (13)$$

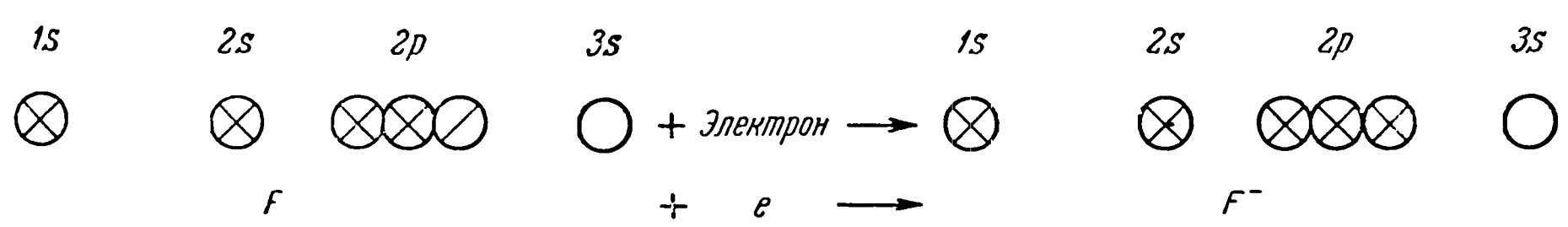
Сродство к электрону трудно измерить, и его величина точно известна только для небольшого числа химических элементов. Величина сродства к электрону атома фтора как раз известна:

$$E = -83 \text{ ккал/моль} \qquad (14)$$

или

$$E_э = +83 \text{ ккал/моль}$$

Экспериментальные величины, приведенные выше, показывают, что ион F^- более устойчив, чем атом фтора и электрон. Энергетически атом фтора «хочет» присоединить еще один электрон. Реакцию (12) удобно записать следующей схемой заполнения орбит:



Нейтральный атом фтора имеет семь валентных электронов, т. е. семь электронов занимают частично заполненные орбиты из группы орбит с наиболее высокими уровнями энергии. Таким образом, эта группа уровней энергии содержит на один электрон меньше, чем это возможно. Большое сродство к электрону атома фтора показывает, что присоединение этого последнего электрона энергетически выгодно. Это согласует-

ся с большим числом других опытов, которые показывают, что достигается особая устойчивость электронной конфигурации инертного газа.

Зная сродство к электрону атома фтора, можно предсказать, что́ произойдет при столкновении двух атомов фтора. Будет ли происходить реакция? Одним из факторов, определяющих характер ответа, является энергия. Сначала рассмотрим реакцию, которая не идет самопроизвольно:

$$F(г) + F(г) \rightleftarrows F^+(г) + F^-(г) \qquad (17)$$

Реакцию (17) можно записать в две стадии:

$$F(г) \rightleftarrows F^+(г) + e(г) \qquad \Delta H = E_1 = 401{,}5\ ккал/моль \qquad (18)$$

$$\underline{F(г) + e(г) \rightleftarrows F^-(г)} \qquad \underline{\Delta H = -E_0 = -83{,}0\ ккал/моль} \qquad (19)$$

Суммарная реакция $F(г) + F(г) \rightleftarrows F^+(г) + F^-(г)$ $\Delta H = 318{,}5\ ккал/моль$ (17)

Мы видим, что реакция (17) энергетически невыгодна. Выигрыш в энергии при образовании иона F^- меньше, чем энергия, необходимая для отрыва электрона от другого атома фтора.

Столкновение двух атомов фтора может привести и к другому результату. Два атома фтора могут оставаться близко друг к другу, образуя молекулу. Каждый атом имеет валентный электрон на «наполовину заполненной» орбите. Мы можем представить, что эти два атома ориентируются так, что «наполовину заполненные» орбиты перекроются в пространстве. Затем «наполовину заполненная» валентная орбита первого атома фтора захватит один валентный электрон второго атома фтора. Таким образом «удовлетворяется» часть электронного сродства первого атома фтора, хотя отрывать электрон от второго атома фтора и не обязательно. Тем временем второй атом фтора «забирает» такую же часть энергии от валентного электрона первого атома фтора. Каждый атом фтора присоединяет другой электрон хотя бы на короткое время. Мы достигли некоторой стабильности реакции (19) без реакции (18). Максимальное количество энергии, которое может выделиться при таком обобщении электронов, должно быть равно удвоенному сродству к электрону атома фтора: $2 \cdot 83 = 166$ *ккал*. Но при этом не учитывается работа, затрачиваемая на сближение двух положительных ядер. Кроме того, мы не можем ожидать, что в условиях обобщения электронов выделится такое же количество энергии, как и при образовании иона F^-. Действительно, энергия освобождающаяся при возникновении связи между двумя атомами фтора, равна 36,6 *ккал/моль*, т. е. составляет заметную долю максимально возможной величины.

Теперь мы можем сказать, почему между двумя атомами фтора образуется химическая связь. Во-первых, сродство к электрону атома фтора делает энергетически выгодным присоединение еще одного электрона. Во-вторых, два атома фтора могут «использовать» часть этого сродства,

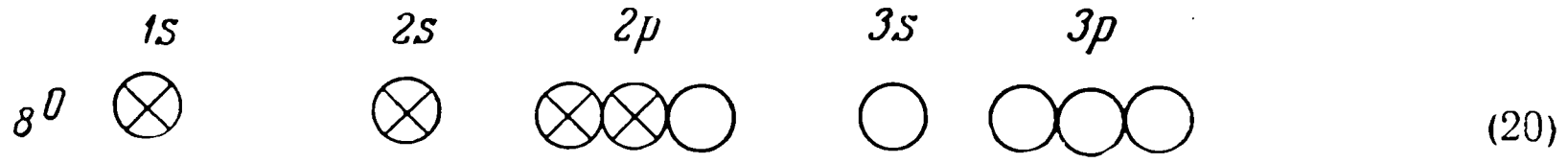
обобщая свои валентные электроны. *Все химические связи образуются в результате того, что один или несколько электронов в молекуле располагаются так, что они испытывают электростатическое притяжение к двум или более положительным ядрам одновременно.*

16-2. СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ СВЯЗЕЙ АТОМАМИ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО ПЕРИОДА

В главе 6 мы видели, что химические соединения элементов третьего периода проявляют удивительную периодичность свойств. Вернемся к главе 6 и перечитаем раздел 6-6.2. Такая же периодичность в химических формулах характерна и для второго периода периодической таблицы. Теперь у нас есть основание для объяснения существования периодичности свойств.

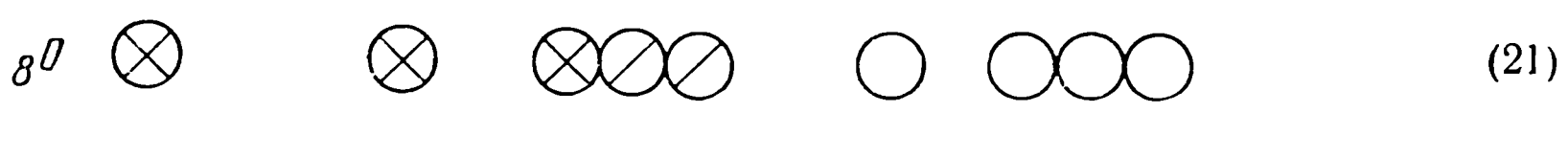
16-2.1. Способность к образованию связей атомами кислорода

Нейтральный атом кислорода имеет восемь электронов. Шесть из них расположены на 2s- и 2*p*-орбитах и являются гораздо более подвижными, чем остальные два электрона, занимающие 1*s*-орбиту. Следовательно, кислород имеет шесть валентных электронов; 2*s*- и 2*p*-орбиты — это валентные орбиты. Валентные электроны могут располагаться на этих орбитах двояко:



(20)

или

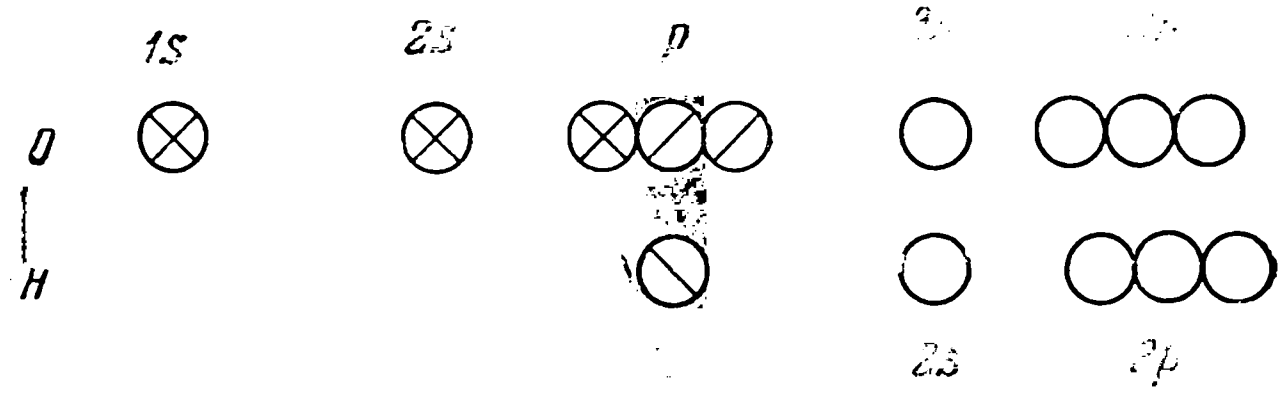


(21)

Вспомним пространственную конфигурацию *p*-орбит. Каждая из них направлена вдоль одной их трех осей координат (см. рис. 15-9). Если электроны расположены на орбитах, как показано на схеме (20), то два электрона занимают *p*-орбиту, направленную вдоль оси x (p_x), а два других — *p*-орбиту, направленную вдоль оси y (p_y). Если же электроны распределены, как показано на схеме (21), то два электрона находятся на p_x-орбите, только один электрон — на p_y-орбите и последний — на p_z-орбите. Таким образом, расположение электронов (21) отличается от (20) перемещением одного электрона с p_y-орбиты в другую часть пространства — на p_z-орбиту. Поскольку электроны отталкивают друг друга, мы можем ожидать, что конфигурация (21), при которой электроны расположены дальше друг от друга, будет обладать меньшей энергией. Опыты показывают, что это действительно так, поэтому все рассуждения мы будем

строить на основе конфигурации электронов атома кислорода (21). Однако конфигурация (20) также встречается в химии атомов кислорода.

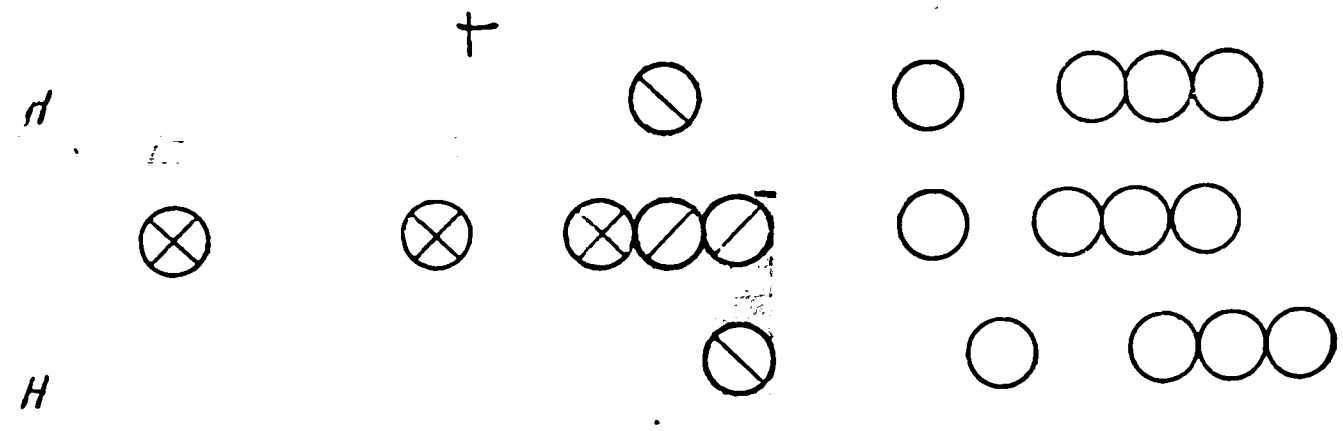
Предположим, к атому кислорода в наиболее устойчивом состоянии (21) приближается атом водорода. Каждый атом имеет частично заполненные валентные орбиты. Может произойти обобщение электронов атомов кислорода и водорода, для которого характерно размещение электронов вблизи обоих ядер одновременно. Следовательно, может образоваться устойчивая связь:



(22)

или $:\ddot{O}\cdot + H \longrightarrow :\ddot{O}\cdot H$ (23)

В обоих случаях изображения связи [(22) и (23)] мы видим, что частица OH способна к дальнейшему образованию связи. В уравнении (22) на третьей $2p$-орбите располагается один электрон, а могут находиться два. Это значит, что может образоваться еще одна связь. В уравнении (23) расположение электронов около атома кислорода указывает, что их только семь. Атом кислорода будет более устойчив, если он присоединит еще один электрон. В таком случае мы делаем вывод, что OH может реагировать с другим атомом водорода. Эта реакция записывается следующим образом:



(24)

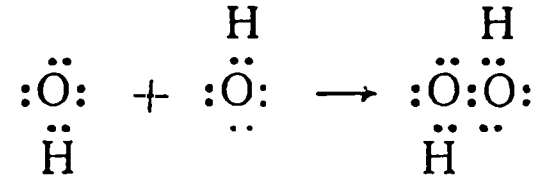
или $:\ddot{O}:H + H \longrightarrow :\ddot{O}:H$ (25)
$\quad\quad\quad

валентен, а соединение H_2O очень устойчиво. Все атомы в молекуле H_2O имеют заполненные валентные орбиты вследствие обобщения электронов.

Реакция между двумя молекулами OH. Хотя частица OH реакционноспособна, эта группа атомов достаточно устойчива, и ее можно считать молекулой. Например, она существует в условиях многих высокотемпературных пламен. Можно ожидать, что ее химические свойства сходны со свойствами атома фтора. Сравните их электронные формулы:

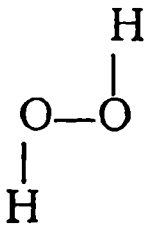


Поскольку два атома фтора реагируют друг с другом, образуя ковалентную связь, вероятно, две молекулы OH могут реагировать таким же путем:



(26)

В результате реакции (26) образуется соединение H_2O_2. Это формула хорошо известного вещества — перекиси водорода. На основании подобных рассуждений об образовании химических связей мы видим, что в молекуле H_2O_2 должна существовать кислород-кислородная связь:

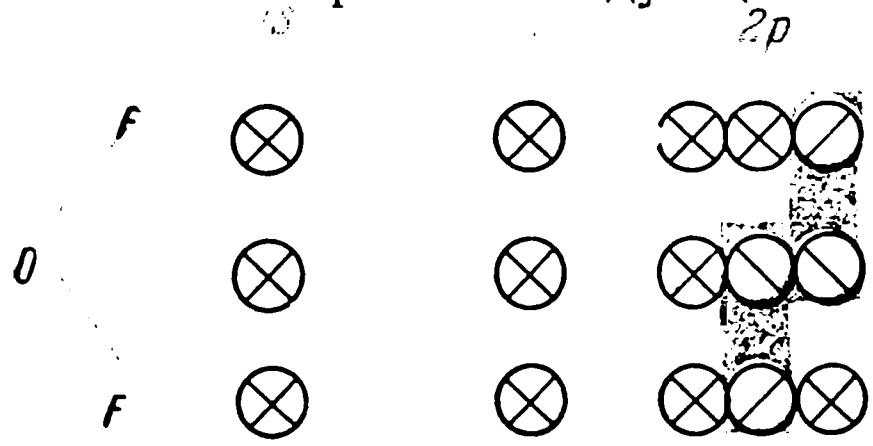


(27)

УПРАЖНЕНИЕ 16-1

Напишите электронную формулу соединения S_2Cl_2. Сравните написанную формулу для проверки с рис. 6-12 (стр. 155).

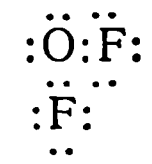
Соединения кислорода с фтором. Нетрудно предсказать, что кислород будет образовывать с двумя атомами фтора устойчивое соединение F_2O. Электроны распределяются по орбитам следующим образом*:



(28)

* Впредь мы не будем изображать орбиты с более высокой энергией, чем у валентных орбит.

Электронная формула имеет вид



(29)

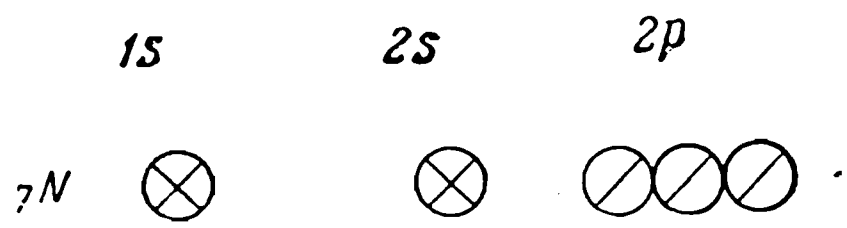
Мы снова установили, что кислород двухвалентен.

УПРАЖНЕНИЕ 16-2

Изобразите связи с помощью орбит и электронов для следующих молекул: OF, F_2O_2, HOF, HFO_2. Какие из них наиболее реакционноспособны?

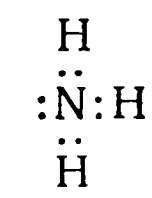
16-2.2. Способность к образованию связей атомами азота

По той же причине, которая была указана для атомов кислорода, атом азота наиболее устойчив, когда он имеет максимальное число частично заполненных валентных орбит. В таком состоянии электроны находятся на максимальном расстоянии друг от друга. Наиболее устойчивое состояние атома азота следующее:



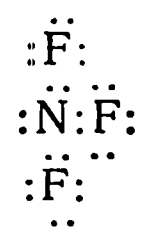
(30)

Теперь нетрудно предсказать, что азот будет образовывать с водородом устойчивое соединение NH_3. Следовательно, *азот трехвалентен.* Аналогичное соединение, NF_3, он образует с фтором. Электронные формулы таковы:



(31)

Аммиак



(32)

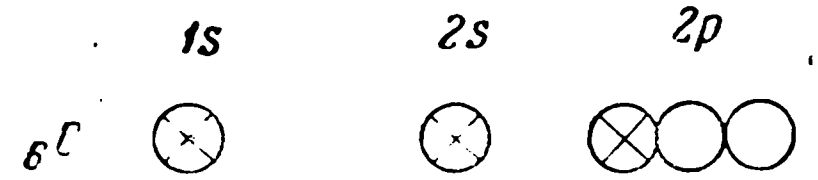
Трехфтористый азот

УПРАЖНЕНИЕ 16-3

Молекула NH_2, способная к образованию дополнительной связи, очень реакционноспособна. Молекула N_2H_4 (гидразин) гораздо более устойчива. Напишите электронную и структурную формулы гидразина (покажите, какие атомы связаны друг с другом).

16-2.3. Способность к образованию связей атомами углерода

У атома углерода электроны распределяются на орбитах следующим образом:



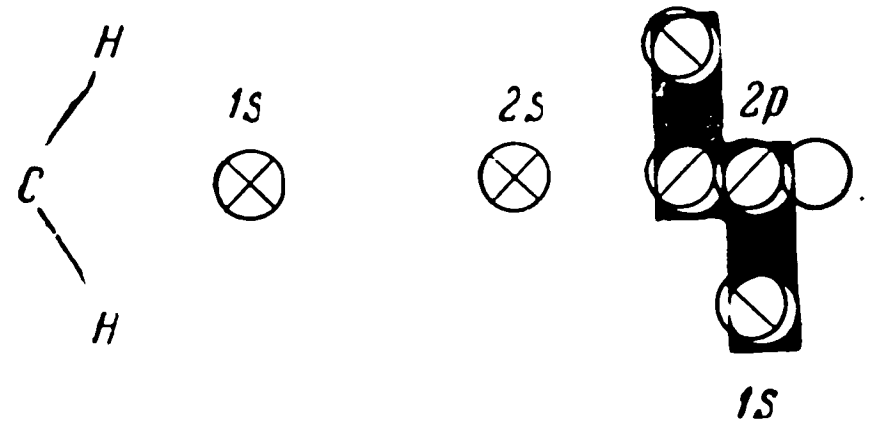
(33)



(34)

Сначала сравним распределение электронов (33) и (34). Если учесть, что электроны взаимно отталкиваются, то конфигурация (34) должна быть более устойчивой, чем (33). Кроме того, на схеме (34) электроны размещаются по одному на p_x- и p_y-орбитах, в то время как на схеме (33) оба электрона находятся на одной и той же p_x-орбите. Экспериментально установлено, что конфигурация (34) более устойчива, чем (33).

Теперь мы можем предсказать химические свойства атома углерода в этом состоянии. Он должен быть двухвалентным, например в соединениях CH_2 и CF_2. Рассмотрим одно из них, скажем, CH_2:



(35)

или $\ddot{C}\cdot H$ (H)

(36)

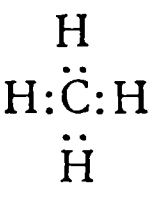
Перед нами случай, с которым мы уже встречались. После использования двух имеющихся частично заполненных орбит на образование ковалентных связей с атомами водорода остается свободная валентная орбита. По электронной формуле (36) мы видим, что около атома углерода в CH_2 находится только шесть электронов. На валентных орбитах могут разместиться восемь электронов. *Поскольку одна валентная орбита в CH_2 полностью свободна, можно ожидать, что соединение CH_2 реакционноспособно.*

Действительно, считается, что CH_2 и CF_2 — устойчивые*, но очень реакционноспособные молекулы. Хотя имеется ряд экспериментальных доказательств существования CH_2 и CF_2, получить эти вещества в чистом виде невозможно. Такая высокая реакционная способность показывает, что энергетически более выгодно использовать все четыре валентные орбиты, если это возможно. Таким образом, имеется еще один способ распределения электронов на орбитах:



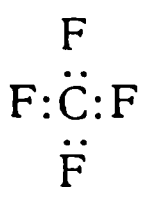
(37)

При таком распределении электронов атом углерода имеет четыре наполовину заполненные валентные орбиты. Состояние (37) менее устойчиво, чем (34), так как один электрон переходит с 2*s*-уровня энергии на несколько более высокой 2*p*-уровень энергии. Этот процесс называется «активированием» электрона. С другой стороны, энергия активирования не очень велика, и благодаря этому атом углерода приобретает способность к образованию четырех ковалентных связей. Каждая ковалентная связь увеличивает устойчивость на бóльшую величину, чем просто для компенсации энергии, затраченной на активирование одного из 2*s*-электронов. По схеме (37) атом углерода может обобщить электроны, например, с четырьмя атомами водорода или четырьмя атомами фтора. Следовательно, *углерод четырехвалентен*:



(38)

Метан



(39)

Четырехфтористый углерод

---

* Молекула CH_2 устойчива в том смысле, что она не распадается самопроизвольно на более мелкие осколки. Эта молекула реакционноспособна, так как другие молекулы, образующиеся из этой группы атомов, имеют гораздо более низкую энергию.

УПРАЖНЕНИЕ 16-4

Напишите электронные формулы молекул CH_3, CF_3, CHF_3, CH_2F_2, CH_3F. Какие из них наиболее реакционноспособны?

УПРАЖНЕНИЕ 16-5

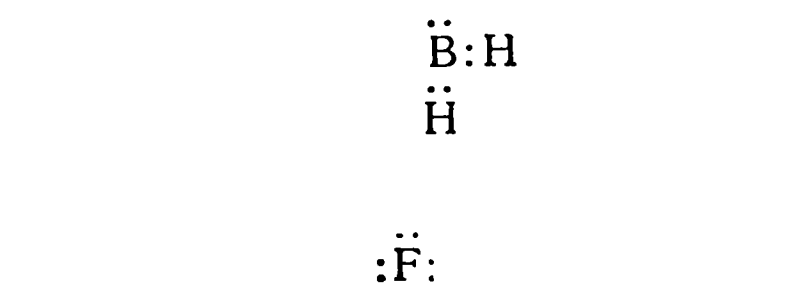
Напишите электронную и структурную формулы молекулы органического соединения этана C_2H_6, который образуется при взаимодействии двух молекул CH_3. Объясните, почему C_2H_6 гораздо менее реакционноспособен, чем CH_3.

16-2.4. Способность к образованию связей атомами бора

Атом бора имеет те же возможности для распределения электронов, что и атом углерода:



(40)

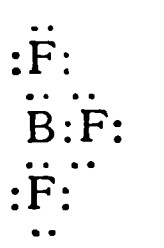


(41)

Электронная конфигурация (41) по энергии несколько выше, чем (40). Это необходимо для перехода электрона с 2*s*-орбиты на 2*p*-орбиту, чтобы образовалась электронная конфигурация (41). В результате у атома бора появляется дополнительная способность к образованию связи. В то время как в состоянии (40) атом бора может образовать лишь одну ковалентную связь, в состоянии (41) он может образовать три связи. Поскольку каждая новая связь понижает энергию, все химические свойства бора обусловлены электронной конфигурацией (41).

Итак, мы можем ожидать, что бор трехвалентен. Мы предполагаем, что должны существовать такие молекулы, как BH_3 и BF_3:

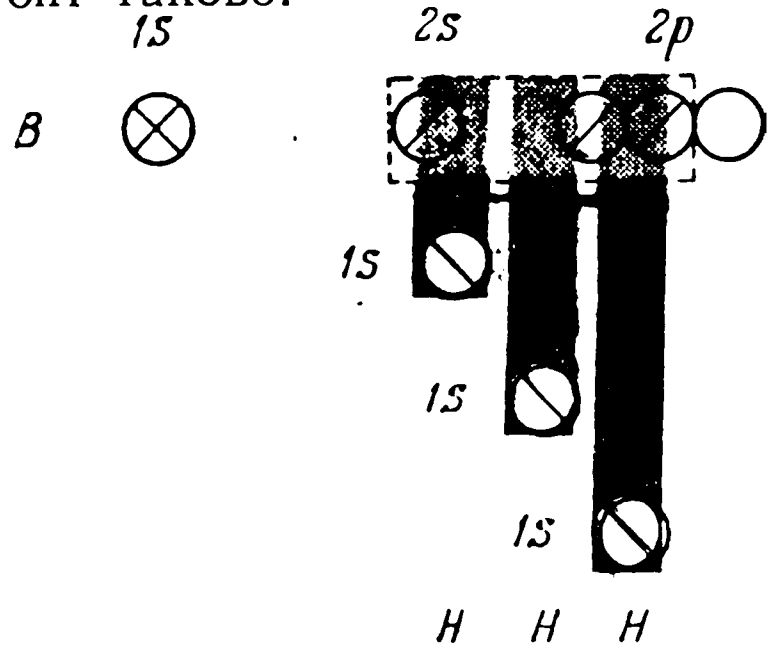
(42)



(43)

Однако мы не можем не отметить, что в этом случае остается одна полностью свободная валентная орбита. Например, для BH_3 изображение

связей с помощью орбит таково:



(44)

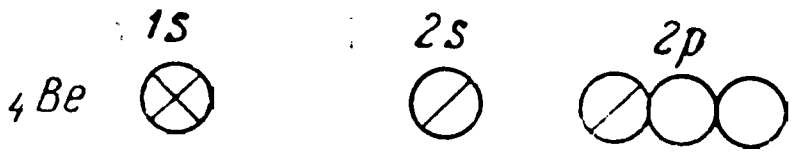
Последняя свободная $2p$-орбита остается такой же, как и в случае CH_2 [см. (35)]. Поскольку молекула CH_2 очень реакционноспособна, молекула BH_3 будет такой же. Это действительно так. Имеется лишь косвенное доказательство существования BH_3. Вместо этого соединения бор образует с водородом ряд необычных соединений, простейшее из которых — B_2H_6 — называется дибораном.

Вы, вероятно, захотите предсказать структуру диборана (которая теперь уже известна), но не огорчайтесь, если не сможете это сделать. Его структура кажется крайне удивительной даже для очень опытных химиков. Объяснить эту структуру на основе таких простых представлений, о которых мы только что упоминали, нельзя.

Бор — «двойственный» элемент. С одной стороны, одна из незаполненных валентных орбит должна оказывать влияние на его способность к образованию связей, о чем свидетельствует реакционная способность BH_3. С другой стороны, бор образует в соответствии с электронной конфигурацией (41) трехвалентные соединения. BF_3 — устойчивое газообразное соединение, которое в противоположность BH_3 легко выделяется в чистом виде. Объяснение, почему атомы фтора могут образовывать устойчивое соединение с атомами бора, несмотря на свободную $2p$-орбиту, а атомы водорода — нет, будет дано позднее. Нас же интересует пока то, что BF_3 — наиболее устойчивое соединение бора с фтором и что это свидетельствует о способности бора находиться в трехвалентном состоянии.

16-2.5. Способность к образованию связей атомами бериллия

Атом бериллия, так же как и атомы бора и углерода, способен активировать электрон, чтобы он мог участвовать в образовании большего числа химических связей.



(45)

Поэтому мы можем ожидать, что в газообразном состоянии будут существовать такие молекулы, как BeH_2 и BeF_2. Эти молекулы были обнаружены. С другой стороны, бериллий «страдает» тем же недостатком, что и бор, только в удвоенном размере. Он имеет *две* свободные валентные орбиты. В результате молекулы BeH_2 и BeF_2 как таковые могут быть получены лишь при очень высоких температурах (выше 1000° К). При более низких температурах эти свободные валентные орбиты способствуют конденсации молекул в твердое вещество, в котором эти орбиты могут участвовать в образовании химических связей. Эти твердые вещества будут рассмотрены в следующей главе.

16-2.6. Способность к образованию связей атомами лития

Об образовании связей атомом лития можно сказать мало нового. Имея *только один валентный электрон*, он может образовывать газообразные молекулы *LiH и LiF. Можно ожидать, что из-за наличия свободных валентных* орбит эти вещества будут существовать только при очень высоких температурах. Это согласуется с фактами, как видно из табл. 16-I, в кото-

Таблица 16-I

Фториды элементов второго периода периодической таблицы

Элементы	Li	Be	B	C	N	O	F
Формула фторида	LiF	BeF_2	BF_3	CF_3	NF_3	F_2O	F_2
Температура плавления, °К	1143	1073	146	89	56	49	50
Температура кипения, °К	1949	—	172	145	153	128	85

рой указаны формулы, температуры плавления и температуры кипения устойчивых фторидов элементов второго периода. В каждом случае приведенная в таблице формула соответствует веществу, существующему в газовой фазе.

16-2.7. Валентность

Очень часто при обсуждении природы химических связей употребляют слово «валентность». К сожалению, это слово используется для обозначения многих совершенно различных вещей. Иногда валентность при-

меняют для обозначения заряда иона, иногда — общего числа атомов, с которыми данный атом будет связан, а в других случаях — для обозначения средней степени окисления. Вероятно, согласно наиболее общепринятому определению, валентность — это число атомов водорода, которое может присоединить данный атом или которое выделяется при химической реакции. Ясно, что слово, имеющее несколько значений, может затруднять обсуждение образования химических связей. По этой причине мы избегали и будем продолжать избегать употребления этого слова.

Однако мы дали точное определение понятия «валентные электроны» («наиболее слабо связанные электроны»; см. стр. 401). Хотя и с некоторой осторожностью, мы применяем также термин «валентные орбиты», обозначающий всю группу орбит с энергией, приблизительно равной энергии орбит, заполненных валентными электронами. В обоих этих случаях от слова «валентность» производится прилагательное к основному понятию.

16-3. ОБЩЕЕ В ХАРАКТЕРЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ У ФТОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОГО ПЕРИОДА

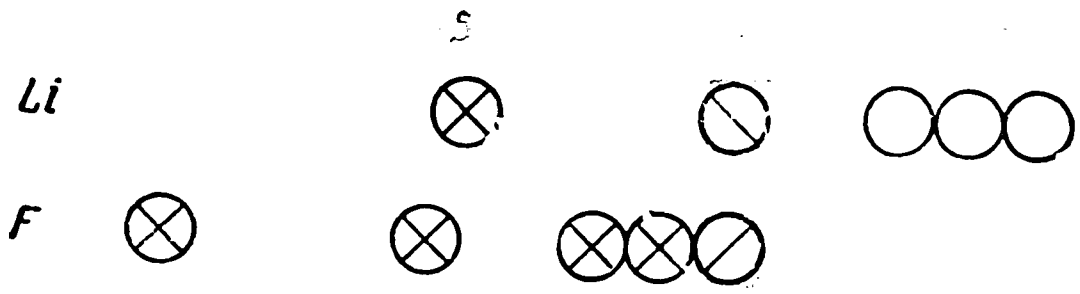
Мы назвали химическую связь в молекуле водорода H_2 ковалентной связью. Это означает, что электроны расположены так, что они находятся одновременно и приблизительно равномерно около обоих ядер. Это делает всю систему, состоящую из ядер и электронов, более устойчивой, в результате чего и образуется химическая связь.

Все химические связи возникают потому, что электроны одновременно могут находиться около двух ядер. Однако бывает и так, что обобщенная пара электронов располагается около обоих ядер, но больше тяготеет к одному из них. Посмотрим теперь, чем различаются химические связи в газообразном фторе F_2 и в газообразном фтористом литии LiF.

16-3.1. Химическая связь в газообразном фтористом литии

Мы уже рассмотрели связь в молекуле F_2. Поскольку ни один из атомов фтора не может отдать полностью электрон другому атому, связь возникает за счет образования обобщенной пары электронов, расположенной около обоих ядер. А как образуется связь в молекуле фтористого лития?

Мы уже упоминали, что литий имеет один валентный электрон, который, следовательно, может быть обобщен с одним электроном атома фтора:



(46)

или $Li.\ddot{F}:$ (47)

Таким образом, можно ожидать, что образуется устойчивая молекула LiF. Термин «устойчивая» означает, что для разрушения молекулы требуется затрата энергии. Образование химической связи уменьшает энергию системы, так как связывающая пара электронов притягивается одновременно как ядром атома лития, так и ядром атома фтора. Однако нельзя сказать, что электроны обобщены равномерно. В конце концов атомы лития и фтора притягивают электроны с разной силой. Это видно по энергиям ионизации этих двух атомов:

$$F(г) \longrightarrow F^-(г) + e(г)$$

$$\Delta H = 401{,}5 \text{ ккал/моль} \qquad (48)$$

$$Li(г) \longrightarrow Li^+(г) + e(г)$$

$$\Delta H = 124{,}3 \text{ ккал/моль} \qquad (49)$$

Ясно, что атом фтора удерживает электроны гораздо сильнее, чем атом лития. Поэтому обобщенная пара электронов во фтористом литии атомом фтора притягивается сильнее, чем атомом лития. Энергия системы уменьшается при смещении электронов к атому фтора. *Если электроны, образующие связь, расположены ближе к одному из двух атомов, то говорят, что связь имеет* ***ионный характер.***

В предельном случае электроны, образующие связь, настолько приближаются к одному из атомов, что этот атом фактически приобретает электронную конфигурацию отрицательного иона. Таким примером является газообразный LiF. Мы можем представить его электронную формулу

$$Li:\ddot{F}: \qquad (50)$$

или

$$Li^+F^- \qquad (51)$$

Когда молекуле можно приписать формулу (50) или (51), говорят, что в этой молекуле имеется *ионная связь*.

Отличие ковалентной связи от ионной. Атомы в молекуле фтора удерживаются друг около друга за счет энергии, освобождающейся

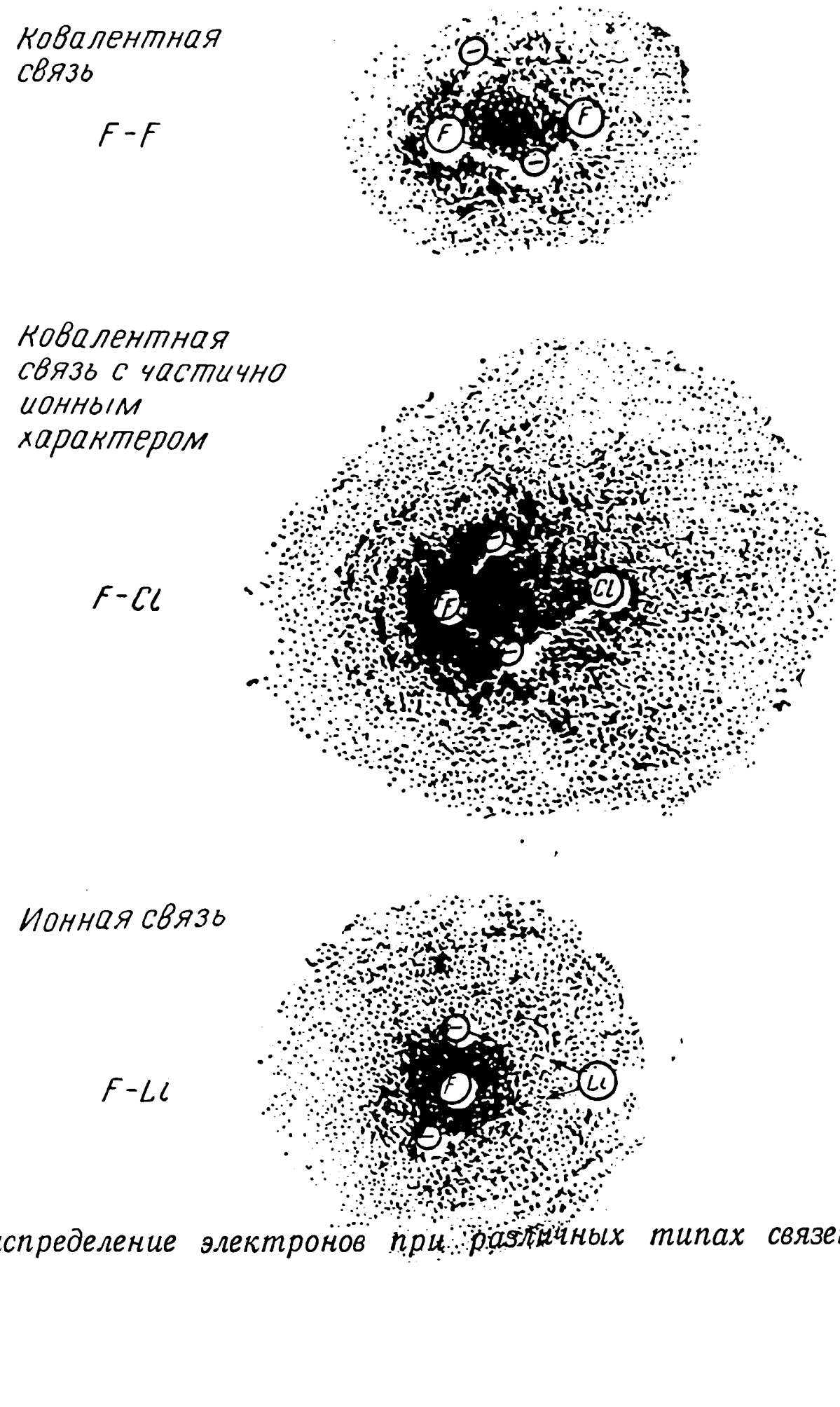


Рис. 16-7. Распределение электронов при различных типах связей.

в результате нахождения пары электронов одновременно около обоих ядер атомов фтора. Электроны в молекуле перемещаются таким образом, что они приблизительно равномерно распределены вокруг равноценных ядер атомов фтора. Такое симметричное распределение вполне обоснованно, так как оба ядра атомов фтора притягивают электроны связи с равной силой. Атомы в молекуле фтористого лития также удерживаются друг около друга за счет энергии, которая освобождается при нахождении пары электронов одновременно вблизи ядер атомов лития и фтора. Однако в этом случае электроны движутся так, что все время находятся ближе к атому фтора, чем к атому лития. Фтор притягивает эти электроны связи сильнее, чем литий.

Мы снова видим, что существует лишь единственное условие, при котором между двумя атомами возникает химическая связь: *образование всех химических связей обусловлено одновременным присутствием электронов около обоих ядер*. Термин *ковалентная связь* означает, что наиболее энергетически устойчивой конфигурацией является симметричное расположение электронов между двумя атомами. Когда же электроны, образующие связь, расположены несколько ближе к одному из атомов, то говорят, что связь имеет *ионный характер*. Термин *ионная связь* означает, что электроны смещены к одному из атомов настолько, что атомы с достаточной точностью можно представить в виде пары ионов, расположенных близко друг к другу. На рис. 16-7 схематически показано распределение электронов при образовании ковалентной, частично ионной и ионной связей. Здесь показано также, как были бы расположены электроны на моментальном снимке. В каждом типе связи притяжение между электронами и ядрами определяет энергетическую устойчивость молекулы.

Дипольный характер ионной связи. Смещение пары электронов к одному из атомов в ионной связи приводит к разделению зарядов в молекуле. Это можно представить грубо так, как изображено на рис. 16-8. Молекула имеет положительный заряд на литии и отрицательный на фторе, т. е. она обладает *электрическим дипольным моментом*. Такая молекула называется *полярной молекулой*. Силы взаимодействия полярных молекул гораздо больше, чем силы взаимодействия неполярных молекул. В главе 17 мы увидим, что эти силы обеспечивают такое же электростатическое взаимодействие, как мы уже описали.

Последнее изображение на рис. 16-8 применяется наиболее часто; это самый простой способ изображения полярной связи. Стрелка означает, что отрицательный заряд сосредоточен на одном конце связи. Направление стрелки показывает, что сила, с которой эта молекула может действовать на другую молекулу, зависит от направления подхода второй молекулы.

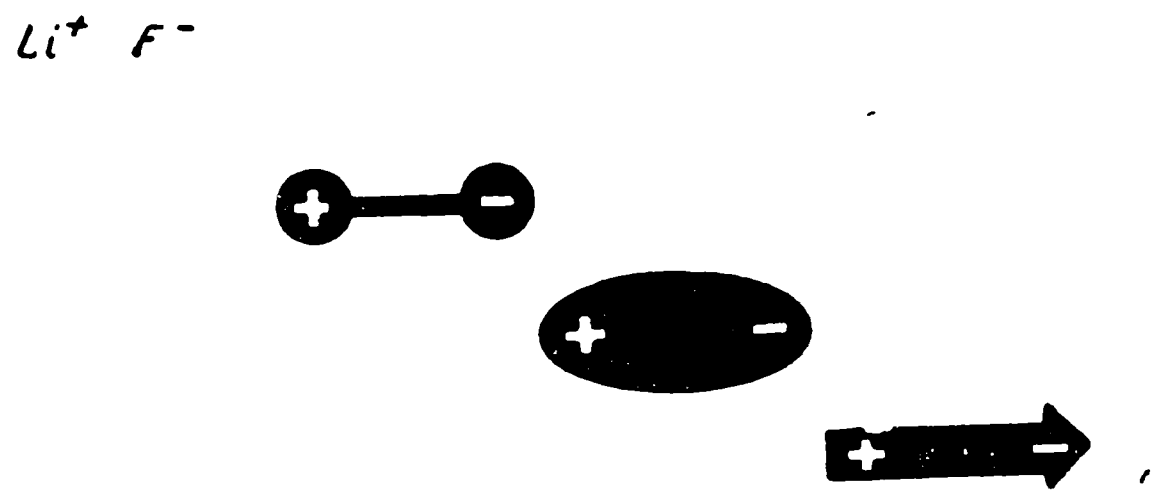


Рис. 16-8. Изображение электрического диполя в молекуле газообразного фтористого лития.

16-3.2. Ионный характер связей элементов с фтором

Можно ожидать, что только что описанные эффекты будут проявляться при образовании химических связей между фтором и другими элементами. Энергия ионизации элементов помогает нам понять механизм электрон-ядерного притяжения. В табл. 16-II сравниваются значения энергии ионизации элементов второго периода и фтора. В последней колонке таблицы указывается тип химической связи.

Таблица 16-II

Типы связей в некоторых соединениях фтора

Соединение	Связь	Энергия ионизации, *ккал/моль*			Тип связи
		элемент, связанный с F		фтор	
FF	F—F	F	401,5	401,5	*Ковалентная*
OF_2	O—F	O	313,8	401,5	Слабо ионный характер
NF_3	N—F	N	335,0	401,5	Ионный характер связи усиливается
CF_4	C—F	C	259,5	401,5	
BF_3	B—F	B	191,2	401,5	Ковалентный характер связи усиливается
BeF_2	Be—F	Be	214,9	401,5	Слабо ковалентный характер
LiF	Li—F	Li	124,3	401,5	*Ионная*

Изменение характера связей, о котором можно судить по данным табл. 16-II, оказывает большое влияние на изменение свойств соединений фтора. Характер связей изменяется вследствие увеличения разности между энергиями ионизации двух связанных в молекулу атомов.

16-3.3. Ионный характер связей элементов с водородом

В главе 6 водород был охарактеризован как особая группа, состоящая только из одного элемента. Химия водорода во многом отличается от химии других элементов. Мы убедились, что это действительно так, когда попытались предсказать ионный характер связей с водородом.

Энергия ионизации атома водорода, равная 313,6 *ккал/моль*, очень близка к энергии ионизации фтора, так что можно ожидать образования ковалентной связи между этими атомами в молекуле HF. В действительности же эта молекула обладает значительным дипольным моментом, что указывает на ионный характер связи. То же справедливо для связи O—H

в воде и в меньшей степени для связи N—H в аммиаке. *Ионный характер связей с водородом нельзя предсказать по его энергии ионизации.* Изучение свойств большого числа соединений, содержащих водород, показывает, что ионный характер связей с водородом приблизительно такой, как если бы водород имел энергию ионизации около 200 *ккал/моль*. Таким образом, связь фтора с водородом в HF — ионная, и химики считают, что электроны смещены к атому фтора, а на атоме водорода создается частичный положительный заряд. Водород ведет себя как элемент с более низкой энергией ионизации, чем у фтора. Это же справедливо, но в меньшей степени, при образовании связей водорода с кислородом и азотом. Углерод-водородная связь имеет лишь слабый ионный характер. На другом конце периодической таблицы элементов, как известно, газообразный гидрид лития имеет значительный дипольный момент, но этот диполь направлен в другую сторону. В LiH электроны смещены к атому водорода, а на атоме лития создается частичный положительный заряд. Это согласуется с низкой энергией ионизации лития, равной 124,3 *ккал/моль*, т. е. меньше значения 200 *ккал/моль*, принятого для водорода. Для наших целей *достаточно рассматривать образование связей с водородом, принимая кажущееся значение энергии ионизации водорода равным приблизительно 200 ккал/моль.*

16-3.4. Энергия связей и электрические диполи

Экспериментально найдено, что связь между двумя атомами с различными энергиями ионизации обычно гораздо прочнее, чем связь между атомами с близкими энергиями ионизации. Поскольку электрические диполи образуются вследствие разности между энергиями ионизации связанных в молекулу атомов, мы можем сделать вывод, что в молекулах, обладающих дипольными моментами, следует ожидать наличия прочных связей.

Сопоставьте, например, энергии связей молекул Na_2, Cl_2 и NaCl в газовой фазе:

$$Na_2(г) \longrightarrow 2Na(г) \qquad \Delta H_{Na_2} = 17 \text{ ккал}$$

$$Cl_2(г) \longrightarrow 2Cl(г) \qquad \Delta H_{Cl_2} = 57 \text{ ккал}$$

$$NaCl(г) \longrightarrow Na(г) + Cl(г) \qquad \Delta H_{NaCl} =$$

Приблизительно энергию связи NaCl можно установить по энергиям связей Na_2 и Cl_2, равным 17 и 57 *ккал*. Энергия связи Na_2 17 *ккал* обеспечивается обобщением пары электронов *двумя* атомами натрия, поэтому следует ожидать, что *один* атом натрия в NaCl «поставляет» для энергии связи половину этого количества: 17 : 2 = 8,5 *ккал*. Точно так же один атом хлора в NaCl «поставляет» половину энергии для образования связи Cl_2: 57 : 2 = = 28,5 *ккал*. Теперь мы можем вычислить ΔH_{NaCl}:

$$\Delta H_{NaCl} = \frac{\Delta H_{Na_2} + H_{Cl_2}}{2} = 8,5 + 28,5 = 37,0$$

Экспериментально мы установили, что величина ΔH_{NaCl} гораздо больше — она равна 98 *ккал*; расхождение составляет 98—37 = 61 *ккал*. Это расхождение объясняется большой разностью между энергиями ионизации атомов натрия и хлора:

$$Cl(г) \longrightarrow Cl^+(г) + e \qquad E_1 = 300 \text{ ккал}$$

$$Na(г) \longrightarrow Na^+(г) + e \qquad E_1 = 118 \text{ ккал}$$

Большая разность указывает на то, что при образовании связи энергия уменьшается *даже больше, чем на 37 ккал*, так как пара электронов распределена неравномерно между двумя атомами в NaCl. Электроны располагаются ближе к атому, который удерживает их более прочно (атом хлора).

В табл. 16-III приведены некоторые данные, на основании которых можно установить зависимость между разностью энергий ионизации $E_1(X)$—$E_1(Y)$ и энергиями связей $\Delta H_{XY} - {}^1/_2(\Delta H_{X_2}+\Delta H_{Y_2})$.

Таблица 16-III

Разность энергий ионизации и энергий связи

X	Y	Молекула XY	$E_1(X) - E_1(Y)$	$\Delta H_{XY} - \frac{1}{2}(\Delta H_{X_2} + \Delta H_{Y_2})$
Na	K	NaK (г)	18	0
Cl	Br	ClBr (г)	27	1
Cl	Li	LiCl (г)	176	58
Cl	Na	NaCl (г)	182	61
Cl	K	KCl (г)	200	66,5
F	Li	LiF (г)	277	106

Излишне говорить, что, если ионный характер влияет на энергетическую устойчивость химической связи, он влияет также и на химические свойства этой связи. Стремление к достижению состояния с минимальной энергией — один из факторов, которые определяют, какие химические превращения будут происходить. Чем прочнее связь, тем большее количество энергии требуется для разрушения этой связи и образования другого соединения. Следовательно, мы убедились, что ионные связи более устойчивы, чем ковалентные, и что ионный характер связи влияет на ее химические свойства.

УПРАЖНЕНИЕ 16-6

По данным для энергии связи и энергии ионизации, приведенным в табл. 15-III, вычислите значения, указанные в двух последних колонках

табл. 16-III, для соединений LiF и LiBr. Энергия ионизации E_1 для атома брома равна 273 *ккал/моль*.

$$Li_2(г) \rightleftarrows 2Li(г) \qquad \Delta H = 25 \text{ ккал}$$

$$F_2(г) \rightleftarrows 2F(г) \qquad \Delta H = 36 \text{ ккал}$$

$$Br_2(г) \rightleftarrows 2Br(г) \qquad \Delta H = 45{,}5 \text{ ккал}$$

$$LiF(г) \rightleftarrows Li(г) + F(г) \qquad \Delta H = 137 \text{ ккал}$$

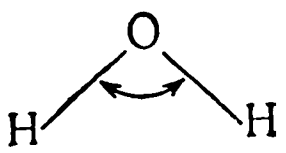
$$LiBr(г) \rightleftarrows Li(г) + Br(г) \qquad \Delta H = 101 \text{ ккал}$$

16-4. «АРХИТЕКТУРА» МОЛЕКУЛ

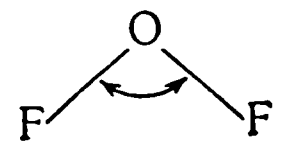
Свойства молекулы в основном определяются типом связи между атомами в молекуле и молекулярной «архитектурой». Под архитектурой мы подразумеваем структуру молекулы — ее форму. Познакомимся с тем, что известно о молекулярных структурах гидридов и фторидов элементов второго периода.

16-4.1. Форма H_2O и F_2O

Изображение связей в молекулах H_2O и F_2O с помощью электронных орбит предполагает, что в образовании связей участвуют две *p*-орбиты кислорода [см. электронную конфигурацию (24)]. На рис. 16-9 показано пространственное расположение, принятое для *p*-орбит (в предположении, что они подобны орбитам атома водорода). Если пространственное расположение орбит после образования связей остается прежним, то форма молекулы будет такой, как показано на рис. 16-9. Атомы в молекуле расположены под углом около 90°. То же справедливо и для молекулы F_2O. Измерение углов дает следующие величины:



$$\angle \text{H} - \text{O} - \text{H} = 104{,}5° \qquad (52а)$$



$$\angle \text{F} - \text{O} - \text{F} = 102° \qquad (52б)$$

Как правило, можно считать, что *двухвалентный атом с двумя валентными p-орбитами образует изогнутую молекулу*. Поскольку это предсказание вполне надежно, химические связи обычно характеризуют путем определения валентных орбит. Для кислорода говорят, что он использует p^2-связь (читается «*p* два») в H_2O и F_2O.

Следует отметить, что в структурных формулах (52а) и (52б) связи изображены иначе. Такое изображение связей, конечно, хорошо известно,

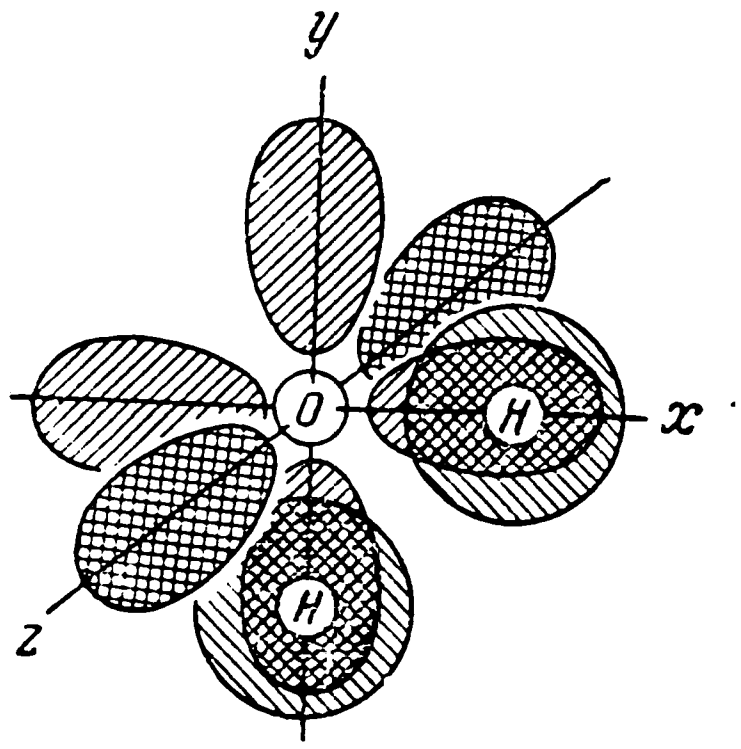


Рис. 16-9. Предполагаемая форма молекулы H_2O; p^2связь.

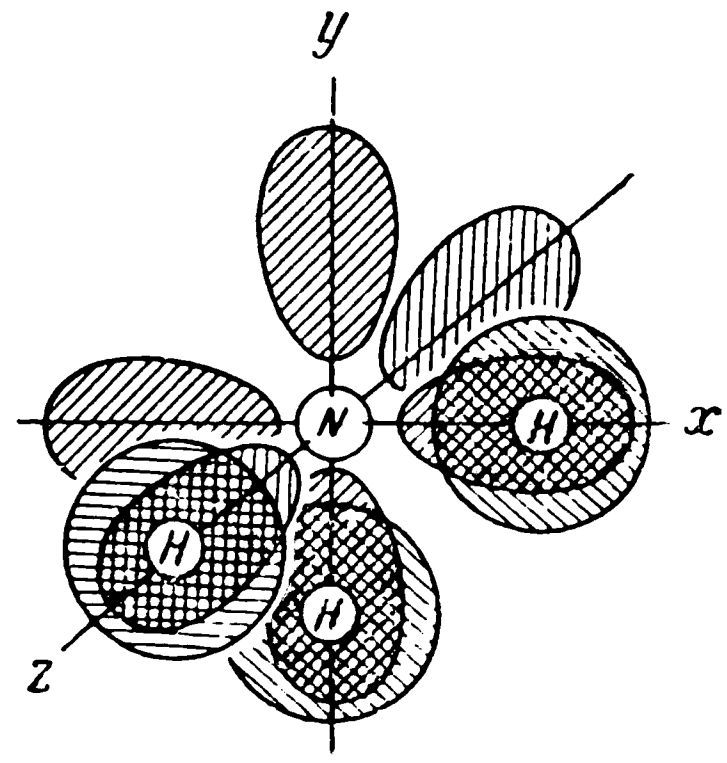
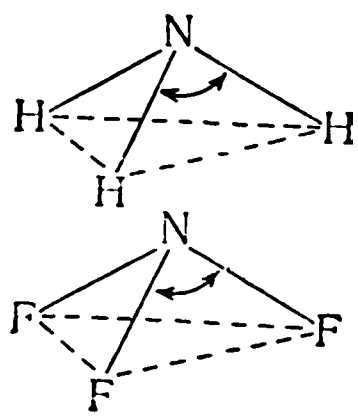


Рис. 16-10. Предполагаемая форма молекулы NH_3; p^3-связь.

так как соответствует модели атома в виде шарика с иголками в направлении связей. Черточки между атомом кислорода и обоими атомами водорода указывают, что между каждой парой атомов существует связь. Между двумя атомами водорода черточки нет, так как известно, что между ними нет непосредственной связи. Теперь становится ясной зависимость между распределением электронов и черточками, изображающими связь. Черточка между двумя атомами показывает, что пара электронов обобщена этими двумя атомами, в результате чего возникла химическая связь.

16-4.2. Форма NH_3 и NF_3

В молекулах NH_3и NF_3 в образовании связей участвуют три *p*-орбиты [см. электронную конфигурацию (30)]. На рис. 16-10 показано пространственное расположение *p*-орбит в предположении, что после образования связей орбиты атома водорода сохраняют прежнее расположение. Мы полагаем, что аммиак имеет форму правильной пирамиды с атомом азота в вершине. Углы между связями должны быть около 90°. Обе молекулы — NH_3 и NF_3— имеют форму правильной пирамиды. Измерение углов между связями дает следующие величины:



$$\angle \text{H} - \text{N} - \text{H} = 107° \qquad (53а)$$

$$\angle \text{F} - \text{N} - \text{F} = 102° \qquad (53б)$$

Согласно экспериментальным данным, как правило, можно считать, что *трехвалентный атом с тремя валентными p-орбитами образует молекулу, имеющую форму пирамиды.* Такая связь называется p^3-связью (читается «*p* три»)

16-4.3. Форма CH_4 и CF_4

В образовании связей в молекулах метана CH_4 и четырехфтористого углерода CF_4 участвуют четыре валентные орбиты — одна 2*s*-орбита и три 2*p*-орбиты. Углерод образует четыре связи; как и раньше, эта связь характеризуется наименованием валентных орбит: sp^3 (читается «*sp* три»). Однако на этот раз предположение о сохранении пространственного расположения орбит атома водорода не указывает непосредственно на то, что в таких молекулах можно ожидать образования углов между связями. Тем не менее опыты показали, что *между sp^3-связями всегда образуются углы, которые точно или очень близко соответствуют углам тетраэдра.* Это значит, что угол между любыми двумя углерод-водородными связями равен 109°28′. Такая структура называется тетраэдрической, так как четыре атома водорода расположены в вершинах правильного тетраэдра (четырехгранная фигура с равными гранями). Тетраэдрическая структура показана на рис. 16-11.

16-4.4. Форма BF_3

Атом бора в молекуле BF_3 использует для образования связей одну 2s-орбиту и две 2*p*-орбиты. Такая связь называется sp^2-связью. Углы между связями, характерные для sp^2-связи, также можно измерить.

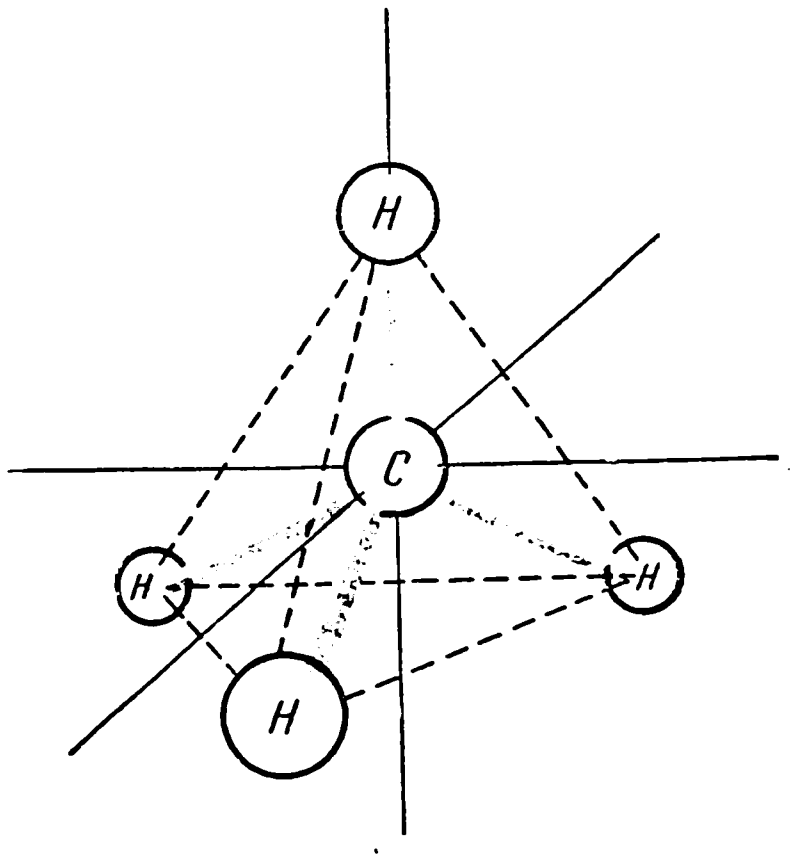


Рис. 16-11. Тетраэдрическая структура соединения углерода; sp^3-связь.

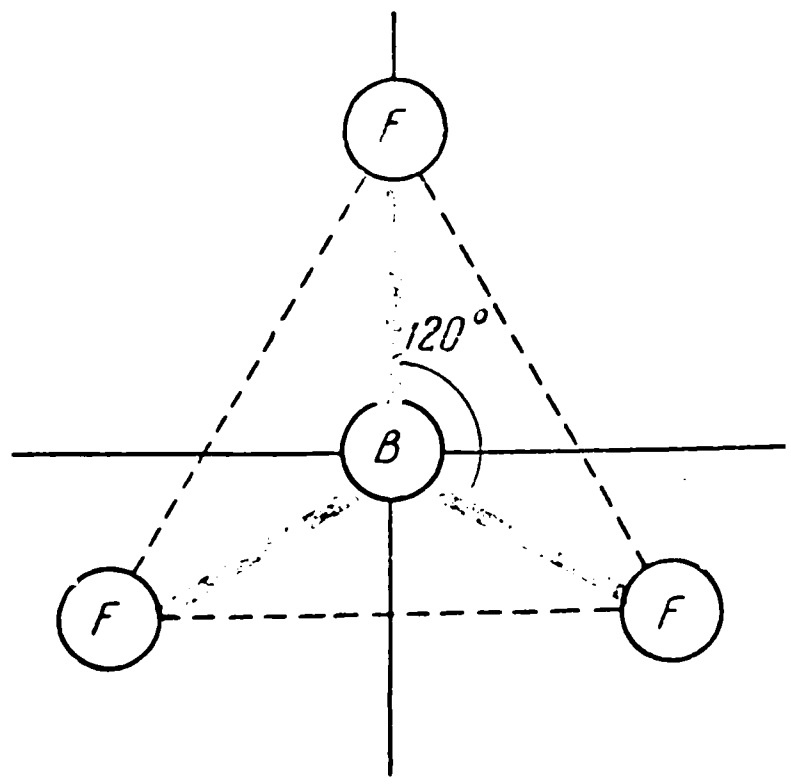


Рис. 16-12. Структура BF_3; sp^2-связь

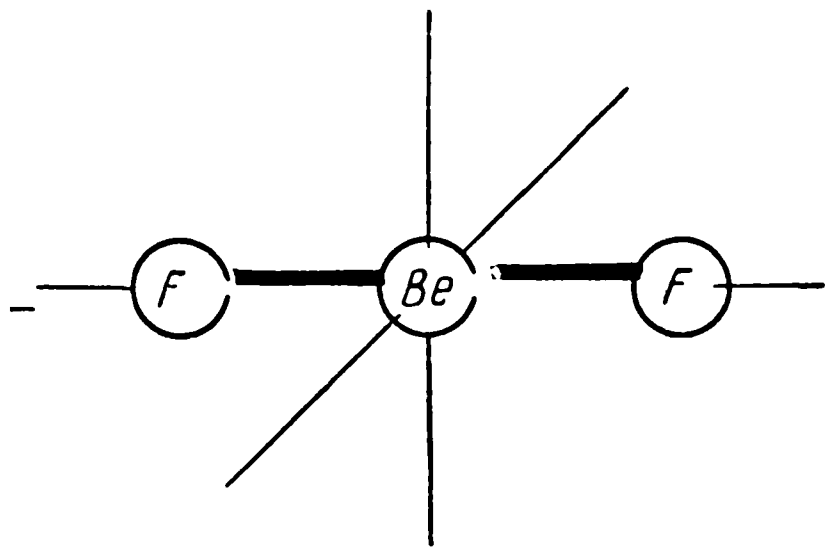


Рис. 16-13. Структура BeF_2; sp-связь.

Структура BF_3 представляет собой равносторонний треугольник. Такая структура плоская, и каждый из трех атомов фтора находится на таком же расстоянии от атома бора, как и два других атома фтора (рис. 16-12).

16-4.5. Форма BeF_2

Атом бериллия в газообразном BeF_2 использует одну 2*s*- и одну 2*p*-орбиту. Такая связь называется *sp*-связью. Согласно экспериментальным данным, молекула линейна и симметрична, как показано на рис. 16-13. Структура газообразного BeH_2 по аналогии с BeF_2 тоже, несомненно, линейна и симметрична.

16-4.6. Выводы

Из приведенных здесь данных следует, что электронные орбиты, использованные при образовании связей, определяют молекулярную «архитектуру». Эта зависимость характеризуется данными табл. 16-IV.

16-4.7. Форма молекулы и электрические диполи

Рассмотрим фториды элементов второго периода. У фторидов таких элементов, как F, O, N, C, B, Be и Li, наблюдается непрерывное изменение ионного характера связей. Ионный характер связей усиливается с увеличением разности между энергиями ионизации (см. табл. 16-II). Этот ионный характер связей обеспечивает существование электрического диполя в каждой связи. Молекулярный диполь определяется геометрической суммой дипольных моментов всех связей. Поскольку свойства молекулы в значительной степени зависят от молекулярного диполя, посмотрим, как можно судить о его величине, зная молекулярную архитектуру и ионный характер отдельных связей. Начнем рассмотрение с левой части периодической таблицы.

Таблица 16-IV

Связывающие орбиты, способность к образованию связей и форма молекул

Элемент	Связывающие орбиты	Способность к образованию связей	Форма молекулы фторида	Пример
He	Нет	0	Одноатомная	He
Li	s	1	Линейная двухатомная молекула	LiF
Be	sp	2	Линейная	BeF_2
B	sp^2	3	Плоская треугольная	BF_3
C	sp^3	4	Тетраэдр	CF_4
N	p^3	3	Пирамида	NF_3
O	p^2	2	Изогнутая	OF_2
F	p	1	Линейная двухатомная молекула	F_2
Ne	Нет	0	Одноатомная	Ne

Молекулярный диполь LiF. Связь во фтористом литии имеет сильный ионный характер вследствие большой разности между энергиями ионизации лития и фтора. Следовательно, газообразный фтористый литий обладает чрезвычайно высоким электрическим диполем.

Молекулярный диполь BeF_3. Связь бериллий — фтор тоже имеет сильный ионный характер. Однако молекула BeF_2 имеет две связи Be—F, поэтому электрические свойства всей молекулы зависят от того, как эти две связи ориентированы по отношению друг к другу. Мы должны найти «геометрическую сумму» этих двух диполей связей.

Геометрическую сумму двух направленных стрелок легко представить с помощью рис. 16-14. На рис. 16-14, *А* показано, как две одинаково направленные стрелки складываются, образуя более длинную стрелку. На рис. 16-14, *Б* показано, как складываются две противоположно направленные стрелки, давая более короткую стрелку. На рис. 16-14, *В* показано, что две непараллельные стрелки при сложении дают стрелку с совершенно другим направлением.

Теперь мы можем применить этот метод сложения к молекуле BeF_2. В линейной симметричной молекуле BeF_2 два диполя связей направлены в противоположные стороны. Поскольку обе связи равноценны, наблюдается полная компенсация (см. рис. 16-15). Следовательно, молекула не имеет результирующего диполя; молекулярный диполь равен нулю.

Молекулярные диполи BF_3 и CF_4. Предполагается, что связи в этих молекулах имеют слабо ионный характер. Однако их молекулярные диполи точно равны нулю. Тщательное изучение геометрии этих молекул показывает, что диполи связей в молекулах полностью компенсируют друг

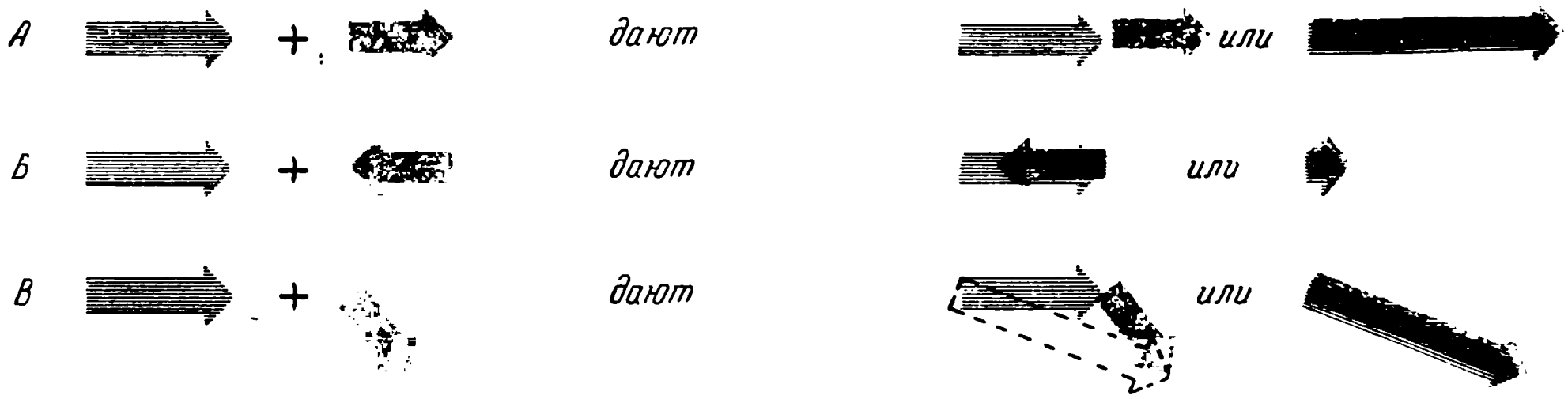


Рис. 16-14. Геометрическое сложение диполей. Учитывается как величина диполя, так и его направление.

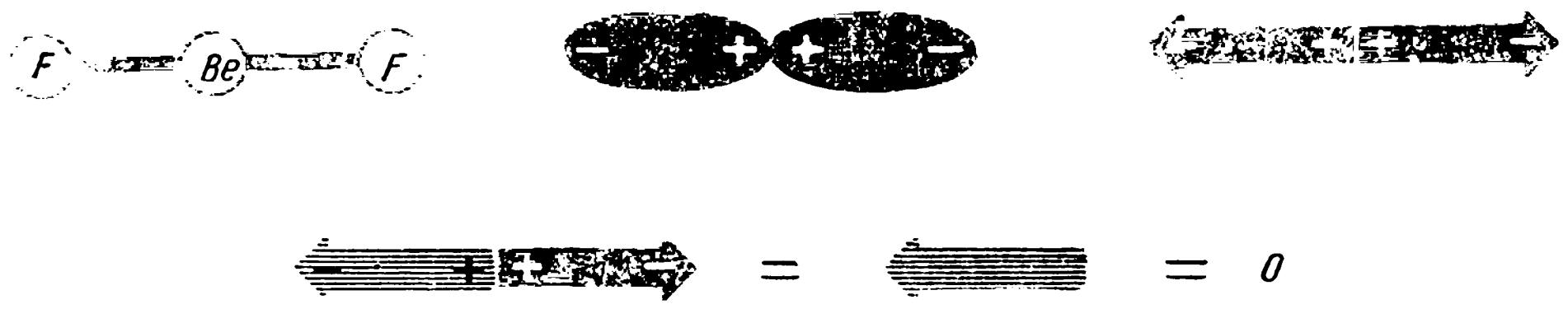
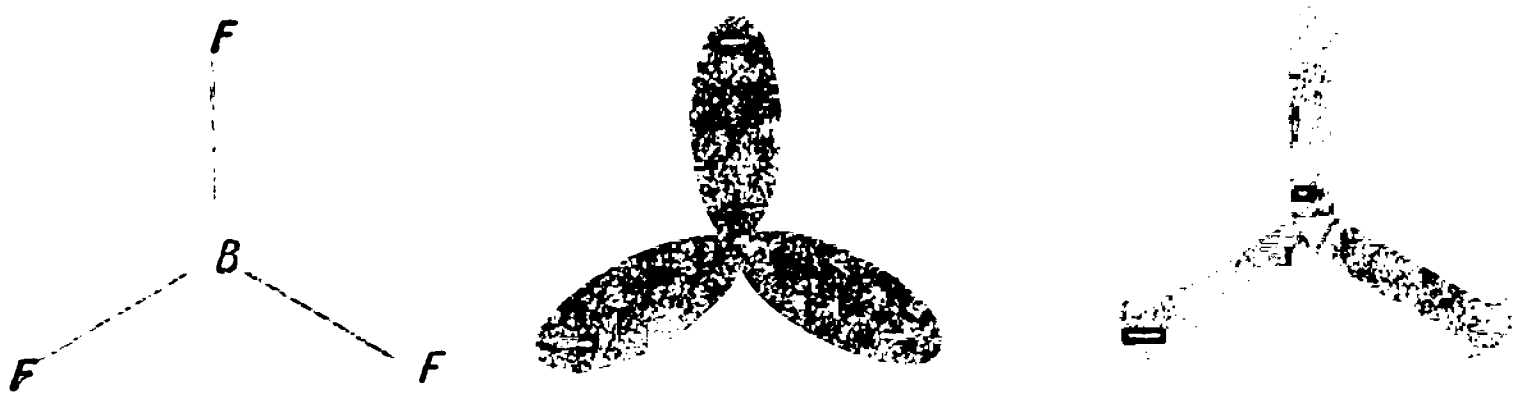


Рис. 16-15. Отсутствие диполя в молекуле BeF_2.



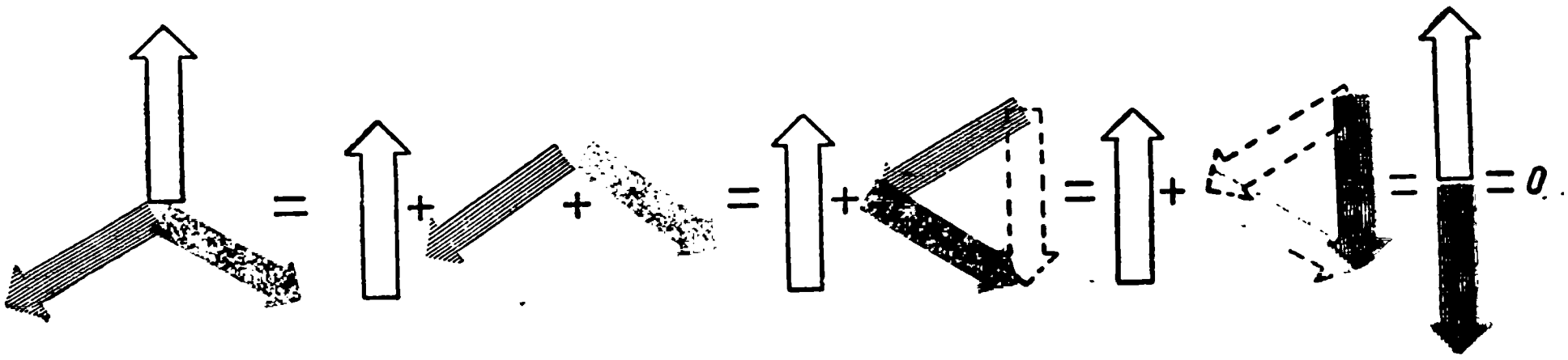


Рис. 16-16. Отсутствие диполя в молекуле BF_3.

друга. Такая компенсация показана на рис. 16-16 для BF_3. Молекулярный диполь равен нулю.

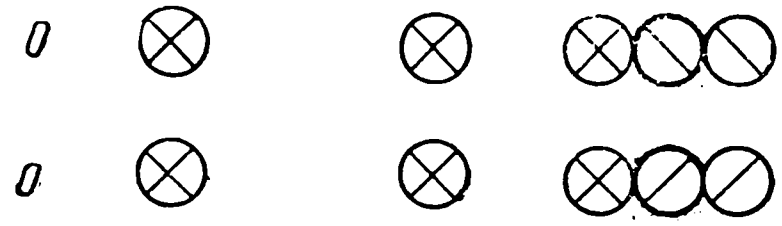
Молекулярный диполь в F_2O. Поскольку молекула F_2O, имеющая p^2-связь, изогнута, два диполя связей взаимно не компенсируются, как это наблюдается в BeF_2. С другой стороны, энергии ионизации кислорода и фтора различаются не очень сильно, поэтому электрический диполь каждой связи мал по величине. Диполи складываются в соответствии с геометрическими правилами, образуя полярную молекулу, как показано на рис. 16-17.

16-5. ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ

При определении способности каждого атома второго периода к образованию химических связей мы подсчитывали число атомов водорода или число атомов фтора, с которым он может соединиться. Так, атом кислорода соединяется с двумя атомами водорода, образуя воду H_2O. Поэтому говорят, что кислород двухвалентен. Кислород образует две обобщенные пары электронов, по одной паре с каждым атомом водорода. Каждая из этих обобщенных пар электронов образует *одинарную связь*.

16-5.1. Связи в молекуле кислорода

Теперь рассмотрим молекулу кислорода, которая, как показывают экспериментальные данные, имеет формулу O_2. Мы можем начать с рассмотрения одинарной связи между двумя атомами кислорода, что с помощью электронных орбит выражается следующим образом:



(54)

Мы видим, что у каждого атома кислорода сохраняется способность к дальнейшему образованию связи. Например, каждый атом кислорода может реагировать с атомом водорода, образуя перекись водорода, как это было показано электронной формулой (26). Каждый атом кислорода может реагировать с атомом фтора, образуя F_2O_2. Короче говоря, для каждого атома кислорода необходим другой атом с электроном на валентной орбите, заполненной наполовину, т. е. он может реагировать как двухвалентный атом.

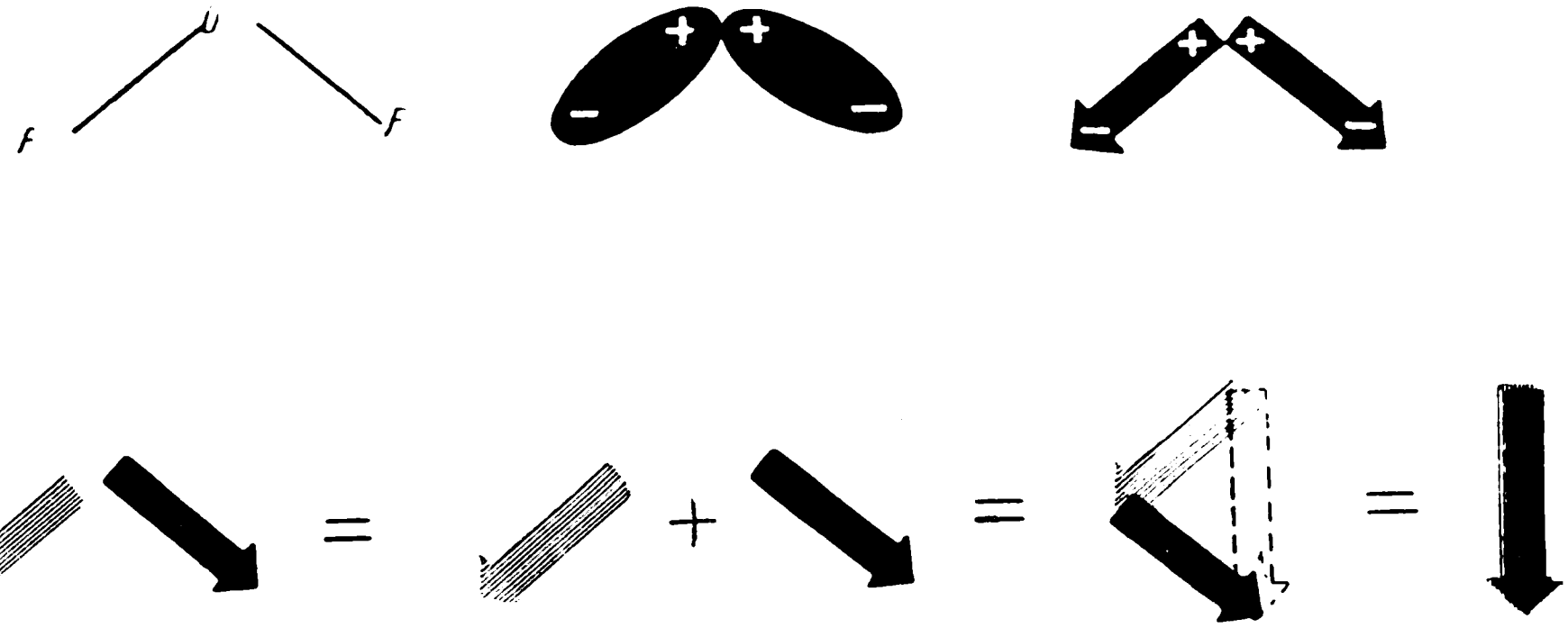
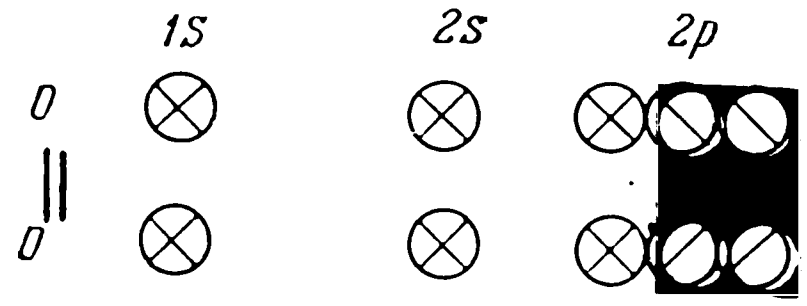


Рис. 16-17. Диполь в молекуле F_2O

Но предположим, что вблизи атома кислорода нет ни атома водорода, ни атома фтора. Тогда происходит следующее: между двумя атомами, уже связанными одной связью, образуется вторая связь. Это можно представить с помощью электронных орбит:



(55)

Это предположение подтверждается многими фактами. Связь в молекуле кислорода прочнее, чем кислород-кислородная связь в перекиси водорода (для ее разрушения требуется большее количество энергии). Колебательная частота молекулы кислорода выше, чем у обычной одинарной связи, что подтверждает существование дополнительной связи (см. раздел 14-3.4). Длина связи в молекуле O_2 равна 1,21 Å. В молекуле газообразной перекиси водорода длина кислород-кислородной связи равна 1,48 Å. Меньшая длина связи в молекуле O_2 показывает, что два атома кислорода связаны друг с другом более прочно, чем в перекиси водорода HOOH, и используют дополнительные электроны для связи.

Поскольку все приведенные доказательства согласуются со схемой (55), связь в O_2 называется *двойной связью*. Электронная формула молекулы кислорода может быть представлена так:

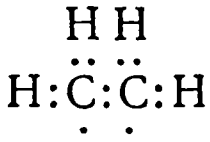
$$:\dot{\underset{\cdot\,\cdot}{O}}: \; :\dot{\underset{\cdot\,\cdot}{O}}: \qquad (56)$$

Схема (56) показывает, что обобщаются две пары электронов. Около каждого атома кислорода находится восемь электронов. С одной стороны, молекула кислорода устойчива, так как каждый атом полностью использует

свою способность к образованию связей. С другой стороны, такое специфическое строение связей в молекуле кислорода, несомненно, обусловливает реакционную способность.

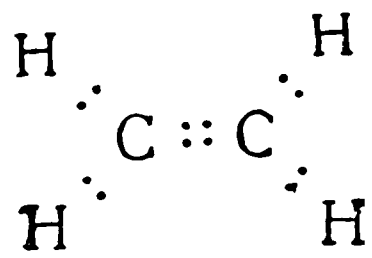
16-5.2. Этилен. Углерод-углеродная двойная связь

Этилен — простое соединение углерода с водородом, имеющее формулу C_2H_4. В молекуле этилена на два атома водорода меньше, чем в молекуле этана C_2H_6. Это означает, что при написании структурной формулы этилена мы должны принять во внимание то, что два электрона не образуют связь С—Н. Допустим, мы написали электронную формулу только с одинарной связью:



(57)

В этой формуле имеются два необобщенных электрона, что свидетельствует о неиспользованной возможности к образованию химической связи. Такая нежелательная ситуация легко может быть исправлена путем обобщения этих электронов в пару. При этом образуется дополнительная связь. Теперь атомы углерода так же, как атомы кислорода в молекуле O_2, связаны *двойной связью*:



(58)

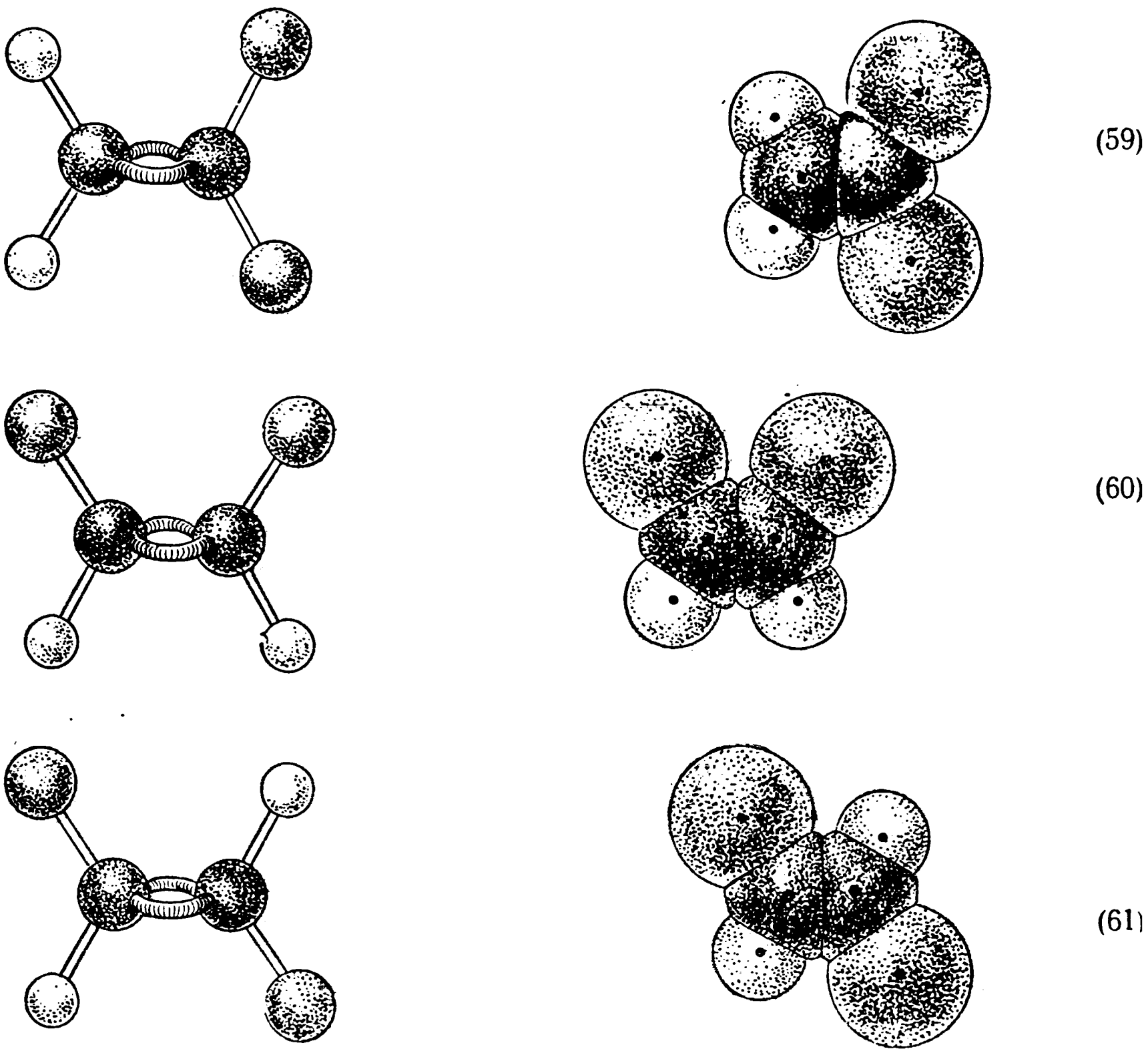
Реакционная способность этилена. В этане C_2H_6 все связи являются обычными одинарными связями. Опыты показывают, что этан — довольно неактивное вещество. Он вступает в реакции только с очень реакционноспособными веществами (например, со свободными атомами хлора) или при переходе в возбужденное энергетическое состояние в результате нагревания (например, при горении).

С другой стороны, этилен легко реагирует с многими химическими веществами. Имея четыре электрона, образующих углерод-углеродную связь, этилен может быть атакован по электронам двойной связи. Известно, что типичными реакциями этилена являются реакции с веществами, которые имеют *недостаток* электронов. К таким веществам относятся, например, окислители, поэтому мы можем ожидать, что двойная связь будет легко окисляться. Это действительно так. Этилен восстанавливает такие окислители (т. е. окисляется такими окислителями), как перманганат калия или бихромат калия при обыкновенных температурах. В таких же мягких условиях этан совсем не реагирует с этими веществами.

Геометрические особенности этилена. Форма молекулы этилена изучалась с помощью различных методов. Этилен – плоская молекула: все

четыре атома водорода и два атома углерода лежат в одной плоскости. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что в этилене имеется жесткая двойная связь, которая препятствует свободному вращению одной из групп CH_2 относительно другой. Вращение одной группы CH_2 относительно другой (вокруг C=C-связи как оси) должно быть энергетически ограничено, иначе молекула не сохранит своей плоской формы.

цис-транс*-Изомерия производных этилена.** В молекуле этилена атомы водорода могут замещаться атомами галогенов. Например, одно из таких соединений имеет формулу $C_2H_2Cl_2$. При синтезе этого соединения химики уже давно обнаружили, что могут быть получены три различных чистых вещества с одной и той же формулой $C_2H_2Cl_2$. *Различные соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, называются* ***изомерами. Существование трех изомеров $C_2H_2Cl_2$ легко объясняется на основе геомет-



(59) (60) (61)

Рис. 16-18. Изомерные формы молекулы дихлорэтилена.

рии молекул. Три возможные структуры с этой формулой показаны на рис. 16-18. Все они называются дихлорэтиленом.

Существуют два типа изомеров. Формула (59) отличается от формул (60) и (61). В формуле (59) оба атома хлора присоединены к одному и тому же атому углерода. В формулах (60) и (61) каждый атом хлора присоединен к разным атомам углерода. Различие между соединением (59) и двумя другими соединениями — (60) и (61) — подчеркивается тем, что молекулы (60) и (61) называют *структурными изомерами.* Чем же отличаются друг от друга изомеры (60) и (61)? Хотя в обоих изомерах к каждому атому углерода присоединено по одному атому хлора, в соединении (60) они расположены по «одну сторону» от двойной связи. Такое соединение называется *цис*-изомером. В соединении (61) атомы хлора расположены друг против друга. Такое соединение называется *транс*-изомером. Формулы (60) и (61) соответствуют *цис*- и *транс*-изомерам дихлорэтилена.

Опыты показывают, что изомер (59) очень трудно превратить в изомер (60) или (61). Для этого необходимо, чтобы разрушились одни связи и образовались другие. Такие реакции в большинстве случаев протекают очень медленно, так как энергии активации должны быть почти равны энергиям разрушаемых связей. Напротив, превращение изомера (60) в (61) или обратное превращение можно осуществить просто нагреванием вещества. Связи не должны разрушаться полностью — необходимо лишь вращение вокруг углерод-углеродной двойной связи. Этот процесс имеет гораздо более низкую энергию активации, и реакция протекает при умеренных температурах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какое из утверждений неверно в применении к приведенному ниже уравнению?

$$H_2(г) \rightleftarrows H(г) + H(г) \qquad \Delta H = 103{,}4 \text{ ккал}$$

   а) Положительная величина ΔH означает, что реакция эндотермическая.
   б) 2 *г* H (г) содержат большее количество энергии, чем 2 *г* H_2 (г).
   в) Атомарный водород H (г) — лучшее топливо, чем молекулярный водород H_2 (г), взятый в таком же количестве.
   г) Спектр H_2 (г) и спектр H (г) одинаковы.
2. Объясните, какие виды молекул присутствуют в газообразных неоне, аргоне, криптоне, ксеноне.
3. Какие силы притяжения и силы отталкивания существуют в молекуле LiH?
4. Какие энергетические условия необходимы для образования химической связи между сближающимися атомами?
5. Что должно происходить с валентными орбитами и валентными электронами при образовании химических связей между атомами?

6. Изобразите связи с помощью электронных орбит и электронов в молекулах Cl_2, HCl и Cl_2O.
7. Используя электронные формулы, изобразите нейтральную, отрицательно заряженную и положительно заряженную OH-группу.
8. Изобразите строение молекулы гидразина N_2H_4 с помощью электронных орбит.
9. Зная, какие орбиты используются в атоме углерода для образования связей, определите по периодической таблице формулу хлористого кремния. Какие орбиты используются в атоме кремния для образования связей?
10. Изобразите с помощью электронных орбит строение молекул фтористого натрия NaF и фтористого бериллия BeF_2.
11. Каковы общие условия, необходимые для объединения двух атомов с образованием: а) в основном ковалентной связи; б) в основном ионной связи; в) полярной молекулы.
12. Какой тип связи существует в молекуле MgO? Объясните.
13. Используя аналогию с соединениями кислорода, предскажите форму молекул H_2S и H_2S_2. Какие электронные орбиты используются?
14. Предскажите формулу и форму молекулы гидрида фосфора.
15. Изобразите электронную формулу иона NH_4^+. Какую форму вы бы предсказали для этого иона?
16. Предскажите тип связи и форму иона BF_4^-.
17. Рассмотрите два соединения — этан CH_3CH_3 и метиламин CH_3NH_2. Почему CH_3NH_2 имеет дипольный момент, а CH_3CH_3 — нет?
18. Рассмотрите следующий ряд соединений: CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. В каких случаях молекулы будут иметь дипольные моменты? Приведите доказательства, основанные на рассмотрении связывающих орбит углерода, формы молекул и результирующей симметрии.
19. Предскажите структуру соединения N_2F_2 на основании электронных конфигураций атомов N и F.
20. Какие из изомеров дихлорэтилена, изображенных на рис. 16-18, являются полярными молекулами?
21. Изобразите структурные формулы для всех изомеров этилена C_2H_4, в которых два атома водорода замещены атомами дейтерия. Обозначьте *цис-* и *транс*-изомеры.

ГЛАВА

17

Связь в твердых веществах и жидкостях

...Зная типы связей в молекулах любого вещества, можно объяснить его структуру и важнейшие свойства.

Лайнус Полинг, 1939 г.

Любой индивидуальный газ при достаточном охлаждении конденсируется в жидкость и затем, при еще более низкой температуре, превращается в твердое вещество. Такая конденсация может происходить в очень широком интервале температур. Очевидно, это соответствует различным по величине силам притяжения в жидкостях и твердых веществах. Например, газообразный фтористый литий при давлении 1 *атм* конденсируется, когда его охлаждают ниже 1949° К. При понижении температуры до 1143° К жидкость образует прозрачные кристаллы. Наоборот, газообразный литий при этом давлении должен быть охлажден до 1609° К, прежде чем превратится в жидкость, а эта жидкость не затвердевает до тех пор, пока температура не достигнет 459° К. Образующееся твердое вещество — белый мягкий металл, совсем не похожий на кристаллы фтористого лития. Газообразный фтор также отличается от фтористого лития. При давлении 1 *атм* он должен быть охлажден до температуры гораздо ниже комнатной, прежде чем произойдет конденсация при 85° К. Затем при 50° К жидкость образует кристаллы. Почему эти три вещества ведут себя так различно? Можно ли объяснить столь широкую область температур конденсации и затвердевания? Начнем с того, что найдем общую причину таких различий.

Два или более атома располагаются друг около друга так, как это энергетически выгодно. Это справедливо независимо от того, сильно или слабо связана группа атомов, содержит эта группа лишь несколько или 10^{23} атомов, является расположение атомов упорядоченным (как в кристалле) или неупорядоченным (как в жидкости). Группа атомов устойчива тогда и только тогда, когда энергия атомов, расположенных вместе, ниже, чем у отдельных атомов.

Кроме того, существует только одна причина, почему два или более атома имеют более низкую энергию, когда они расположены близко друг к другу. В этом случае электроны могут приближаться к двум или более положительным ядрам одновременно. Тем не менее *величина сил притяжения изменяется в широких пределах* в зависимости от того, насколько близко электроны могут подойти к положительным ядрам. Это расстояние определяется тем, как заполнены валентные орбиты электронами.

Таким образом, заполнение валентных орбит — это ключ, который поможет нам предсказать, будет ли вещество представлять собой высокоплавкие солеобразные кристаллы, металл или низкоплавкие молекулярные кристаллы. Таковы наши цели. Посмотрим, насколько они осуществимы; начнем со свободных элементов.

17-1. ЭЛЕМЕНТЫ

Рассмотренные ранее примеры касались двух элементов — фтора и лития. Фтор при охлаждении превращается в твердое вещество, в котором молекулы слабо связаны друг с другом. Литий — металл. Посмотрим, как можно объяснить такое резкое различие, применив принципы образования связи, рассмотренные в главе 16.

17-1.1. Вандерваальсовы силы

Двухатомная молекула фтора не образует высших соединений (F_3, F_4,...), так как каждый атом фтора имеет только одну частично заполненную валентную орбиту. Оба ядра в молекуле F_2 окружены таким числом электронов, которого достаточно для заполнения валентных орбит. В подобных условиях двухатомная молекула ведет себя по отношению к другим таким же молекулам подобно атому инертного газа. Поэтому конденсацию молекулярного фтора при 85° К вызывают те же самые силы, что и в случае инертного газа. Эти силы называются *вандерваальсовыми силами* (по имени голландского ученого Ван дер Ваальса).

Если внешние орбиты всех атомов в молекулах заполнены (образуется электронная конфигурация инертного газа), то электроны другой молекулы не могут близко подойти к ядрам. При сближении таких молекул энергия уменьшается только на несколько тысячных долей килокалории на моль. Таким слабым взаимодействием характеризуются вандерваальсовы силы.

Мы теперь имеем простое правило для того, чтобы предсказать, в каком случае данный элемент образует слабо связанную молекулярную жидкость и низкоплавкие кристаллы. *Если элемент образует молекулу, в которой каждый атом приобретает электронную конфигурацию инертного газа, то среди таких молекул существует только вандерваальсово взаимодействие.*

Далее в этой главе мы рассмотрим условия, которые определяют величину вандерваальсовых сил. В данный момент мы только отметим, что элементы, образующие жидкости и твердые вещества Ван дер Ваальса, сосредоточены в верхнем правом углу периодической таблицы (см. рис. 17-1). Эти элементы образуют устойчивые молекулы, в которых полностью использована способность каждого атома к образованию связей.

УПРАЖНЕНИЕ 17-1

Газообразный фосфор состоит из молекул P_4, в которых четыре атома фосфора расположены по вершинам правильного тетраэдра. В такой конфигурации характерно, что каждый атом фосфора связан с тремя другими атомами фосфора. Как вы думаете, в какое твердое вещество конденсируется этот газ — с низкой или высокой температурой плавления? Сверьте предсказанную на основании характера заполнения валентных орбит температуру плавления с температурой плавления фосфора, приведенной в табл. 6-VIII (стр. 152).

17-1.2. Ковалентная связь и кристаллическая решетка твердых веществ

Фтор F_2, кислород O_2 и азот N_2 — все образуют молекулярные кристаллы, но следующий член этого периода — углерод — образует кристаллические вещества совсем другого рода. Оказалось, что в твердом углероде нет небольших молекул, в которых была бы полностью использована способность каждого атома к образованию связей. Атомы углерода соединяются в кристалл с помощью сетки химических связей.

Атом углерода имеет одну 2*s*- и три 2*p*-орбиты, участвующие в образовании связей. Поэтому можно ожидать, что каждый атом углерода в решетке имеет четыре связи. Далее, между sp^3-связями образуются тетраэдриче-

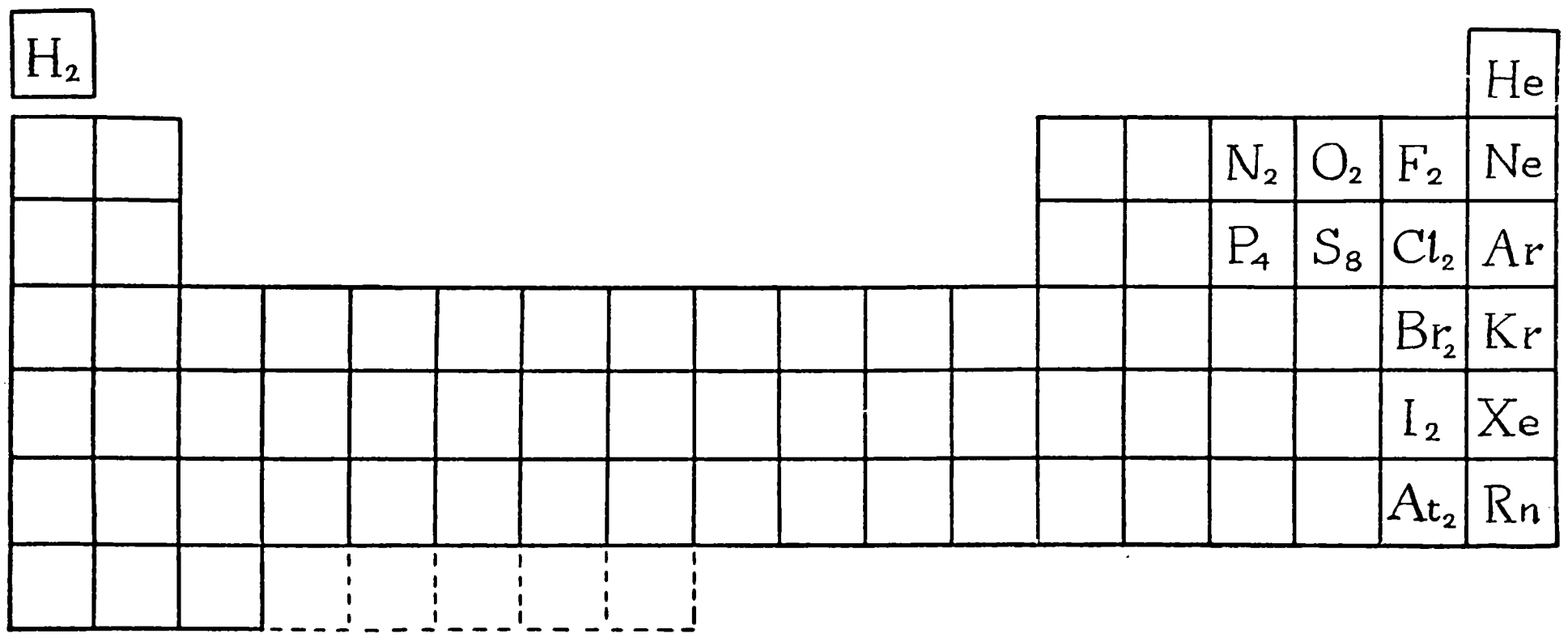


Рис. 17-1. Элементы, которые образуют молекулярные кристаллы, связанные вандерваальсовыми силами.

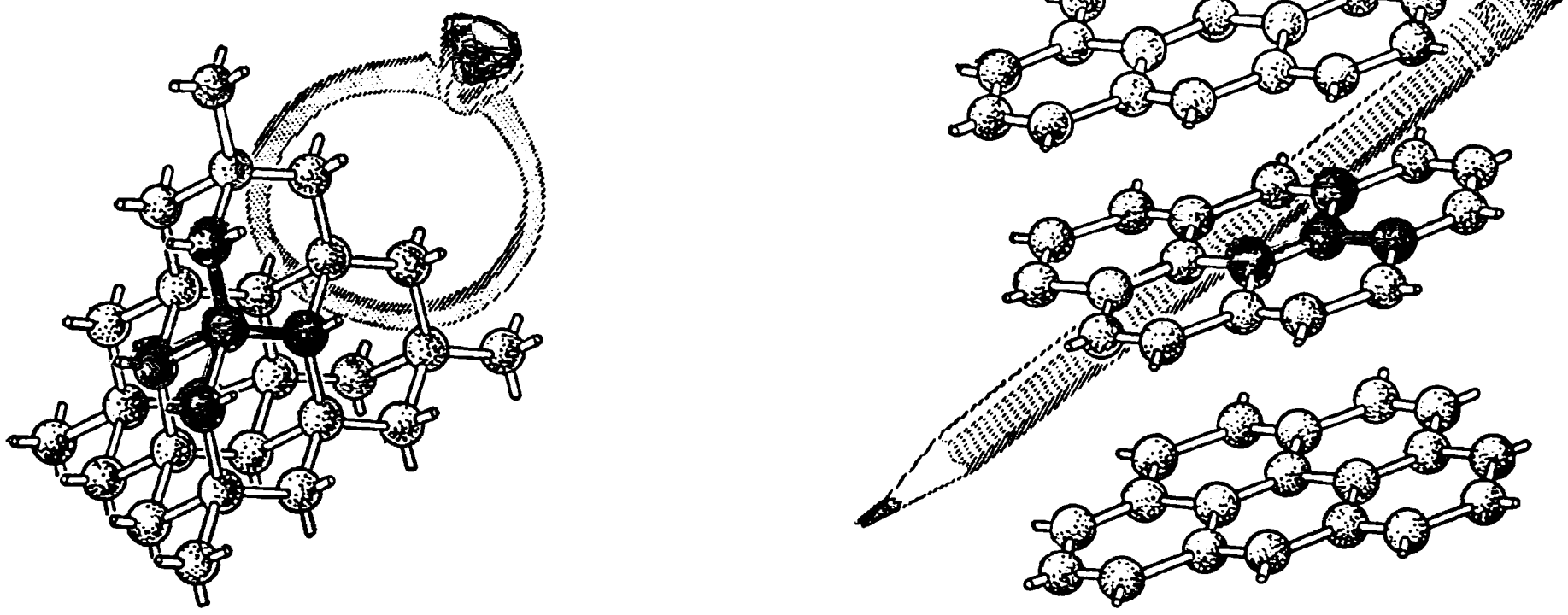


Рис. 17-2. Углерод образует два типа кристаллической решетки — алмаз и графит.

ские углы (как на рис. 16-11). Эти предположения согласуются с экспериментально определенной структурой алмаза, показанной на рис. 17-2.

Алмаз — одна из встречающихся в природе форм чистого кристаллического углерода. Каждый атом углерода окружен четырьмя другими атомами, расположенными в вершинах тетраэдра. В результате образуется компактная кристаллическая решетка, связанная обычными химическими связями. Такое описание дает прекрасное объяснение чрезвычайно высокой устойчивости углерода в этой модификации.

Графит представляет собой другую форму твердого углерода. В отличие от трехмерной структуры алмаза графит имеет слоистую структуру. Атомы внутри каждого слоя связаны между собой очень прочно, но между соседними слоями существуют лишь слабые силы. В связи с этим кристаллы графита легко расслаиваются, что обусловливает мягкость графита и его «смазывающие» свойства.

Элементы, образующие кристаллические твердые вещества, расположены в правой части периодической таблицы между элементами, которые образуют молекулярные кристаллы, и металлами. Таким образом, они являются промежуточными между металлами и неметаллами. В этой ограниченной области классификация несколько затруднена. В то время как одно свойство предполагает один тип связи, другое свойство может привести к совершенно другим выводам. На рис. 17-3 показаны некоторые элементы, образующие твердые вещества, которые нельзя полностью отнести ни к металлам, ни к молекулярным кристаллам.

17-1.3. Металлическая связь

Мы рассмотрели твердые вещества, в состав которых входят фтор, кислород, азот и углерод. В каждом случае образуется твердое вещество, в котором способность к образованию связи используется полностью. Осталь-

ные элементы второго периода — бериллий и литий — являются металлами. У этих элементов недостаточно электронов для того, чтобы валентные орбиты были полностью использованы для образования ковалентных связей. К тому же, энергия ионизации этих элементов очень мала. Таким образом, мы установили, что ***для образования металлической связи*** *необходимы два условия: свободные валентные орбиты и низкая энергия ионизации.*

Характерные свойства металлов. Вероятно, наиболее наглядным свойством металлов является их способность к отражению света, или блеск. Почти все металлы (за исключением золота, меди, висмута и марганца) имеют серебристый белый цвет за счет отражения видимого света любых частот. Мы раньше говорили, что электронная конфигурация вещества определяет характер его взаимодействия со светом. Очевидно, специфическое отражение света металлами указывает на то, что все металлы имеют электронную конфигурацию особого типа.

Второе характерное свойство металлов — высокая электропроводность. Их электропроводность настолько выше электропроводности водных растворов электролитов, что перенос зарядов в обоих случаях не может происходить по общему механизму.

На основании этого свойства также можно считать, что металлы имеют электронную конфигурацию особого типа.

Кроме того, металлы имеют необычно высокую теплопроводность. Каждый, кто пил горячий кофе из оловянной чашки, мог в этом убедиться. Следует отметить, что металлы с наиболее высокой электропроводностью также лучше других проводят и тепло. Это говорит о том, что электропроводность и теплопроводность каким-то образом связаны друг с другом, что тоже зависит от электронной конфигурации.

Хотя механические свойства различных металлов неодинаковы, все металлы могут быть вытянуты в проволоку и расплющены в тонкие листы. Мы отметим еще и четвертое характерное свойство металлов — они легко поддаются обработке.

Положение металлов в периодической таблице. Положение металлов в периодической таблице показано на рис. 17-4. Мы видим, что металлы сосредоточены в левой части периодической таблицы, в то время как неметаллы располагаются исключительно в верхнем правом углу. Кроме того, элементы левой части таблицы имеют относительно низкую энергию ионизации. Мы увидим, что низкая энергия ионизации металлов поможет объяснить многие особенности их поведения.

Поведение электронов в металлах. Какова природа металлической связи? Эта связь, так же как и все другие типы связей, образуется в результате того, что электроны могут двигаться таким образом, что находятся около двух и более положительных ядер одновременно. Наша задача заключается в более подробном изучении образования связей в металлах электронами.

H_2																He
												B	C	N_2	O_2	F_2	Ne
													Si	P_4	S_8	Cl_2	Ar
													Ge	As	Se	Br_2	Kr
														Sb	Te	I_2	Xe
														Bi	Po	At_2	Rn

Рис. 17-3. Элементы, которые образуют твердые вещества с ковалентными связями.

H_2																He
Li	Be											B	C	N_2	O_2	F_2	Ne
Na	Mg											Al	Si	P_4	S_8	Cl_2	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br_2	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I_2	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At_2	Rn
Fr	Ra	Ac-Lw															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		Lr

Рис. 17-4. Элементы, представляющие собой металлы.

Рассмотрим кристалл металлического лития. В его кристаллической решетке каждый атом окружен восемью ближайшими соседями. Но поскольку этот атом имеет лишь один валентный электрон, он не может образовать обычные связи за счет электронных пар со всеми соседними атомами. Однако атом лития имеет четыре свободные валентные орбиты, так что его электрон и электроны его соседей могут очень близко подойти к его ядру. Таким образом, у каждого атома лития имеется избыток валентных орбит, но недостает электронов связи.

Рассмотрим, что представляет трудность для валентного электрона отдельного атома лития. Он находится одновременно вблизи восьми ядер и имеет полную свободу движения по незанятым валентным орбитам вокруг собственного ядра. Где бы электрон ни двигался, он находится между двумя положительными ядрами. Все пространство вокруг центрального атома — это область с почти одинаково низкой потенциальной энергией. Неудивительно, что в таких условиях электрон может легко передвигаться из одного места в другое. Каждый валентный электрон действительно «свободен» в выборе пути движения в кристалле.

Эти рассуждения приводят нас к выводу, что металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки и погруженных в «море» подвижных электронов. Такое представление о более или менее однородном электронном «море» подчеркивает важность различия между металлическими связями и простыми ковалентными связями. В молекулярных ковалентных связях электроны локализованы таким образом, что положения атомов строго определенны. Мы говорим, что связи имеют направленный характер: электроны стремятся сосредоточиться в определенных областях пространства. Наоборот, валентные электроны в металле распределены почти равномерно по всему кристаллу, так что металлическая связь не имеет направленного характера обычной ковалентной связи.

Мы можем получить некоторое представление об эффективности этого электронного «моря» в образовании связей между атомами. Для этого сравним энергию, необходимую для испарения 1 моля металла до свободных атомов, с энергией, которая требуется для разрушения 1 моля вещества с обычными ковалентными связями. Мы нашли, что энергия, необходимая для испарения 1 моля щелочного металла, в 3—4 раза меньше энергии, необходимой для разрушения 1 моля вещества с обычными ковалентными связями. Это и неудивительно. Энергия ионизации свободного атома щелочного металла мала; это значит, что валентный электрон в свободном атоме не испытывает сильного притяжения к ядру. Поскольку электрон слабо притягивается одним атомом щелочного металла, он так же слабо притягивается и двумя, и тремя такими атомами в кристалле. Таким образом, энергия связей между электронами и ядрами в кристаллах щелочного металла довольно мала, в результате чего образуются относительно слабые металлические связи. Однако мы можем ожидать, что металлическая связь будет гораздо сильнее в тех элементах, которые имеют большее число валент-

ных электронов и более высокий заряд ядра. В этих случаях в электронном «море» находится больше электронов и каждый электрон связан более прочно благодаря увеличенному заряду ядра. Это рассуждение находится в соответствии с экспериментальными значениями теплоты испарения, приведенными в табл. 17-I.

Таблица 17-I

Теплоты испарения металлов (*ккал/моль*)

Второй период	Li 32,2	Be 53,5	B 129
Третий период	Na 23,1	Mg 31,5	Al 67,9
Четвертый период	K 18,9	Ca 36,6	Sc 73
Пятый период	Rb 18,1	Sr 33,6	Y 94
Шестой период	Cs 16,3	Ba 35,7	La 96

Например, сравним теплоты испарения магния и алюминия. Более высокое значение для алюминия показывает, что металлическая связь действительно становится более прочной при увеличении числа валентных электронов и заряда ядра. Таким образом, прочность металлической связи возрастает при переходе от элемента к элементу вдоль периода периодической таблицы слева направо. Кристаллические решетки переходных металлов являются более прочными, и эти металлы плавятся и кипят при более высоких температурах, чем щелочные и щелочно-земельные металлы.

Объяснение свойств металлов. Существованием нелокализованных, или подвижных, электронов объясняются многие характерные свойства металлов. Поскольку металлические связи не имеют резко выраженного направленного характера, неудивительно, что многие кристаллы можно легко деформировать, не нарушая их кристаллической структуры. Под

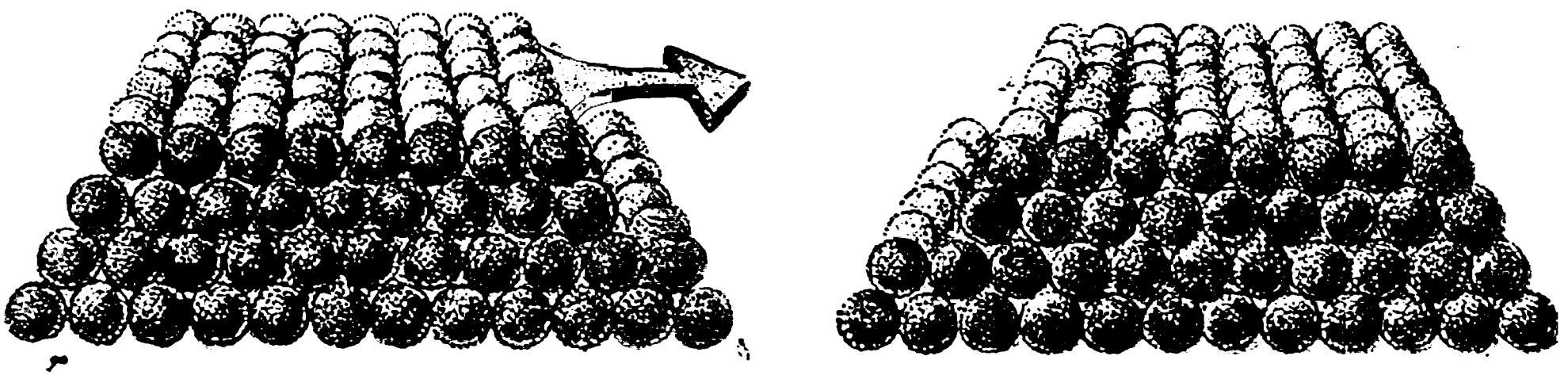


Рис. 17-5. Скольжение слоев атомов металла.

действием нагрузок одна плоскость кристаллической решетки, состоящая из атомов, может скользить по другой, но при этом электроны способны еще сохранять связь между двумя плоскостями. Металлы можно сделать более твердыми путем введения в них добавок элементов, которые способствуют образованию направленных ковалентных связей. Часто при добавлении даже следов углерода, фосфора или серы относительно мягкие и легко поддающиеся обработке металлы становятся очень хрупкими.

Металлы проводят электрический ток, так как валентные электроны могут свободно двигаться в кристаллической решетке. В то же время эти подвижные электроны способствуют целостности кристалла, поскольку, где бы они ни двигались, они находятся одновременно около двух или более ядер. В ковалентно построенных твердых веществах электроны строго локализованы в пространстве между отдельными парами атомов. Для того чтобы эти вещества проводили электрический ток, бóльшая часть энергии должна быть затрачена на вывод электронов из этой области между атомами. В обычных электрических полях такой энергии нет, поэтому вещества с ковалентными связями, как правило, не проводят электрический ток.

Превосходная теплопроводность металлов также объясняется подвижностью электронов. Электроны, которые находятся в областях высокой температуры, приобретают более высокую кинетическую энергию. Эти электроны движутся через металл очень быстро и расходуют свою кинетическую энергию на нагревание кристаллической решетки в более холодных областях. В тех веществах, где электроны строго локализованы, от одного атома к его непосредственному соседу передается лишь небольшое количество тепла. Это более медленный процесс, чем электронная проводимость энергии.

В заключение нашего обсуждения образования металлических связей мы должны объяснить, почему свойства, присущие металлам, полностью исчезают при переходе вдоль периода к элементам, расположенным в правой части периодической таблицы.

Мы видели, что причины подвижности электронов в металлах состоят в том, что они легко удаляются из атома (низкая энергия ионизации) и могут находиться близко к двум или более положительным ядрам в любой части кристалла (из-за наличия большого числа свободных валентных орбит). При увеличении заряда атомных ядер и заполнении свободных орбит области между двумя ядрами постепенно становятся относительно более «привлекательными» для электрона по сравнению с другими частями пространства. Электроны все больше стремятся локализоваться в этих областях, в результате чего появляются обычные ковалентные связи с их направленным характером.

Итак, мы можем сказать, что металлическая связь — это разновидность ненаправленной ковалентной связи. Она возникает в том случае, когда атомы имеют мало валентных электронов по сравнению со свободными валентными орбитами и когда эти валентные электроны слабо удерживаются ядром.

17-2. СОЕДИНЕНИЯ

Мы видели, что чистые элементы могут затвердевать в виде молекулярных кристаллов, кристаллов с ковалентными связями или металлов. В этих же формах могут кристаллизоваться и соединения. Кроме того, в случае соединений появляется новая возможность, которая отсутствует у чистых элементов. Энергия ионизации всех атомов чистых элементов одинакова и электроны распределены равномерно. В соединениях, где в наиболее устойчивой конфигурации электроны не всегда распределены равномерно по отношению к связываемым атомам, может возникнуть электрический диполь. Поскольку два связанных атома могут иметь различные энергии ионизации, электроны большую часть времени могут находиться вблизи одного из положительных ядер. Такое разделение зарядов может привести к возникновению сильных внутримолекулярных сил такого типа, который не найден у чистых элементов.

17-2.1. Вандерваальсовы силы и молекулярные кристаллы

Хотя в молекулах соединений возможно разделение зарядов, существует много и таких молекул, которые *не имеют* заметных электрических диполей. При охлаждении эти молекулы ведут себя, подобно молекулам, построенным из атомов одного и того же элемента. Если способность к образованию химических связей каждым атомом в молекуле полностью исчерпана, то между молекулами действуют только слабые вандерваальсовы силы. Такое слабое взаимодействие является причиной низких температур плавления твердых веществ и низких температур кипения жидкостей, которые сохраняют многие свойства молекул в газообразном состоянии.

При определении вандерваальсовых сил особенно важны три фактора: число электронов, размер молекул и форма молекул. Эти факторы справедливы для элементов и соединений, хотя для соединений возможно большее разнообразие.

Вандерваальсовы силы и число электронов. Как мы уже заметили в главе 6, температуры плавления и кипения инертных газов возрастают с увеличением числа электронов (см. рис. 6-3). То же справедливо для элементов и соединений с ковалентными связями. На рис. 17-6 такая зависимость представлена графически. На рис. 17-6, *А* показано изменение температур плавления и кипения для инертных газов и галогенов. На горизонтальной оси отложены номера периодов, которые указывают общее число электронов соответствующих элементов. На рис. 17-6, *Б* представлены данные для соединений с формулой CX_4. На горизонтальной оси тоже отложены номера периодов, но теперь «внешних» атомов X в молекуле CX_4, так как именно эти атомы соприкасаются с соседними молекулами. Поскольку речь идет о вандерваальсовых силах, очень важно, что на поверхности молекулы CBr_4 расположены атомы элементов чет-

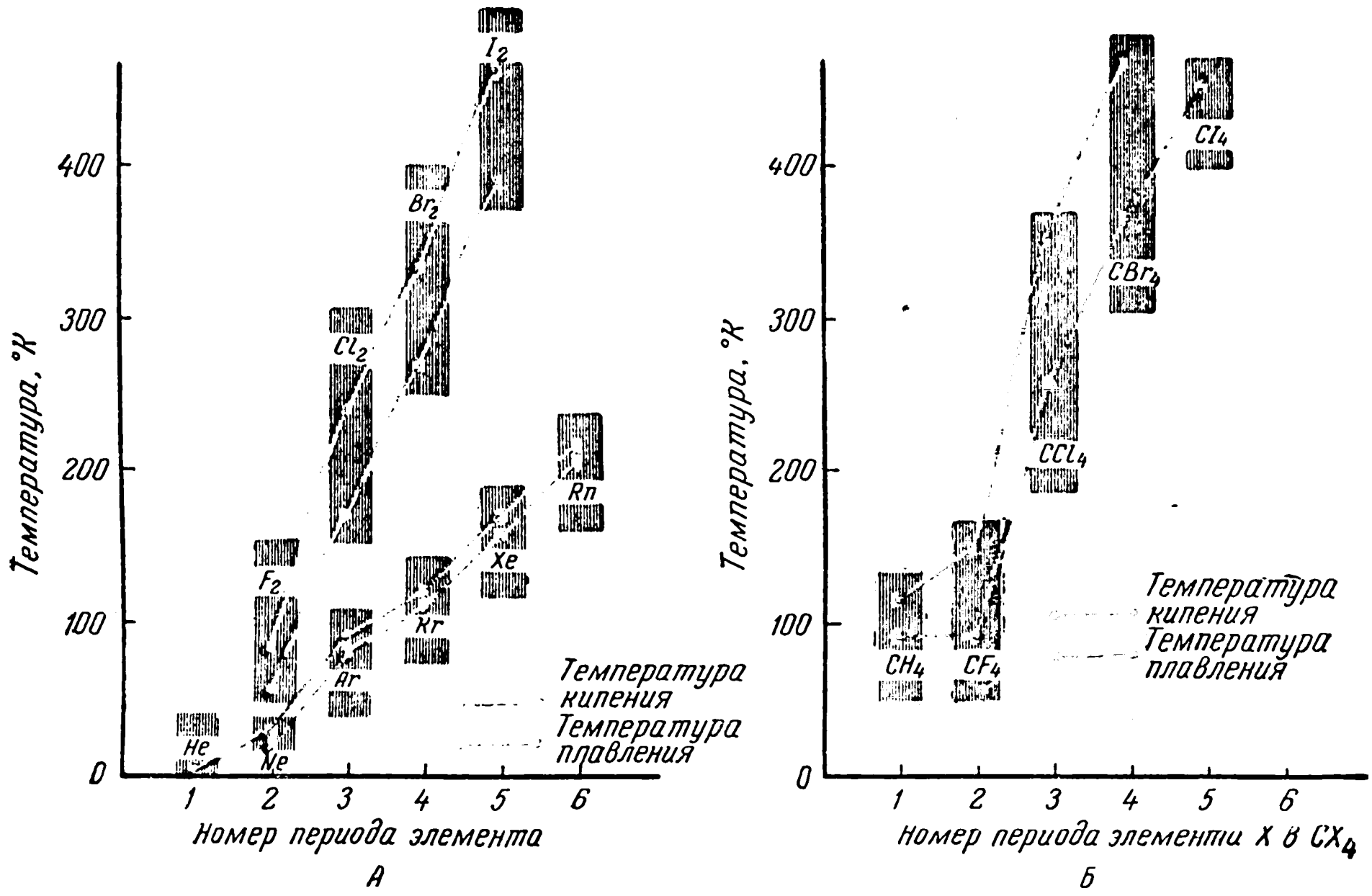


Рис. 17-6. Температуры плавления и температуры кипения некоторых молекулярных соединений и галогенов
А — инертные газы и галогены; Б —соединения углерода с общей формулой CX_4.

вертого периода — брома, и менее важно, что центральный атом — углерод — является элементом второго периода. При определении межмолекулярных сил наибольшее значение имеют «внешние» атомы.

Вандерваальсовы силы и размер молекул. Путем сравнения сходных молекул установлено, что большая молекула будет иметь более высокую температуру плавления. Например, если сравнить метан CH_4 и этан C_2H_6, внешние атомы у которых одинаковы (атомы водорода), то можно заметить, что температура кипения этана (185° К) выше, чем у метана (112° К). Это различие объясняется тем, что у двух молекул этана большая поверхность контакта, чем у двух молекул метана. Тоже самое найдено для C_2F_6 (т. кип. 195° К) и CF_4 (т. кип. 145° К); для C_2Br_6 (это вещество разлагается при 483° К еще до кипения) и CBr_4 (т. кип. 463° К).

Следует отметить, что на основании двух только что рассмотренных факторов (числа электронов и размера молекул) можно сделать еще один вывод: температура кипения возрастает пропорционально увеличению молекулярного веса. Молекулярный вес, размер молекул и число электро-

нов имеют тенденцию увеличиваться одновременно. Такая взаимосвязь между молекулярным весом и температурой кипения справедлива для молекул аналогичного строения и сходных по форме, но химики не могли бы сказать, что есть прямая причинная связь между молекулярным весом и температурой кипения.

Вандерваальсовы силы и форма молекул. Вещества с высокой степенью симметрии структуры обычно имеют более высокие температуры плавления, чем родственные соединения, у которых симметрия ниже. Удивительные примеры этого можно найти среди соединений с двойной связью. Температуры плавления и кипения *цис-* и *транс*-изомеров многих таких соединений заметно отличаются, что объясняется различиями в форме молекул. Например, более высокая температура плавления *транс*-1,2-дихлорэтилена по сравнению с температурой плавления *цис*-1,2-дихлорэтилена может быть объяснена тем, что удлиненная и симметричная *транс*-форма может быть упакована в более упорядоченную и компактную кристаллическую решетку, чем «односторонняя» *цис*-форма. Этот и два других подобных примера приведены в табл. 17-II (структура дихлорэтилена показана на рис. 16-18).

Таблица 17-II

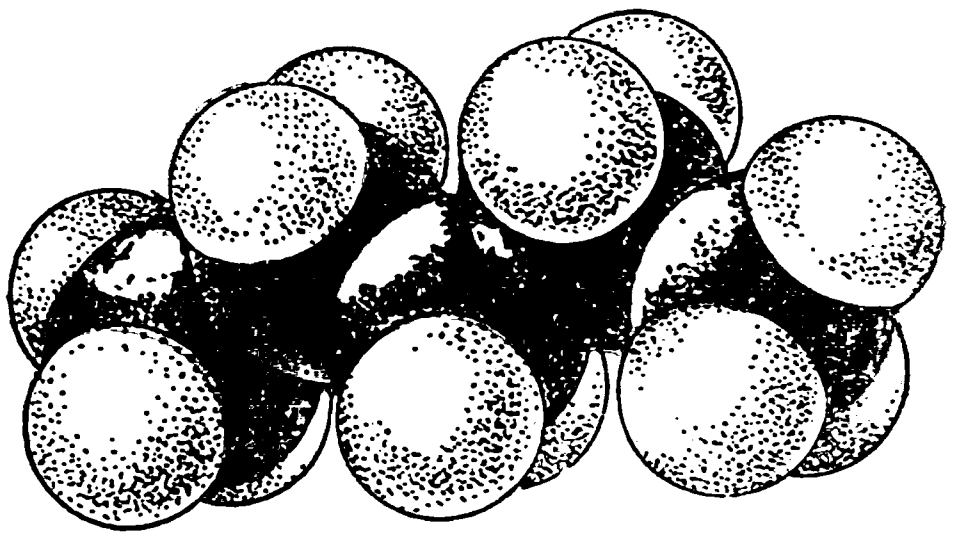
Влияние формы молекул на температуру плавления

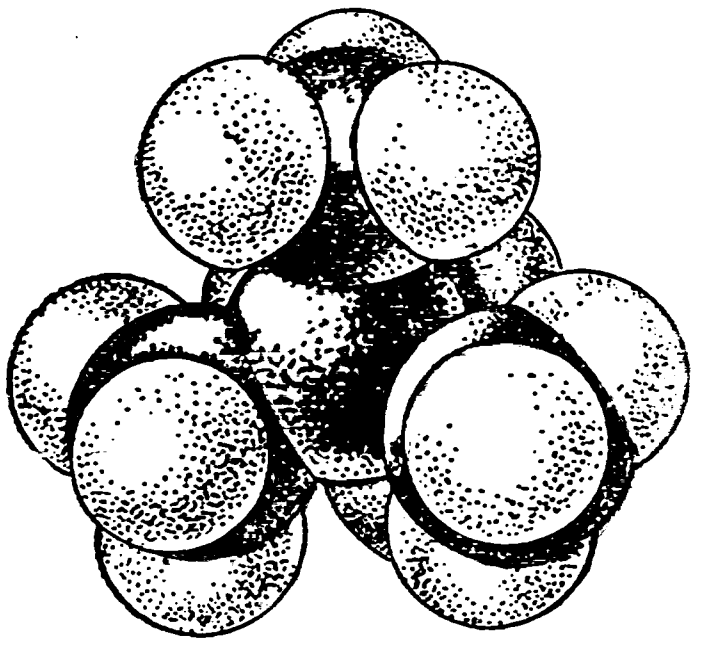
Соединение	Формула	Температура плавления, °С	
		цис-изомер	*транс*-изомер
1,2-Дихлорэтилен	ClCH = CHCl	—80	—50
Бутеновая кислота	CH_3CH = CHCOOH	15	72
Фумаровая и малеиновая кислоты	HOOCCH = CHCOOH	130	290

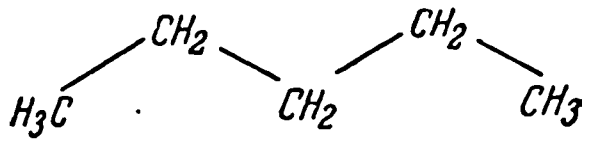
Другим примером влияния молекулярной симметрии на физические свойства являются два структурных изомера формулы C_5H_{12}. Один из них называется нормальным пентаном, а другой — неопентаном. Формы их молекул совершенно различны, как показано на рис. 17-7.

Молекула *н*-пентана имеет зигзагообразную форму. Мы видим, что вандерваальсовы силы проявляются между внешней оболочкой атомов водорода одной молекулы и такими же атомами соседних молекул. Такая большая поверхность контакта обусловливает относительно высокую температуру кипения. С другой стороны, такая гибкая, зигзагообразная молекула не может быть легко упакована в правильную решетку, поэтому ее кристалл имеет низкую температуру плавления.

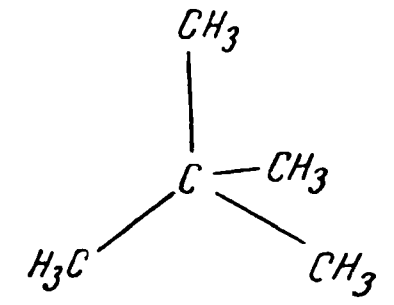
Противоположностью является очень компактный, симметричный неопентан. Его «шарообразная» молекула легко образует упорядоченную крис-







Нормальный пентан
Т. кип. 36°С
Т. пл. -130°С



Неопентан
Т кип 9°С
Т. пл -20°С

Рис. 17-7. Температуры плавления и температуры кипения зависят от формы молекул

таллическую решетку, из-за своей устойчивости имеющую довольно высокую температуру плавления. Однако расплавленный неопентан образует жидкость, которая кипит при более низкой температуре, чем температура кипения *н*-пентана. Неопентан имеет меньшую поверхность контакта с соседними молекулами, чем *н*-пентан, поэтому он более летуч.

Следует добавить, что большинство соединений углерода конденсируется в молекулярные жидкости и твердые вещества. Их температуры плавления в большинстве случаев низкие (ниже 300° С), причем многие соединения углерода кипят ниже 100° С. Сходство химических свойств жидкой и твердой фаз показывает идентичность молекул в них.

17-2.2. Ковалентная связь и твердые вещества, кристаллические решетки которых построены из бесконечной пространственной сетки атомов

Соединения могут представлять собой «сетчатые» твердые вещества, и, поскольку молекулы образованы двумя или более различными атомами, таких соединений (сложных веществ) гораздо больше, чем сетчатых простых веществ*. Кремнезем с эмпирической формулой

* Вещества, построенные из атомов разного вида, принято называть сложными веществами; вещества, построенные из атомов одного вида (элементы), — простыми веществами. — *Прим. ред.*

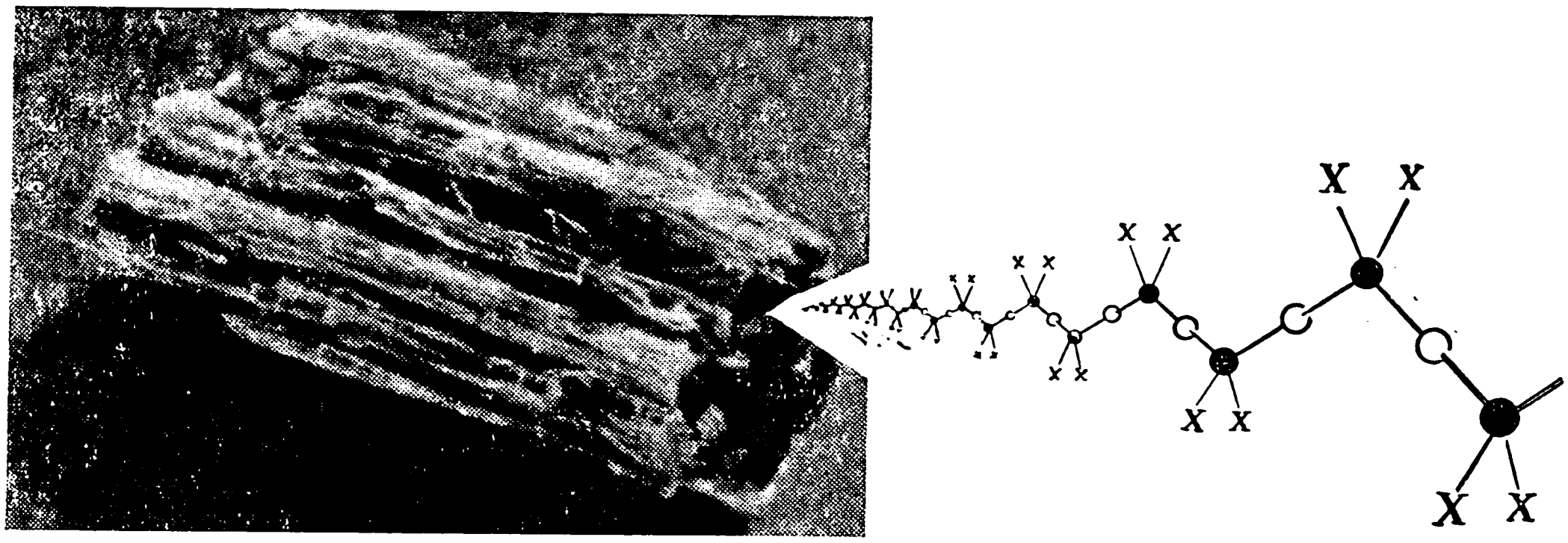


Рис. 17-8. Силикаты с одномерной сеткой — асбестовые минералы.

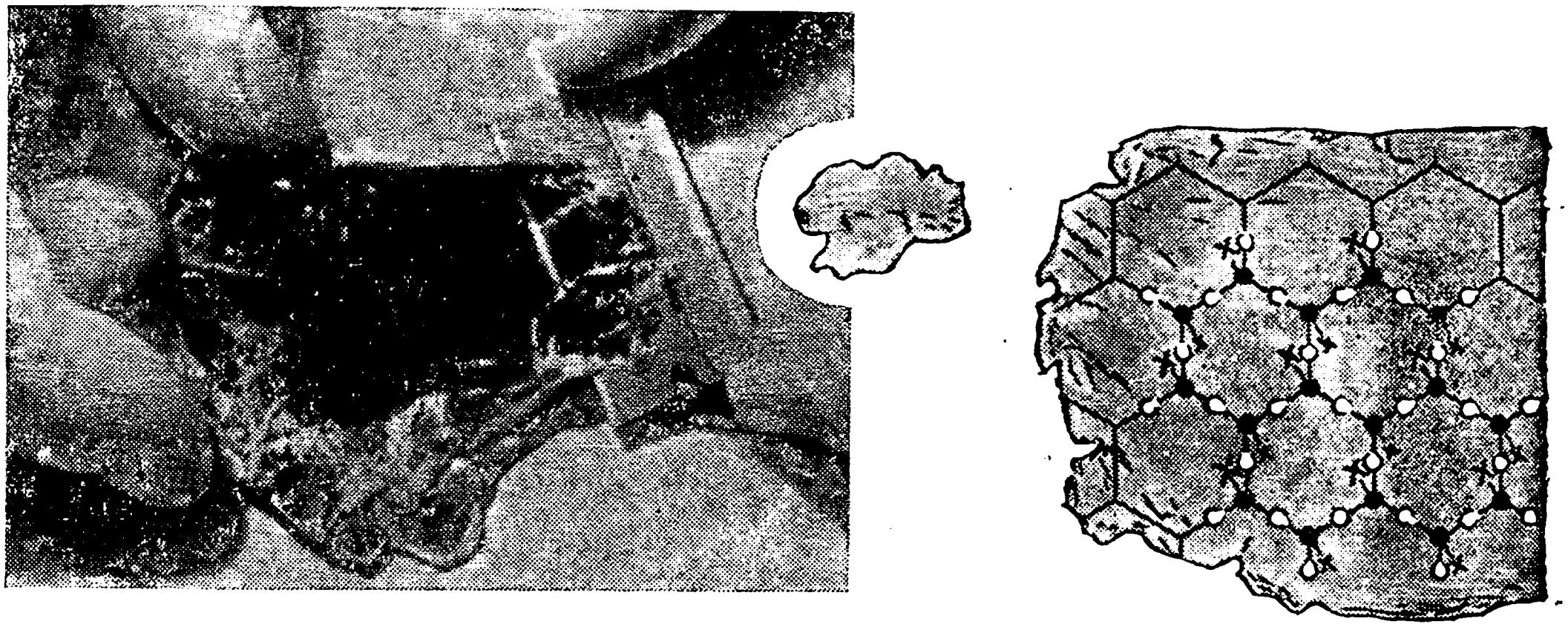


Рис. 17-9. Силикаты с двумерной сеткой — слюда и глина.

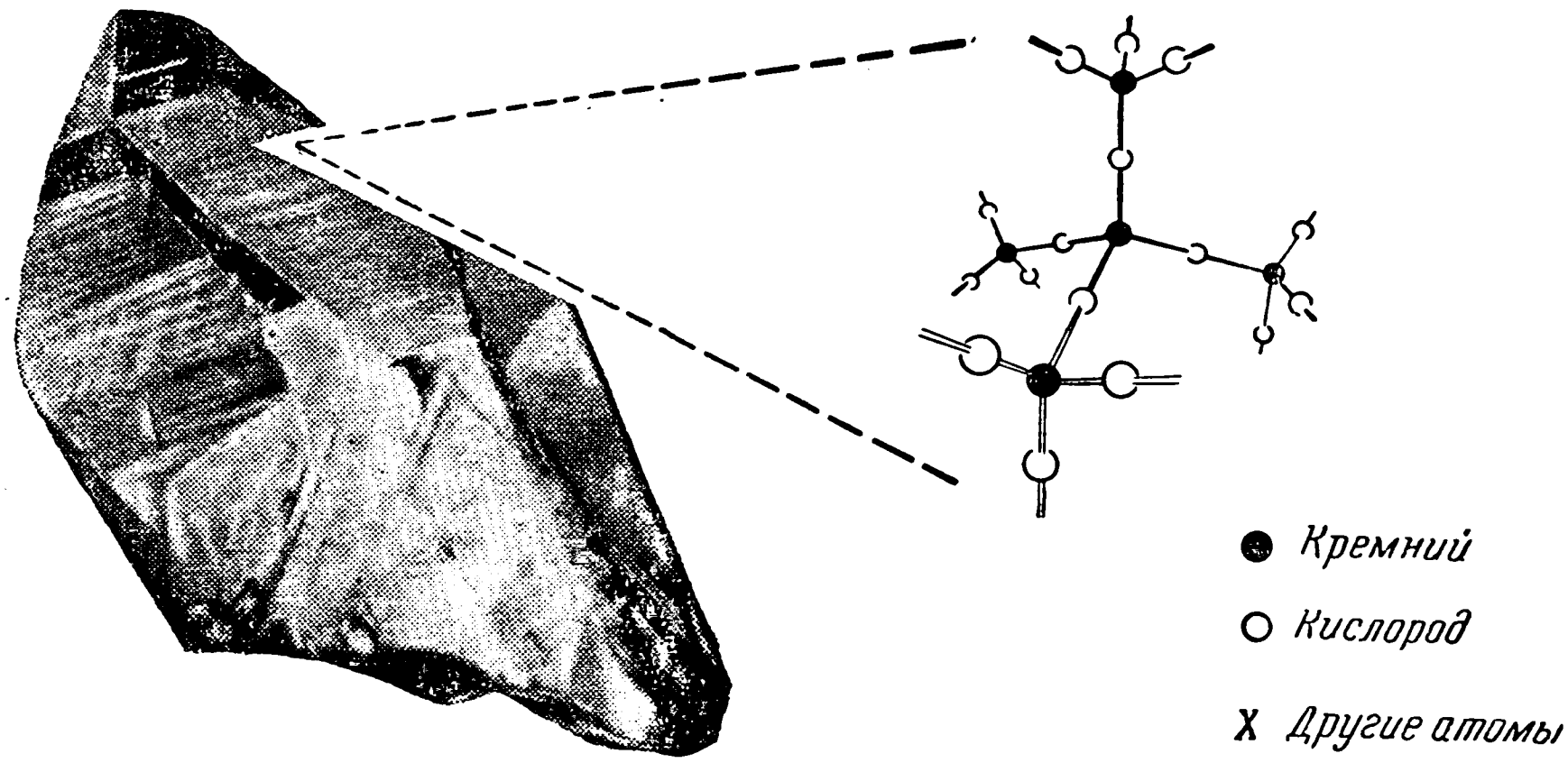


Рис. 17-10. Силикаты с трехмерной сеткой — граниты.

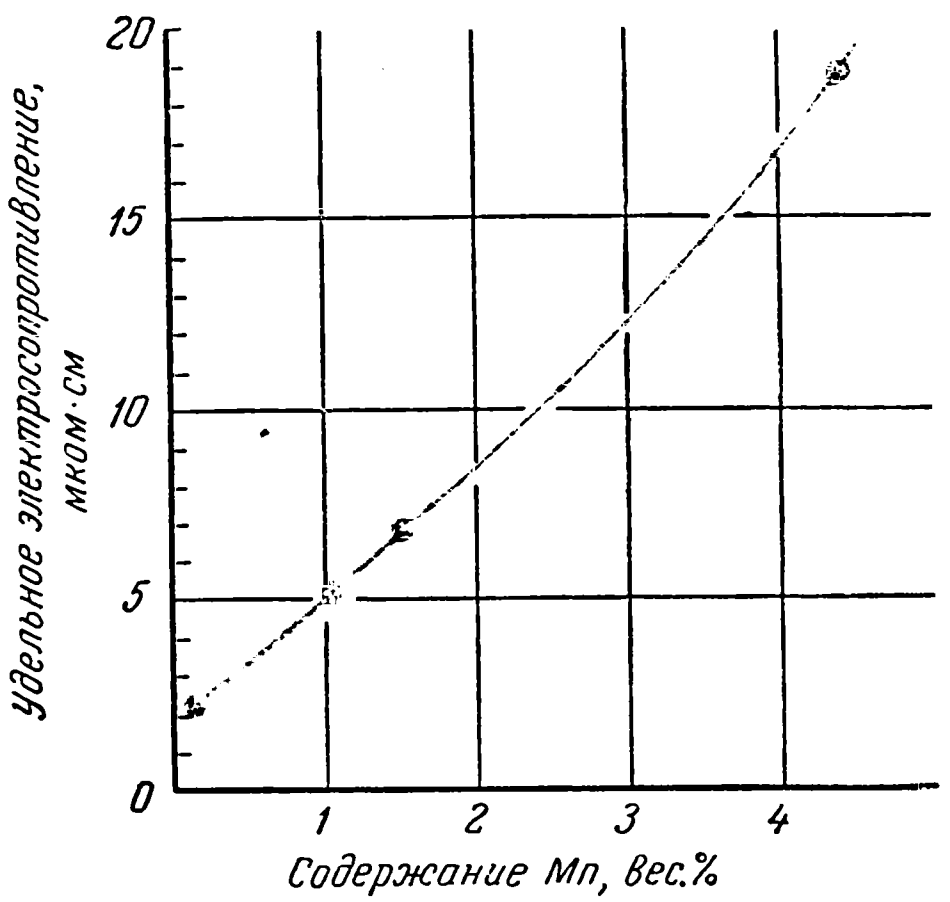


Рис. 17-11. Изменение удельного электрического сопротивления меди в зависимости от содержания марганца.

SiO_2 — сетчатое твердое вещество. Кремнезем и другие соединения кремния и кислорода составляют приблизительно 87% земной коры. Почти все обычные минералы содержат в своем составе значительное количество силикатов (так называют твердые соединения, в состав которых входят и кремний, и кислород). Все они — сетчатые твердые вещества, которые делятся на несколько важных типов. На рис. 17-8, 17-9 и 17-10 схематически изображены три типа таких твердых веществ, образованных кремнием. Кремний всегда четырехвалентен, но в одних своих соединениях он образует длинные цепи —Si—O—Si—, в других — бесконечно большие «листы», соединенные относительно слабыми связями, в третьих — трехмерные сетки.

Многие свойства силикатов можно объяснить образованием сетеобразной кристаллической решетки. В «одномерной» сетке, показанной на рис. 17-8, атомы внутри данной цепи прочно связаны ковалентными связями, но между цепями действуют гораздо более слабые силы. Это согласуется с нитевидной макроструктурой многих силикатов. К соединениям такого типа относится группа минералов, называемых асбестом.

«Листы» представляют собой двумерные сетчатые силикаты. В решетке силикатов эти листы слабо связаны друг с другом (рис. 17-9). Следовательно, такие минералы легко расщепляются на тонкие, но прочные пластинки. Структуру такого типа имеет слюда. Глина имеет такую же структуру, и скольжение на глине в сырую погоду объясняется гидратацией пластинок внешних кристаллов. Трехмерную сетку, изображенную на рис. 7-10, имеет кремнезем (кварц). Подобно алмазу, кварц очень тверд и имеет высокую температуру плавления. Различные минералы, из которых состоит гранит, также принадлежат к этому типу.

17-2.3. Сплавы металлов

Мы уже знаем, что металлы можно легко деформировать; это свойство мы объяснили отсутствием направленного характера металлических связей. Поэтому неудивительно, что возможны металлические кристал-

лы, состоящие из атомов двух или трех элементов. Найдено, что в таких кристаллах два или более вида атомов располагаются в определенном порядке. Состав таких кристаллов выражается простыми целочисленными отношениями. Они называются интерметаллическими соединениями. В других случаях часть атомов основного компонента может быть заменена атомами одного или нескольких других элементов без изменения кристаллической решетки основного компонента. Такое вещество называется твердым сплавом. *Металлы, содержащие два или более вида атомов, называют* ***сплавами.***

Электропроводность. Ясно, что электропроводность металлов зависит от равномерного и непрерывного движения электронов внутри кристалла. Это подтверждается тем фактом, что малые количества примесей очень сильно уменьшают проводимость. Как мы увидим в главе 22, в промышленности медь очищается до 99,999%-ной чистоты, в результате чего значительно увеличивается ее электропроводность.

Таблица 17-III

Электропроводность сплавов меди с другими элементами

Содержание меди в сплаве, %	Элемент		Электропроводность, $(ом \cdot см)^{-1}$
	символ	содержание %	
100,00	—	—	$5{,}9 \cdot 10^5$
99	Mn	0,98	$2{,}1 \cdot 10^5$ (0°C)
95,8	Mn	4,2	$0{,}56 \cdot 10^5$ (20°C)
97	Al	3	$1{,}2 \cdot 10^5$ (0°C)
90	Al	10	$0{,}79 \cdot 10^5$ (0°C)
88	Sn	12	$0{,}56 \cdot 10^5$ (20°C)

В табл. 17-III приведены некоторые значения электропроводности меди с добавками различных элементов*. На рис. 17-11 представлено графически изменение удельного электрического сопротивления (величины, обратной электропроводности) медномарганцевых сплавов в зависимости от содержания марганца. Из графика видно, что медь, применяемая для изготовления электрических проводов, должна быть тщательно очищена от всех примесей, так как они увеличивают электрическое сопротивление проводника; в свою очередь, напряжение, потерянное в проводнике, пропорционально сопротивлению (для данной силы тока). Поэтому естественно, что надо стремиться к уменьшению удельного сопротивления материала, из которого изготовляются электрические провода.

---

* Электропроводность дана в $(ом \cdot см)^{-1}$. Обратная величина представляет собой сопротивление проволоки длиной 1 *см* и поперечного сечения 1 $см^2$ в омах.

УПРАЖНЕНИЕ 17-2

Используя рис. 17-11, определите удельное электрическое сопротивление двух металлических образцов: из чистой меди и из медномарганцевого сплава, содержащего 1 атом марганца на каждые 100 атомов меди. Рассчитайте отношение стоимости потерь напряжения в проволоке из сплава к стоимости потерь напряжения в проволоке из чистого материала.

Твердость и прочность. Сплавы тверже и прочнее, чем чистые металлы, полученные обычными способами. Лучший пример — это сталь и чистое железо. Прочность при растяжении чистого железа может быть увеличена в 10 раз путем добавления только 1% углерода и еще меньших количеств никеля и марганца. Прочность при растяжении латуни (65—70% Cu, 35—30% Zn) превышает этот показатель для меди больше чем в 2 раза и для цинка в 4 раза.

Твердость и прочность сплавов можно объяснить особенностями образующихся химических связей. Атомы введенных добавок могут образовать локализованные и «жесткие» связи. Это ведет к уменьшению особенности слоев атомов к скольжению относительно друг друга, в результате чего уменьшается ковкость и увеличивается твердость.

17-2.4. Ионные твердые вещества

До сих пор мы не рассматривали эффекты, возникающие в результате разделения зарядов в молекулах какого-либо вещества. В предельном случае при этом образуются ионные твердые вещества. Обычно эти вещества можно рассматривать как ряды положительных и отрицательных ионов, упакованных так, что каждый положительный ион окружен только отрицательными соседними ионами, а каждый отрицательный ион — только положительными ионами. На рис. 5-10 (стр. 122) показано такое расположение ионов в кристалле хлористого натрия. Почему образуются такие кристаллы и каковы их свойства? Попытаемся ответить на эти вопросы.

Устойчивость ионных кристаллов. Наличие электрического диполя в молекуле газообразного фтористого лития LiF было объяснено различием в энергиях ионизации атомов лития и фтора. Хотя молекула построена за счет электронов связи, находящихся одновременно около обоих ядер, энергетически выгодно, чтобы около атома фтора электронная плотность была выше, чем у атома лития. Образуется устойчивая полярная молекула. Устойчивая — пожалуй, но в газообразном состоянии весьма реакционноспособная! Валентные орбиты атома лития почти свободны. По имеющимся экспериментальным данным (например, для CH_2, BF_3, атомов углерода, атомов металла) наличие свободных валентных орбит означает, что в таком случае сохраняется дополнительная способность к образова-

нию связи. Следовательно, молекулы фтористого лития более устойчивы, когда они построены так, что каждый атом лития расположен одновременно около нескольких атомов фтора: так же как и в металлах, атом со свободными орбитами более устойчив, если он окружен несколькими соседними атомами. Тогда электроны, удерживаемые соседними атомами, могут находиться одновременно около двух или более ядер. Но в данном случае имеется существенное отличие от металлов — в твердом фтористом литии половина атомов обладает высокой энергией ионизации. Атомы фтора прочно удерживают свои электроны. Поэтому в ионных кристаллах характерная для металлов подвижность электронов отсутствует. Это означает, что у ионных кристаллов нельзя ожидать проявления металлических свойств. Посмотрим, какие же свойства имеют эти вещества.

Свойства ионных кристаллов. Ионные вещества, например фтористый литий и хлористый натрий, образуют кристаллы правильной формы с четкими гранями. Чистые кристаллы таких твердых веществ обычно прозрачны и бесцветны, но они могут быть окрашены очень небольшими добавками примесей. Такое же действие оказывают и дефекты, имеющиеся в кристаллической решетке. Большинство ионных кристаллов имеет высокие температуры плавления.

Электропроводность расплавленных фтористого лития и хлористого натрия можно легко измерить. Она ниже, чем у металлов, на несколько порядков. Расплавленный хлористый натрий при 750° С имеет электропроводность, составляющую лишь 10^{-5} электропроводности металлической меди при комнатной температуре. Маловероятно, что электрический заряд в расплавленном NaCl перемещается по тому же механизму, что и в металлической меди. Опыты показывают, что заряд в расплавленном NaCl переносится ионами Na^+ и Cl^-. Электропроводность расплава — одно из наиболее характерных свойств веществ с ионными связями. Напротив, мо-

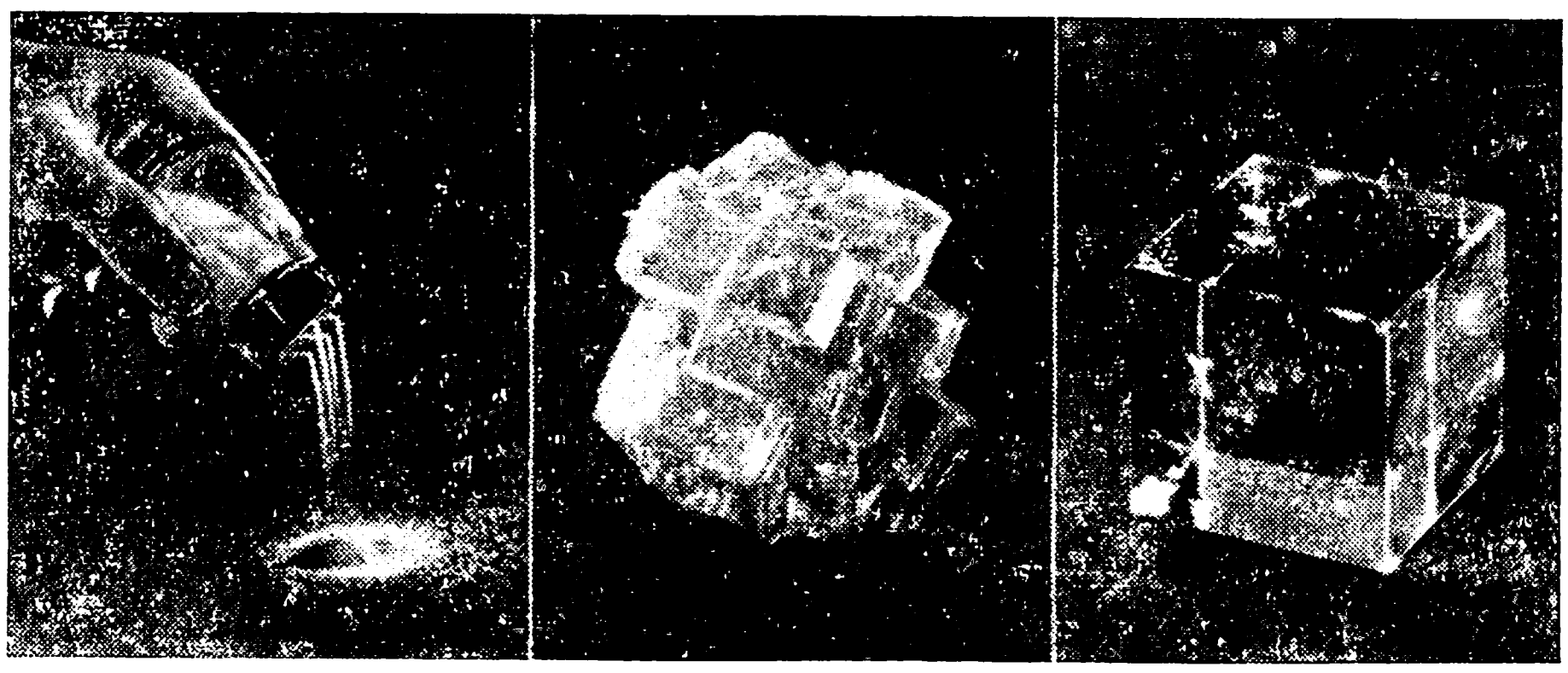


Рис. 17-12. Кристаллы хлористого натрия.

лекулярные кристаллы обычно плавятся с образованием молекулярных жидкостей, которые не проводят электрический ток в заметной степени.

17-2.5. Эффекты, возникающие вследствие разделения зарядов в молекуле

Мы рассмотрим слабые вандерваальсовы· силы, которые вызывают конденсацию паров, состоящих из молекул с ковалентными связями. Образование ионной решетки является результатом более сильного взаимодействия между молекулами с ионными связями. Но молекулы большинства веществ представляют собой нечто среднее между двумя этими предельными случаями. Очень часто атомы в молекулах удерживаются друг около друга с помощью связей, которые в основном ковалентные, но у которых имеется достаточное разделение зарядов для того, чтобы влиять на свойства молекул. Такие молекулы мы называем полярными молекулами.

Хлороформ $CHCl_3$ — пример полярной молекулы. Углы между связями у него такие же, как у метана CH_4 и четыреххлористого углерода CCl_4. Углерод с sp^3-связью образует четыре направленные к вершинам тетраэдра связи (см. рис. 16-11). Однако отсутствие результирующего электрического диполя четырех связей C—Cl в CCl_4 не сохраняется при замене одного из атомов хлора атомом водорода. В такой молекуле появляется молекулярный диполь. Наличие электрических диполей очень важно, так как они влияют на химические свойства веществ, построенных из таких молекул. Рассмотрим одно из таких свойств.

Растворимость и молекулярные диполи. Силы, действующие между молекулами, в большой степени зависят от наличия молекулярных диполей. Две молекулы, которые имеют молекулярные диполи, притягиваются друг к другу сильнее, чем молекулы без диполей. Одним из наиболее важных результатов такого притяжения является способность оказывать растворяющее действие.

В табл. 17-IV приведены данные о растворимости некоторых веществ в двух растворителях — четыреххлористом углероде CCl_4 и ацетоне CH_3COCH_3. Эти два растворителя отличаются по полярности. В CCl_4 центральный атом углерода окружен четырьмя связями, образующими правильный тетраэдр, как изображено на рис. 16-11. При такой форме молекулы CCl_4 не имеют молекулярного диполя. В отличие от CCl_4 молекула ацетона менее симметрична и атом кислорода сообщает молекуле существенный электрический диполь.

Сопоставьте растворимости, приведенные в табл. 17-IV. Первые два вещества — метан CH_4 и этан C_2H_6 — не имеют молекулярных диполей. В каждом случае растворимость в CCl_4 превышает растворимость в CH_3COCH_3. Следующие два вещества — хлорметан CH_3Cl и диметиловый эфир CH_3OCH_3 — имеют молекулярные диполи, отличающиеся от нуля.

Таблица 17-IV

Растворимость органических соединений в четыреххлористом углероде CCl_4 и ацетоне CH_3COCH_3 при 25°С

Растворяемое вещество	Полярность растворяемого вещества	Растворимость, *моль/л*	
		CCl_4 (неполярный растворитель)	CH_3COCH_3 (полярный растворитель)
Метан CH_4	Неполярный	0,029	0,025
Этан C_2H_6	»	0,22	0,13
Хлорметан CH_3Cl	Полярный	1,7	2,8
Диметиловый эфир CH_3OCH_3	»	1,9	2,2

Для каждого из этих веществ растворимость в ацетоне больше растворимости в четыреххлористом углероде.

Существует разумное объяснение данных, приведенных в табл. 17-IV. При растворении вещества его молекулы должны быть отделены друг от друга и затем окружены молекулами растворителя. Кроме того, молекулы растворителя должны «выталкиваться», чтобы освободить место для молекул растворяемого вещества. Поскольку при взаимодействии диполей выделяется большое количество энергии, энергетически более выгодно, если полярные молекулы CH_3Cl окружены тоже полярными молекулами растворителя. Поэтому CH_3Cl лучше растворяется в полярном растворителе ацетоне, чем в неполярном четыреххлористом углероде. С другой стороны, такие неполярные молекулы, как CH_4, с трудом могут «вклиниться» между сильно взаимодействующими между собой молекулами полярного растворителя ацетона. Это сделать им значительно труднее, чем равномерно распределиться при растворении между молекулами неполярного растворителя. Поэтому CH_4 лучше растворяется в неполярном растворителе CCl_4.

Растворимость электролитов в воде. Растворение электролитов в воде — одно из самых важных проявлений свойств растворителя, которые объясняются наличием в его молекулах электрических диполей. Кристаллический хлористый натрий — очень устойчивое соединение, о чем свидетельствует его высокая температура плавления, но он легко растворяется в воде. Для того чтобы разрушить прочную кристаллическую решетку, необходимо сильное взаимодействие между молекулами воды и ионами, которые образуются в растворе. Такое взаимодействие можно объяснить полярными свойствами воды.

Если около иона находится электрический диполь, то энергия системы будет минимальной, когда диполь ориентирован так, что к иону с определенным знаком заряда подходит противоположно заряженный конец диполя. Следовательно, молекулы воды имеют тенденцию ориентировать-

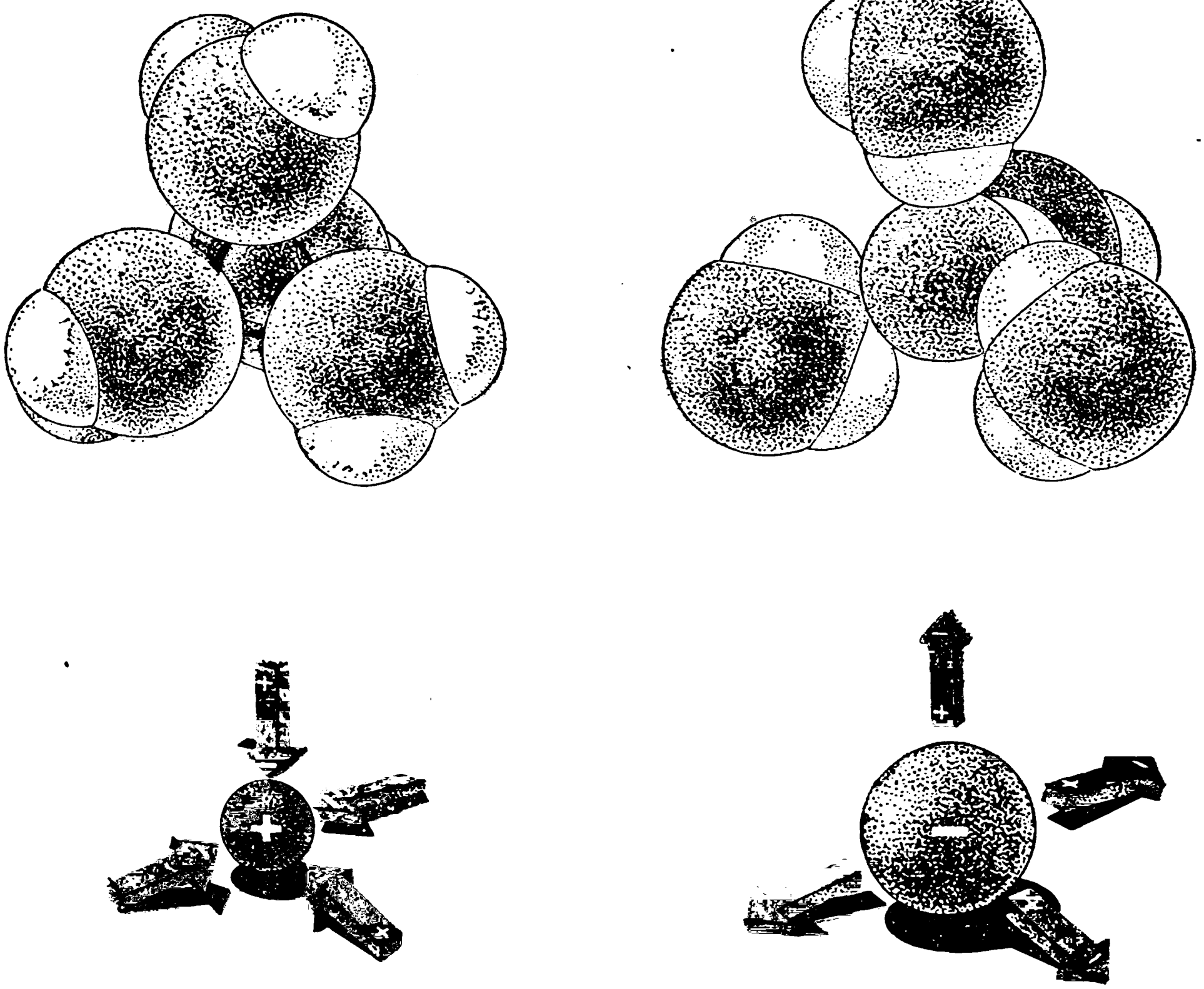


Рис. 17-13. Гидратация ионов. Ориентация диполей воды вокруг ионов в водных растворах.

ся вокруг иона: положительный конец диполя воды направлен к иону, если ион заряжен отрицательно, и, наоборот, от иона, если он заряжен положительно. На рис. 17-13 этот процесс, называемый **гидратацией**, изображен схематически.

Ориентация диполей воды вокруг ионов оказывает двойное влияние. Во-первых, поскольку противоположные заряды размещаются друг возле друга, энергия системы уменьшается. Это облегчает отрыв ионов от кристалла хлористого натрия и переход их в раствор. Кроме того, ориентация молекул вокруг ионов — «закрепление» их около ионов — способствует упорядоченному расположению частиц в растворе. А так как любая система стремится к максимальной неупорядоченности, ориентация препятствует отрыву молекул от кристалла и переходу их в раствор. Эти два следствия гидратации ионов — понижение энергии при растворении

электролита и одновременное уменьшение неупорядоченности (т. е. упорядоченное расположение молекул воды) — и придают воде отличительные свойства растворителя ионных веществ. Так эти рассуждения помогают объяснить, почему при растворении в воде одних солей (например, NH_4Cl) тепло поглощается, а других веществ (например, NaOH) — выделяется. По отношению к большинству растворителей кристалл имеет более низкую энергию, чем раствор, поэтому при растворении такого вещества тепло поглощается. Однако в воде в результате гидратации ионов энергия системы уменьшается, и в процессе растворения возможно выделение тепла.

На рис. 17-6, *А* показано, что температуры кипения веществ, построенных из симметричных молекул, постепенно увеличиваются при переходе от одного элемента к другому вниз по группе периодической таблицы. На рис. 17-14 приведен соответствующий график для некоторых молекул, обладающих электрическими диполями.

Рассмотрим сначала температуры кипения HI, HBr, HCl и HF. Последняя точка (для фтористого водорода) выпадает из графика, так как его температура кипения составляет 19,9° С вместо —95° С, как определено экстраполяцией по трем остальным величинам. Еще большее несоответствие наблюдается между температурой кипения воды и значением, определенным экстраполяцией по температурам кипения H_2Te, H_2Se и H_2S.

Можно ли объяснить столь высокие температуры кипения HF и H_2O только тем, что размеры молекул этих веществ наименьшие в соответствующих рядах? Нет, это недостаточное объяснение, так как для молекул самих элементов (F_2 и O_2) подобных аномалий не наблюдается (см. рис. 17-6, *А*). «Выпадающие» температуры кипения следует интерпретировать с других позиций. Между молекулами H_2O, а также между молекулами HF должны существовать силы какого-то нового типа, которые удерживают их в жидкой фазе. Такие силы уже известны для твердых соединений. Наиболее характерным примером является лед. Лед имеет кристаллическую структуру, в которой атомы кислорода и водорода расположены в правильной гексагональной кристаллической решетке, до некоторой степени напоминающей решетку алмаза (рис. 17-2). Каждый атом кислорода окружен

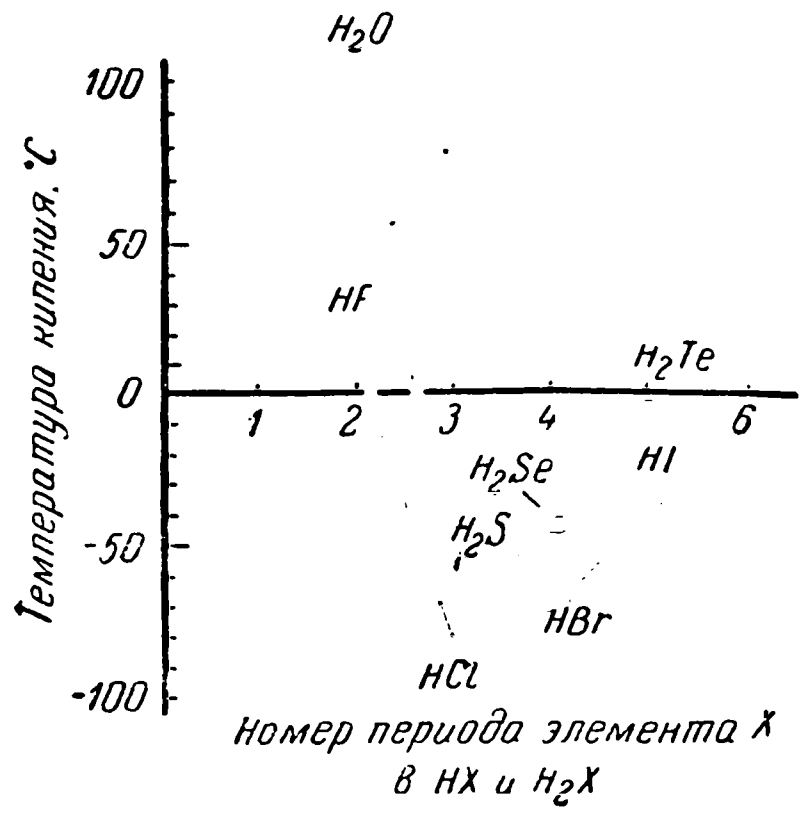
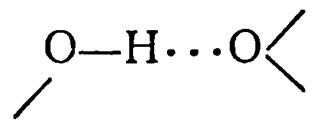


Рис. 17-14. Температуры кипения некоторых гидридов

четырьмя другими атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Атомы водорода находятся на линиях, соединяющих атомы кислорода.



Сила притяжения между —OH и O должна удерживать вместе молекулы воды в кристаллической решетке льда вследствие образования нового типа связи. Такая связь называется водородной связью.

Энергия водородных связей. Водородную связь обычно изображают O—H...O, где сплошная линия соответствует обычной связи O—H в исходном соединении (например, в воде H—O—H или метиловом спирте CH_3—O—H). Точечная линия показывает другую связь, образованную водородом. Эта связь называется водородной связью. Эту связь часто обозначают точками, чтобы подчеркнуть, что она гораздо слабее обычной ковалентной связи. Температуры кипения, приведенные на рис. 17-14, показывают, что водородная связь должна быть гораздо более прочной, чем обычные вандерваальсовы силы. Из экспериментов известно, что в большинстве случаев при образовании водородных связей выделяется энергия в количестве от 3 до 10 *ккал/моль*:

$$\Delta H = \text{от } -3 \text{ до } -10 \text{ } ккал/моль \qquad (1)$$

Энергия этой связи по величине находится между вандерваальсовыми силами и ковалентными связями. Их значения приближенно находятся в следующем соотношении:

Вандерваальсовы силы	:	Водородные связи	:	Ковалентные связи
1		10		100

В каких случаях образуются водородные связи. Водородные связи образуются лишь между немногими атомами элементов периодической таблицы. Водород H обычно связывает два атома из группы, включающей кислород O, фтор F и азот N, и гораздо реже — два атома хлора Cl.

Водородная связь F—H...F заметно влияет на свойства фтористого водорода. Высокая температура кипения HF по сравнению с другими галогеноводородами — далеко не единственное свидетельство, подтверждающее, что в жидком состоянии не существует отдельных молекул HF — они образуют группировку молекул $(HF)_x$. Газообразный фтористый водород, помимо обычных молекул HF, содержит молекулы H_2F_2, H_3F_3 и т. д. вплоть до H_6F_6.

Такие сложные молекулы можно представить следующей формулой:

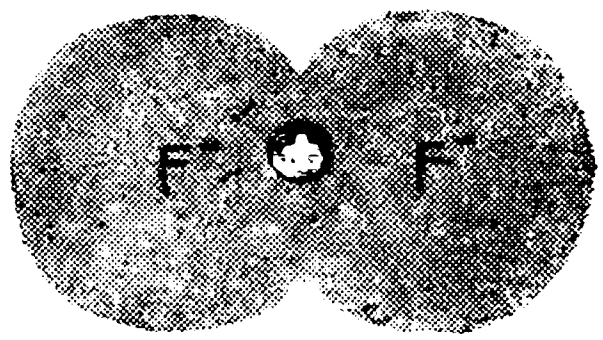
$$H-F\cdots H-F\cdots H-F\cdots H-F \qquad (2)$$

Наиболее ярким примером связи фтор — водород является связь в ионе HF_2^-. Эти ионы существуют в кислых растворах фторидов

$$H^+ (водн) + F^- (водн) \rightleftarrows HF (водн) \qquad (3)$$

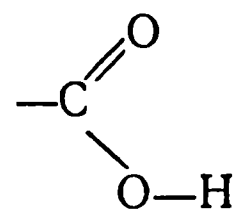
$$HF (водн) + F^- (водн) \rightleftarrows HF_2^- (водн) \qquad (4)$$

и в ионных кристаллических решетках таких солей, как KHF_2. Можно считать, что ион HF^-_2 состоит из двух отрицательно заряженных ионов фтора, соединенных протоном:



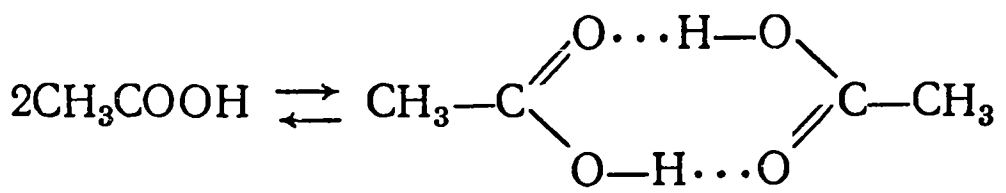
Однако такая водородная связь встречается относительно редко, так как в этом случае оба атома, связанные с водородом, должны отстоять от него на одинаковом расстоянии, что не всегда возможно.

Внутри- и межмолекулярные водородные связи. Одним из условий, определяющих возможность образования прочных водородных связей, является кислотный характер атома водорода. Так, водородная связь, образованная фтористым водородом,— одна из наиболее прочных связей. Уксусная кислота CH_3COOH — представитель важного класса соединений с кислотным атомом водорода. Все члены этого класса содержат в своих молекулах так называемую карбоксильную группу



(6)

Для соединения такого типа возникновение водородной связи может привести к объединению молекул в пары с образованием циклической структуры:



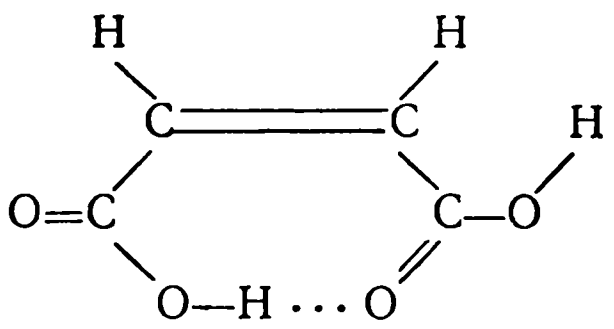
(7)

$$\Delta H = -14 \text{ ккал}$$

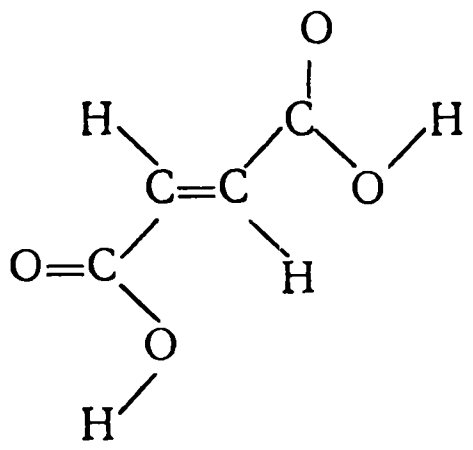
В случае энергетически выгодной геометрической структуры с двумя водородными связями для стабилизации образующейся молекулы (7) необходимо 14 *ккал*. Такая связь называется *межмолекулярной водородной связью*.

Водородные связи могут существовать также, когда группа O—H и другой связывающийся атом расположены близко друг от друга в *одной и той же молекуле*. При этом образуется цикл без изменения нормальных валентных углов. Такая связь называется *внутримолекулярной водородной связью*.

Примером внутримолекулярной водородной связи являются *цис*- и *транс*-формы кислоты HOOC—CH = CH — COOH. *транс*-Форма (фумаровая кислота) имеет более высокую температуру плавления, чем *цис*-форма (малеиновая кислота). Помимо общих причин, связанных с формой молекул (упомянутых раньше в этой главе), существует другая причина такого различия. Она заключается в возможности образования внутримолекулярной водородной связи между двумя группами —COOH малеиновой кислоты (но не фумаровой кислоты):



Малеиновая кислота (8)



Фумаровая кислота (9)

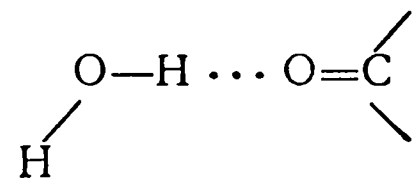
С другой стороны, в фумаровой кислоте все водородные связи образуются *между* молекулами (межмолекулярные связи), и в результате возникает более прочная кристаллическая структура.

Природа водородной связи. Мы видели, что в водородной связи атом водорода соединен с двумя другими атомами. Но правила возникновения связи предполагают, что у атома водорода, использующего только 1*s*-орбиту для образования связи, не могут возникнуть две ковалентные связи. Мы должны найти объяснение образования второй связи.

Простейшее объяснение образования водородной связи базируется на полярной природе связей F—H, O—H и N—H. В такой молекуле, как H_2O, электронная пара, образующая связь в группе O—H, смещена к

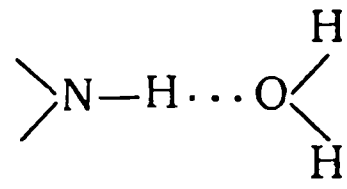
ядру кислорода и удалена от ядра водорода. Такой частично ионный характер связи O—H ведет к тому, что атом водорода приобретает некоторый положительный заряд, а это позволяет электронам другого атома приблизиться к протону, если даже протон уже связан. Образуется вторая, более слабая связь.

Значение водородной связи. Водородные связи играют важную роль в определении таких свойств, как растворимость, температура плавления и температура кипения, и влияют на форму и устойчивость кристаллической решетки. Они имеют чрезвычайно важное биологическое значение. Например, вода настолько широко распространена в живой материи, что она должна оказывать влияние на химическое поведение многих биологически активных молекул, большинство из которых может образовывать водородные связи. Вода может присоединяться с помощью водородных связей, либо предоставляя протон для связи, как в



(10)

либо принимая протон, как в



(11)

Кроме того, внутримолекулярные водородные связи — один из главных факторов в определении структуры таких биологически важных веществ, как белки, рассматриваемые в главе 24.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Представьте в виде таблицы температуры кипения LiF, Li и F_2, выразив температуру в градусах Цельсия.
2. Не глядя в книгу, проделайте следующее:
   а) Изобразите периодическую таблицу, указав периоды, но не вписывая символы элементов.
   б) Слева в каждом периоде укажите число элементов в данном периоде.
   в) Впишите символы тех элементов из первых 18 элементов, которые вы помните.
   г) Проведите две диагональные линии через таблицу, разделив ее на три области. Напишите в каждой области соответственно «металлы», «неметаллы», «ковалентные твердые вещества».
   д) Сравните вашу диаграмму с рис. 17-4.

3. Существует несколько модификаций серы, зависящих от температуры, а в некоторых случаях — от предыстории образца. Эти три модификации серы описаны ниже. *А* — модификация серы, существующая при комнатной температуре. Выше температуры плавления, равной 113° С, *А* превращается в форму *Б*. При нагревании выше 160° С *Б* превращается в форму *В*.

А	*Б*	*В*
Кристаллическое твердое вещество желтого цвета, без металлического блеска, т. пл. 113°С	Прозрачная жидкость соломенно-желтого цвета. Вязкость почти такая же, как у воды	Жидкость темного цвета
Растворяется в CS_2, в воде не растворяется	Электрический изолятор	Очень вязкая (сиропообразная)
Электрический изолятор		Электрический изолятор

Зная свойства этих модификаций серы, ответьте на вопрос, какая из следующих структур может быть приписана им:

а) Металлические кристаллы из атомов серы.
б) Сетчатое твердое вещество из атомов серы.
в) Ионное твердое вещество из ионов S^+ и S^-.
г) Молекулярные кристаллы из молекул S_8.
д) Жидкий металл, напоминающий ртуть.
е) Молекулярная жидкость из молекул S_8.
ж) Молекулярная жидкость из цепей S_n, где n — очень большое число.
з) Ионная жидкость из ионов S^+ и S^-.

4. Сопоставьте химические связи между атомами в металлах, в твердых веществах, построенных за счет вандерваальсовых сил, и в сетчатых твердых веществах по следующим факторам:
   а) Прочность связей.
   б) Ориентация связей в пространстве.
   в) Число орбит, используемых для образования связей.
5. Алюминий, кремний и сера расположены рядом в одном периоде периодической таблицы, но их электропроводность очень сильно различается. Алюминий — металл; кремний, имеющий гораздо меньшую электропроводность, называется полупроводником: электропроводность серы такая низкая, что серу называют изолятором. Объясните такие различия в свете заполнения валентных орбит.
6. Сера состоит из молекул S_8; каждая молекула имеет циклическую (коронообразную) структуру. Фосфор состоит из молекул P_4; каждая его молекула имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите на основании размера и формы молекул, какое вещество имеет более высокую температуру плавления — сера или фосфор.
7. Объясните электропроводность меди (металлической) и стекла (сетчатое твердое вещество) на основании заполнения валентных орбит и подвижности электронов.

8. Элементы углерод и кремий образуют окислы с одинаковыми эмпирическими формулами — CO_2 и SiO_2. Двуокись углерода возгоняется при —78,5° С, а двуокись кремния плавится около 1700° С и кипит при 2200° С. Принимая во внимание такую большую разницу, определите для каждого случая тип твердого вещества. Напишите электронную формулу или изобразите связи в CO_2 с помощью валентных орбит в соответствии с вашим ответом.
9. Как бы вы объяснили следующие свойства на основе структуры твердого вещества?
   а) Графит и алмаз состоят из атомов углерода. Оба они тугоплавки, но алмаз очень твердый, а графит — мягкое, маслянистое на ощупь вещество.
   б) Когда разбивают крупные кристаллы хлористого натрия, образуются осколки с гладкой поверхностью.
   в) Карбид кремния (карборунд)— очень тугоплавкое, твердое вещество, применяемое в качестве абразивного материала.
10. Вам дан образец белого твердого вещества. Опишите несколько простых опытов, с помощью которых можно определить, какая связь существует в этом образце: ковалентная, ионная или связь, образовавшаяся за счет вандерваальсовых сил.
11. Элементы A, D, E и J имеют порядковые номера 6, 9, 10 и 11. Напишите формулы веществ, которые образуются из указанных двух элементов:

    а) D и J
    б) A и D
    в) D и D
    г) E и E
    д) J и J

    Для каждого вещества предскажите силы, действующие между атомами в твердом состоянии.
12. Рассмотрите следующие вещества в твердом состоянии; натрий, германий, метан, неон, хлористый калий, воду. Какое из них соответствует указанным свойствам?
    а) Твердое вещество, существующее за счет вандерваальсовых сил; плавится при температуре гораздо ниже комнатной.
    б) Твердое вещество с высокой электропроводностью; плавится при температуре около 200° С.
    в) Тугоплавкое твердое вещество с сетчатой структурой, в котором атомы связаны ковалентными связями.
    г) Непроводящее твердое вещество, которое становится хорошим проводником в расплавленном состоянии.
    д) Вещество с типичными водородными связями.
13. Расположите следующие вещества, содержащие хлор, в порядке увеличения температур плавления: HCl, Cl_2, NaCl, CCl_4. Обоснуйте выбранный порядок.

14. Определите типы связей в каждом из следующих кристаллов:

а) Аргон	е) Al
б) Вода	ж) $CaCl_2$
в) Метан	з) $KClO_3$
г) Окись углерода	и) NaCl
д) Si	к) HCN

15. В трех склянках содержатся бесцветные жи́дкости. Этикетки от склянок отклеились. На них написано следующее:

Этикетка № 1	**Этикетка № 2**	**Этикетка № 3**
н-Бутиловый спирт $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ Мол. вес 74,12	*н*-Пентан $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ Мол. вес 72,15	Диэтиловый эфир $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ Мол. вес 74,12

Эти три жидкости обозначили *А*, *Б* и *В* и провели с ними ряд опытов с целью идентификации:

	Т. пл., °С	Т. кип., С	Плотность, *г/см*³	$\Delta H_{исп.}$, *ккал/г*	Растворимость в воде, *г*/100 *мл*
Жидкость *А*	—131,5	36,2	0,63	85	0,036
Жидкость *Б*	—116	34,6	0,71	89,3	7,5
Жидкость *В*	—89,2	117,7	0,81	141	7,9

Какой из жидкостей (*А*, *Б* и *В*) принадлежит этикетка № 1, какой — этикетка № 2 и какой — этикетка № 3? Объясните, на основании чего сделан ваш выбор.

16. Малеиновая и фумаровая кислоты представляют собой *цис*- и *транс*-изомеры вещества, содержащего две карбоксильные группы:

$$HOOC - CH = CH - COOH$$

Малеиновая кислота отщепляет первый протон легче, чем фумаровая кислота. Для второго протона наблюдается обратная картина. Объясните это на основании структурных свойств.

ГЛАВА

18

Химия соединений углерода

Едва ли синтез будет иметь промышленное значение; его биологическое значение проблематично, но попытаться получить его важно хотя бы потому, что мы не знаем, как решить эту задачу.

Роберт Робинсон, 1947 г.

Соединения углерода представляют одну из наиболее важных областей всей химии. С одной стороны, эти соединения интересуют нас потому, что они играют основную роль в химии живых организмов — и растений, и животных. С другой стороны, существует бесчисленное множество соединений углерода — красители, лекарства, моющие средства, пластики, душистые вещества, волокна, ткани, топлива, многие из которых особенно нужны. Такие соединения выпускаются в промышленных масштабах, и для этого ежегодно требуются миллионы тонн чистого сырья.

Где же мы берем огромные количества углерода и его соединений, необходимых для различных отраслей промышленности? Начнем наше изучение химии углерода с основных источников углерода и его соединений.

18-1. ИСТОЧНИКИ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

18-1.1. Уголь

Уголь — черный минерал растительного происхождения — образовался, как полагают, в результате скопления продуктов гниения растительных материалов в болотах много миллионов лет назад, когда в теплых и влажных климатических условиях растения росли очень быстро. Циклы гниения, нового роста и снова гниения приводили к последовательному образованию слоев растительных материалов. Так постепенно образовывались огромные залежи углей. Скопление этих материалов в верх-

них слоях осадочных горных пород препятствовало доступу воздуха в нижние слои, которые к тому же находились под огромным давлением. Со временем эти слои слеживались в твердые пласты, состоявшие в основном из углерода и содержавшие заметные количества кислорода, водорода, азота и немного серы.

Таким образом, уголь — это не чистый углерод. Самый твердый уголь — антрацит — может содержать от 85 до 95% углерода. Самое мягкое ископаемое — торф — еще не является углем; образование торфа — это одна из ранних стадий геологического процесса образования угля. Торф все еще содержит неизмененные остатки растений, и в нем имеется не более 50—60% углерода.

При нагревании угля до высокой температуры *в отсутствие воздуха* происходит разложение: летучие вещества (каменноугольный газ и каменноугольная смола) отгоняются и остается твердое вещество, называемое *коксом*. Кокс — ценное промышленное сырье, которое применяется главным образом при восстановлении железной руды (окиси железа) до железа. Кокс состоит в основном из углерода, который все еще содержит минеральные вещества, присутствовавшие в углях всех сортов. После сжигания угля или кокса эти вещества образуют золу.

Из тонны каменного угля получается около 30 *л* каменноугольной смолы. Каменноугольная смола — очень сложная смесь веществ; из нее удалось выделить более 200 различных соединений углерода. Если уголь представляет собой ценнейшее топливо — источник энергии, то многие вещества каменноугольного газа и каменноугольной смолы используются как важнейший источник промышленных химических материалов.

18-1.2. Нефть

Нефть — это сложная смесь, которая по внешнему виду может варьировать от светлой летучей жидкости до тяжелого смолообразного вещества. Нефть образовалась из органических веществ, которые претерпевали химические превращения в течение длительных геологических периодов. Нефть залегает в пористых горных породах. Она находится между твердыми породами, которые закрывают залежи, образуя так называемые нефтяные ловушки. При бурении в твердой породе скважин нефть поднимается наверх. Часто фонтаны нефти выбиваются на поверхность земли по естественным каналам, размытым подземными водами или газами.

18-1.3. Природный газ

Природный газ представляет собой смесь соединений углерода и водорода (углеводородов) с низким молекулярным весом, которая находится обычно в подземных «хранилищах» из песчаника или пористых горных пород. Газ выходит на поверхность земли при бурении таких пород.

18-1.4. Вещества растительного и животного происхождения

Растения и животные — очень эффективные «химические предприятия», синтезирующие большие количества соединений углерода, необходимых человеку. К таким соединениям относятся сахар, крахмал, растительные масла и воск, жиры, желатина, красители, лекарства и волокна.

Поскольку все эти источники соединений углерода берут свое начало в живой материи — в растениях или животных, химия углерода называется органической химией. *Соединения, содержащие углерод, называются* ***органическими соединениями.*** Этот термин относится ко всем соединениям углерода, кроме CO, CO_2 и небольшого числа ионных веществ (например, карбоната натрия Na_2CO_3 и цианистого натрия NaCN). Количество известных органических соединений настолько велико, что его даже трудно подсчитать. Число изученных соединений углерода во много раз превышает число изученных соединений других элементов, кроме водорода (водород входит в состав почти всех органических соединений). Известно уже более миллиона различных соединений углерода. Число *новых* органических соединений, синтезируемых за один год (около 100 000), *превышает общее число известных соединений, не содержащих* углерода!

18-2. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Почему возможно существование такого большого числа соединений, содержащих один и тот же элемент — углерод? Причиной этого является структура таких молукул. Мы увидим, что атомы углерода имеют чрезвычайно большую склонность к образованию ковалентных связей с другими атомами углерода, в результате чего образуются длинные цепи, разветвленные цепи и даже циклы. Каждому виду расположения атомов соответствуют молекулы со строго определенными свойствами. Для выяснения характерных свойств каждого данного вещества необходимо знать его структуру. Таким образом, определение структуры молекул соединений углерода представляет одну из главных проблем всей органической химии. Посмотрим, как это делается.

18-2.1. Состав и структура молекул органических соединений

Этан и этанол* — два широко известных соединения углерода. Этан — газ, который обычно содержится в количестве до 10% в природном газе, используемом в качестве топлива. Его полезные свойства почти целиком ограничиваются реакцией горения. Этанол — это жидкость, которую применяют во многих важных химических реакциях. Он имеет большое значение для производства различных химикалий и по хими-

* Этанол — другое общепринятое название этилового спирта.

ческим свойствам очень мало похож на этан. Однако на основании сходства названий — *этан* и *этанол* — можно сделать вывод, что эти соединения имеют отношение друг к другу. Это действительно так. Для того чтобы понять, что же общего они имеют и почему их химические свойства столь различны, мы должны определить структуру их молекул, выяснить, *какие атомы* входят в состав каждого вещества, *сколько атомов* имеется в молекуле и *как связаны между собой* эти атомы. Сведения о структуре молекул обычно получают в результате проведения многочисленных опытов. Проблема установления структуры молекул состоит из трех основных экспериментальных стадий: нужно определить *эмпирическую формулу*, затем *молекулярную формулу* и, наконец, *структурную формулу*. Сначала мы покажем на примере этана, какой смысл вкладывается в каждую из этих формул. В дальнейшем в разделе 18-2.2 мы рассмотрим, какие опыты помогают определить каждую из этих формул.

Эмпирическая формула. Эмпирическая формула показывает только *относительное число атомов* каждого элемента в молекуле. Например, рассмотрим этан. Анализ показывает, что этан — это соединение углерода и водорода, в котором на каждый атом углерода приходятся три атома водорода. Следовательно, его эмпирическая формула — CH_3.

Молекулярная формула. Молекулярная формула показывает *общее число атомов* каждого элемента в молекуле. Найдено, что молекулярный вес этана равен 30. На основании этого молекулярного веса и эмпирической формулы можно определить молекулярную формулу. CH_3 не может быть молекулярной формулой этана: эта группа атомов имеет молекулярный вес 15. В молекулярной формуле C_2H_6 на один атом углерода также приходится три атома водорода. Поскольку молекулярный вес соединения C_2H_6 равен 30, эта эмпирическая формула и указанный молекулярный вес правильны. Молекулярная формула этана — C_2H_6

УПРАЖНЕНИЕ 18-1

Напишите молекулярную формулу соединения, в состав которого входят углерод и водород (углеводорода). Этот углеводород содержит два атома углерода и имеет эмпирическую формулу CH_2. Определите его молекулярный вес.

Структурная формула. По структурной формуле можно определить, какие атомы связаны друг с другом в молекуле. В этане связаны два атома углерода и к каждому из них присоединены три атома водорода. На рис. 18-1 показано несколько способов изображения структурной формулы этана.

Все формулы на рис. 18-1 представляют одну и ту же структуру; выбор формулы зависит от особенностей структуры, которые хотят подчеркнуть. Первое и второе изображения подчеркивают трехмерную природу

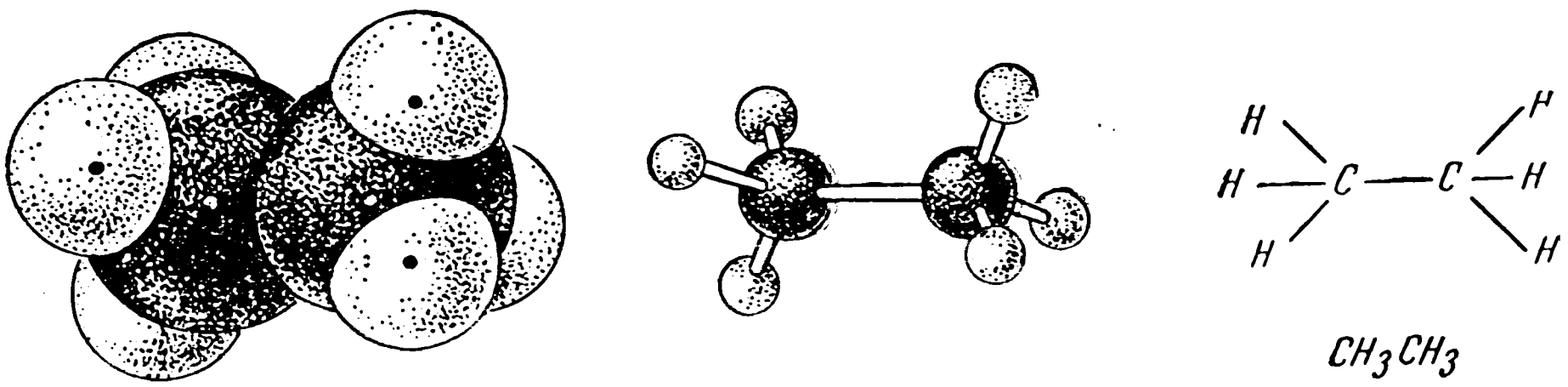


Рис. 18-1. Структурная формула этана C_2H_6.

молекулы этана, третье — наиболее простое изображение трехмерной молекулы и последняя формула просто показывает, что к каждому атому углерода присоединены три атома водорода. Вообще нетрудно решить, что структурная формула этана — CH_3CH_3. В соответствии с правилами образования химических связей, приведенными в главе 16, мы знаем, что углерод в соединениях всегда имеет четыре связи, возникающие за счет электронных пар, и что атом водорода образует только одну ковалентную связь. Нельзя представить ни одной структуры, кроме изображенной на рис. 18-1, в которой два атома углерода и шесть атомов водорода находились бы вместе и удовлетворяли бы всем правилам образования химических связей.

18-2.2. Экспериментальное определение структуры молекул

Мы видели, что определение структуры молекул состоит из трех стадий. Какие эксперименты нужно поставить на каждой стадии? Давайте мысленно проделаем эти опыты и определим структуру этанола.

Определение эмпирической формулы. Для того чтобы определить эмпирическую формулу соединения, прежде всего необходимо установить элементарный состав молекулы. Иногда для этого сжигают вещества в кислороде. Если соединение состоит только из углерода и водорода, то образуются лишь двуокись углерода и вода. Если в соединении имеется также некоторое количество азота, то при сожжении образуется свободный азот или один из окислов азота, который можно идентифицировать. По другому методу для определения элементарного состава вещество сплавляют с расплавленным металлическим натрием. Если соединение содержит азот, то при этом образуется цианистый натрий NaCN, если же в состав соединения входит сера, то образуется сульфид натрия Na_2S. Как только с помощью таких реакций установлено, какие элементы входят в состав вещества, сразу же можно определить относительное число атомов каждого элемента (т. е. эмпирическую формулу). Обычный метод определения эмпирической формулы можно иллюстрировать на примере этанола, содержащего только углерод, водород и кислород. Взвешенное количество чистого вещества полностью сжигают в кислороде; при этом образуются дву-

окись углерода (из углерода) и вода (из водорода). По весу двуокиси углерода определяется содержание углерода во взвешенном образце, а по весу воды — содержание водорода. Вес кислорода определяют по разности. Эмпирические формулы соединений, содержащих галогены, азот или серу, определяют аналогичным путем.

Предположим, что сожжено 46 *г* этанола. При этом образовались 88 *г* двуокиси углерода и 54 *г* воды. Определим относительное число молей двуокиси углерода и воды, образовавшихся при сожжении 46 *г* образца.

$$\text{Число молей } CO_2 = \frac{88\ г}{\text{Мол. вес } CO_2} = \frac{88\ г}{44\ г/моль} = 2{,}0 \text{ моля } CO_2$$

$$\text{Число молей } H_2O = \frac{54\ г}{\text{Мол. вес } H_2O} = \frac{54\ г}{18\ г/моль} = 3{,}0 \text{ моля } H_2O$$

На основании полученных данных можно сделать такие выводы:

Из 46 *г* этанола образуются 2 моля CO_2 и три моля H_2O

или

46 *г* этанола содержат 2 моля атомов углерода и 6 молей атомов водорода

или

46 *г* этанола содержат 24 *г* атомов углерода и 6 *г* атомов водорода

Таким образом, мы установили, что в 46 *г* исходного вещества содержится (24 + 6) = 30 *г* углерода и водорода. Остальное количество, равное (46 — 30) = 16 *г*, приходится на кислород. Это количество можно выразить в молях:

$$\frac{16\ г}{\text{Ат. вес кислорода}} = \frac{16\ г}{16\ г/моль} = 1{,}0 \text{ моль атомов кислорода}$$

В результате мы установили, что 46 *г* этанола содержат 2 моля атомов углерода, 6 молей атомов водорода и 1 моль атомов кислорода.

Поскольку относительное число атомов каждого элемента в соединении равно относительному числу молей этого элемента, мы можем сказать, что эмпирическая формула этанола $C_2H_6O_1$ или C_2H_6O.

Вычисления в нашем примере были очень простыми, так как мы взяли образец весом 46 *г*. На практике применяются образцы весом меньше 1 *г* и целое число молей никогда не получается. Типичные экспериментальные данные приведены в упражнении 18-2.

УПРАЖНЕНИЕ 18-2

Автомобильный антифриз часто содержит соединение, называемое этиленгликолем. Анализ чистого этиленгликоля показал, что он состоит толь-

ко из углерода, водорода и кислорода. Образец этиленгликоля весом 15,5 *мг* сожгли и получили следующие данные:

Вес сожженного образца = 15,5 *мг*
Вес образовавшейся CO_2 = 22,0 *мг*
Вес образовавшейся H_2O = 13,5 *мг*

Определите эмпирическую формулу этиленгликоля.

Определение молекулярной формулы. Как мы уже знаем, в молекуле этанола на два атома углерода приходятся шесть атомов водорода и один атом кислорода. Однако нам неизвестно, какова его молекулярная формула: C_2H_6O, $C_4H_{12}O_2$, $C_6H_{18}O_3$ или какая-то другая, кратная эмпирической формуле C_2H_6O.

Этот вопрос возвращает нас к проблеме определения молекулярного веса. Закон Авогадро дает нам доступный метод измерения молекулярного веса вещества, которое можно испарить. Этот метод основан на определении молекулярного веса по плотности пара. Для того чтобы этот метод можно было применять в случае жидкостей (например, этанола), нужна температура выше температуры кипения жидкости. Взвешенное количество вещества помещают в сосуд для газа, в котором поддерживается постоянная легко регулируемая температура. Например, температуру 100° С можно поддерживать, поместив вокруг сосуда паровой нагреватель. Когда вещество полностью испарится, измеряют его объем и давление (возможно также использование приборов, показанных на рис. 9-1). Таким методом можно определить вес единицы объема паров этанола при известных температуре и давлении. Затем этот вес сравнивают с весом такого же объема контрольного газа (обычно O_2) при тех же самых температуре и давлении.

Предположим, что определенный таким путем объем этанола при 100° С и 1 *атм* весит в 1,5 раза больше, чем тот же объем газообразного кислорода при 100° С и 1 *атм*. Поскольку равные объемы газа содержат при одинаковых температуре и давлении равное число молекул (по закону Авогадро), молекула неизвестного вещества должна весить в 1,5 раза больше, чем молекула O_2. Следовательно, молекулярный вес неизвестного газа равен 1,5· (мол. вес O_2) = 1,5 · 32 = 48 *г/моль*. Полученное значение достаточно точно, чтобы по нему можно было установить, что этанол имеет молекулярную формулу C_2H_6O (мол. вес 46,07 *г/моль*), а не $(C_2H_6O)_2$ (мол. вес 92,14 *г/моль*) или $(C_2H_6O)_3$ (мол. вес 138,21 *г/моль*) или какую-либо другую формулу, кратную эмпирической формуле.

Существуют два других общих метода определения молекулярного веса неизвестного вещества. Они особенно важны для малолетучих соединений, для которых неприменим метод измерения плотности пара. Эти методы основаны на измерении *повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания*. В разделе 5-2.1 мы уже упоминали, что водные растворы солей кипят при более высокой температуре, чем чистая вода. Повышение температуры кипения для данной концентрации вещества

(выраженной в молях на литр) почти не зависит от выбора растворяемого вещества. Следовательно, такое повышение можно легко объяснить на основе молярной концентрации. По весу образца, используемого для приготовления раствора, можно вычислить молекулярный вес.

Точно такое же явление обнаружено для температуры замерзания раствора, за исключением того, что температура замерзания раствора ниже, чем у чистого растворителя. Следовательно, мы имеем два метода определения молекулярного веса, применяемые для соединений с низким давлением пара и для легко разлагающихся соединений, для которых метод измерения плотности пара неприменим.

УПРАЖНЕНИЕ 18-3

Этиленгликоль, уже упоминавшийся в упражнении 18-2, имеет эмпирическую формулу CH_3O. (Какая формула получена вами?) Образец весом 0,49 *г* полностью испаряется при 200° С и давлении 1 *атм*. Измеренный при таких условиях объем равен 291 *мл*. Такой же объем газообразного кислорода при 200° С и 1 *атм* весит 0,240 *г*. Какая из формул соответствует этиленгликолю: CH_3O, $C_2H_6O_2$, $C_3H_9O_3$, $C_4H_{12}O_4$ или какая-либо другая формула, кратная CH_3O?

Определение структурной формулы. Этанол. Наиболее важное значение при идентификации неизвестного вещества имеет определение последовательности атомов, связанных в молекуле. Это может оказаться настолько же увлекательным, как детективный рассказ. Ключ к разгадке дают химические и физические свойства вещества. И только правильно собрав доказательства, химик может «опознать» молекулу.

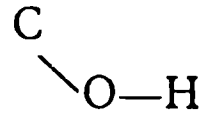
Итак, какова же структура этанола? Сначала мы должны изучить его эмпирическую формулу. Анализ показывает, что это C_2H_6O. Молекулярная формула определена путем измерения плотности пара. Найдено, что молекулярный вес этанола равен 46, т. е. эмпирическая формула соответствует молекулярной формуле — C_2H_6O. Остается только определить расположение и связь атомов. Мы начнем с того, что сразу исключим несколько структур, которые заведомо неверны. Этанол — это не просто этан, в котором атом кислорода каким-то образом присоединен к одному из атомов углерода — в этане все четыре связи каждого атома углерода насыщены, и поэтому никакая дополнительная связь образоваться не может. Мы говорим, что этан — *насыщенное** соединение. Атом кислорода не может также присоединиться ни к одному из атомов водорода, так как в этане их способность к образованию связи полностью использована.

---

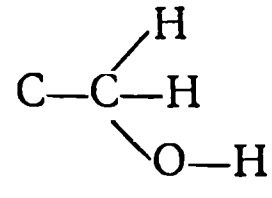
* Слово «насыщенный» показывает, что химики, как, впрочем, и другие люди, одно и то же слово употребляют иногда для обозначения совершенно различных понятий. На стр. 108 это слово применялось для описания раствора с равновесной концентрацией растворенного вещества. Здесь же, в применении к органическим соединениям, оно означает, что все связи углерода — простые связи и что они соединяют атом углерода с атомами или с другими атомами углерода.

Прежде чем пытаться определить структурную формулу этанола, присоединяя атом кислорода к этану, посмотрим лучше, как можно построить молекулу с центральным атомом кислорода, окруженным двумя атомами углерода и шестью атомами водорода. Нам известно, что атом кислорода обычно двухвалентен и что он может (как и в воде) образовывать связь с водородом. Поэтому предположим, что в молекуле этанола между атомами кислорода и водорода существует такая связь: O—H.

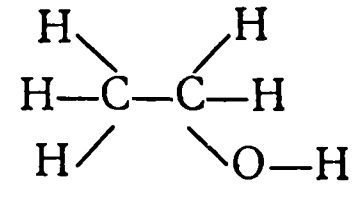
Другая возможная для кислорода связь должна соединять его с углеродом, так как, если он будет связан с другим атомом водорода, получится молекула обычной воды. Поэтому мы пишем:



Атом углерода должен образовать еще три связи, поскольку он четырехвалентен. Если все три связи будут образованы с атомами водорода, то получится молекула CH_3OH, а два атома водорода и один атом углерода останутся неиспользованными. Следовательно, одна из связей, которые может образовать атом углерода, должна соединять его со вторым атомом углерода, а две другие связи могут быть образованы с атомами водорода:

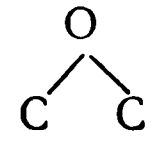


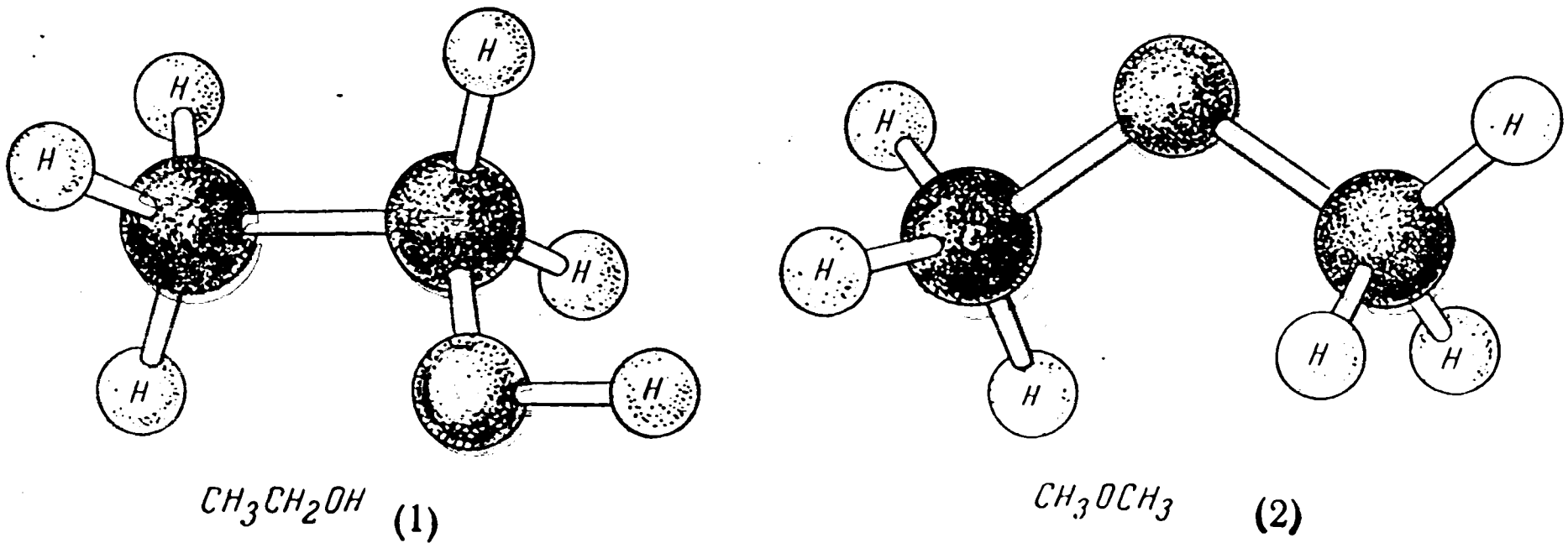
Полученную структуру можно легко завершить, добавив к последнему атому углерода три остальных атома водорода. В результате получается формула



Теперь в этой формуле использованы все шесть атомов водорода, два атома углерода и один атом кислорода, как того требует молекулярная формула этанола. При этом выполнены все правила образования химических связей, поэтому написанную структурную формулу можно принять за *возможную* формулу для этанола.

Кроме того, мы должны решить, является ли эта структура единственно возможной для молекулы с молекулярной формулой C_2H_6O. Очевидно, что возможна еще одна структура. Атом кислорода вместо одной связи с водородом и другой с углеродом может образовать по одной связи с двумя атомами углерода:



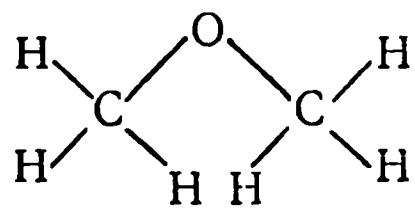


CH_3CH_2OH (1)

CH_3OCH_3 (2)

Рис. 18-2. Структурные формулы изомеров C_2H_6O.

В нашем распоряжении находится еще шесть атомов водорода, которые могут образовать по три связи с каждым атомом углерода. Поэтому полная структура запишется так:



Убедитесь сами, что в этой структуре правила образования химических связей не нарушены и что она соответствует эмпирической и молекулярной формулам этанола.

Итак, мы имеем две возможные структурные формулы молекулы этанола. В каждой из них атом кислорода непосредственно связан с одним или двумя атомами углерода. Две возможные структуры изображены на рис. 18-2. *Соединения, имеющие одинаковые молекулярные формулы, но разные структурные формулы, называются* ***структурными изомерами.***

О существовании соединений (1) и (2) было известно задолго до того, как удалось установить их структурные формулы. Существование этих изомеров сбивало с толку химиков в течение нескольких десятилетий. Теперь-то мы признали решающую роль изучения структурных формул (так же как и молекулярных) для идентификации изомеров.

Нам остается решить, какая формула — (1) или (2) — соответствует этанолу. Как же это сделать? Сначала посмотрим, какие предварительные сведения мы можем получить на основании структурных формул.

В структуре (2) все шесть атомов водорода равноценны, так как каждый из них связан с одним из атомов углерода, между которыми находится один атом кислорода. В структуре (1) один из атомов водорода совершенно отличается от остальных — он связан с кислородом, а не с углеродом. Из остальных пяти атомов водорода два занимают одинаковое положение

— у атома углерода, связанного с атомом кислорода, а другие три находятся у второго атома углерода. Поэтому вещества со структурами (1) и (2) должны иметь совершенно различные химические свойства. Какие же свойства характеризуют этанол?

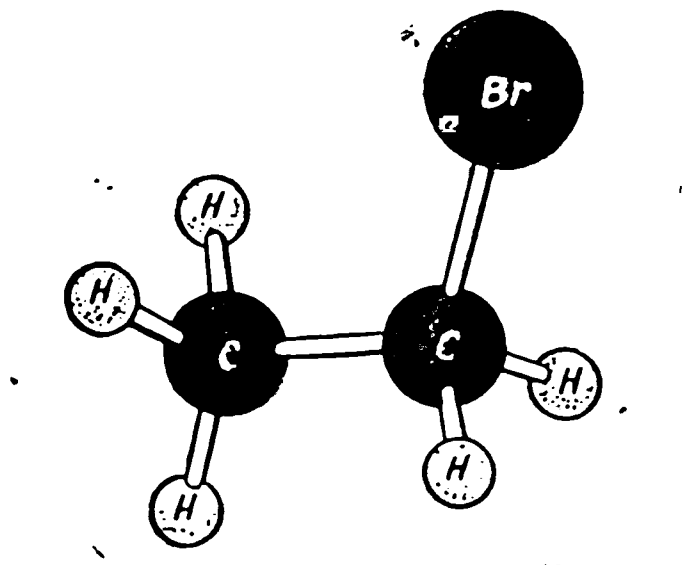
Мы должны описать несколько опытов, доказывающих структуру этанола. Одни из них основаны на химическом поведении этанола, другие — на определении характерных физических свойств. Сначала рассмотрим химические реакции.

Чистый металлический натрий энергично реагирует с этанолом, при этом образуются газообразный водород и ионное соединение этилат натрия с эмпирической формулой C_2H_5ONa. Реакция совершенно аналогична реакции металлического натрия с водой, в результате которой образуются газообразный водород и ионное соединение — едкий натр NaOH. Это наводит на мысль, что структуры этанола и воды имеют некоторое сходство. В молекуле воды два атома водорода связаны с атомом кислорода, и в структуре (1) для этанола один из атомов водорода связан с атомом кислорода. На основании химических свойств этанолу можно приписать структуру (1).

Это можно доказать количественно, если провести реакцию с избытком металлического натрия и точно взвешенным количеством этанола, а потом измерить объем выделившегося газообразного водорода. Таким путем найдено, что из 46 *г* (1 моля) этанола выделяется ½ моля водорода. По этим данным можно записать уравнение реакции металлического натрия с этанолом:

$$Na(тв) + C_2H_6O(ж) \longrightarrow {}^1/_2H_2(г) + C_2H_5ONa\ (тв) \qquad (1)$$

Это уравнение показывает, что из 1 моля эталона выделяется ½ моля водорода. Поэтому 1 моль этанола должен содержать 1 моль атомов водорода, способных реагировать с натрием. Очевидно, в каждой молекуле этанола из шести имеющихся атомов водорода с натрием способен реагировать только один атом. Теперь представим структуры (1) и (2) в свете полученных данных. В структуре (2) все шесть атомов водорода совершенно равноценны в структурном отношении, в то время как в структуре (1) один атом водорода отличается от остальных — он связан с атомом кислорода. Следовательно, структура (1) согласуется с экспериментальными фактами, что в молекуле этанола только один атом водорода может реагировать с натрием. Таким образом, структура (2) отпадает. Можно привести еще некоторые доказательства того, что структура (1) (CH_3CH_2OH) представляет собой формулу вещества, называемого этанолом. Известно, что соединения, состоящие только из углерода и водорода (например, этан C_2H_6), вообще не реагируют с металлическим натрием. В этом соединении все атомы водорода связаны с атомами углерода (см. рис. 18-1). На этом основании можно сделать вывод, что атомы водорода, связанные с атомами углерода, с металлическим натрием не реагируют. В структуре (2) (CH_3OCH_3) все атомы водорода связаны с углеродом, поэтому нельзя ожидать, что соединение с такой



CH_3CH_2Br (3)

Рис. 18-3. Структурная формула бромистого этила (бромэтана) C_2H_5Br.

структурой будет реагировать с натрием. Действительно, вещество со структурой (2) с натрием не реагирует. Этанол же реагирует с натрием, поэтому структура (2) для него не подходит.

Рассмотрим другие реакции этанола. При нагревании этанола с водным раствором HBr образуется летучее соединение. Это соединение очень плохо растворяется в воде и содержит бром; его молекулярная формула, найденная с помощью анализа и определения молекулярного веса,— C_2H_5Br (бромистый этил или бромэтан). В соответствии с правилами образования химических связей для этого соединения можно представить лишь единственную структуру. Этот результат подтверждается также тем, что при любых реакциях образуется лишь один изомер C_2H_5Br.

Теперь легко сообразить, как протекает эта реакция, дающая ключ к выявлению структуры этанола C_2H_6O. Из структуры (1) в результате разрыва углерод-кислородной связи должна получиться структура (3) (рис. 18-3).

Убедитесь в этом сами, записав уравнение реакции; используйте для этого структурные формулы (1) и (3). Из структуры (2) бромэтан можно получить лишь в результате сложных перегруппировок всей молекулы: нужно разорвать две углерод-кислородные связи и одну углерод-водородную связь. Опыты показывают, что такие сложные перегруппировки атомов в молекуле происходят с трудом. Поэтому реакция между этанолом и бромистым водородом HBr с образованием бромэтана подтверждает, что этанол имеет структуру (1).

Все это находится в хорошем соответствии с химическими свойствами этанола. Температура кипения его также согласуется со структурой (1). Этанол — жидкость с температурой кипения 78° С; температура кипения этана равна —172° С, а температура кипения воды 100° С. Ясно, что этанол больше похож на воду, чем на этан. Опять-таки это лучше объясняется на основе структуры (1). В структуре (1) так же, как и в воде H_2O, атом кислорода связан с атомом водорода. Высокая температура кипения

воды объясняется необычно сильным притяжением группы O—H окружающими молекулами воды. Такое взаимодействие называется водородной связью (см. раздел 17-2.6). Если в этаноле имеется группа O—H [как в структуре (1)], то она тоже должна испытывать необычно сильное притяжение соседних молекул этанола. Таким образом, структура (1) объясняет высокую температуру кипения этанола.

Образование водородных связей должно вызывать сильное притяжение между молекулами воды и соединением со структурой (1). Если это так, то этанол должен очень хорошо растворяться в воде. Опыты подтверждают, что этанол и вода смешиваются в любых соотношениях. Следовательно, это указывает на правильность нашего выбора структуры (1).

Следует отметить, что при определении структурной формулы любого вещества используются различные типы доказательств. В нашем случае можно привести и другие доказательства в пользу структуры (1) для этанола — инфракрасный спектр жидкости и результаты рентгенографического исследования твердого этанола. Один факт еще не доказывает структуры, но многие факты, собранные вместе, без сомнения подтверждают, что этанол действительно имеет структуру (1). Опыты показывают также, что свойства этого соединения с формулой C_2H_6O согласуются со структурой (2). Это соединение называется *диметиловым эфиром.*

УПРАЖНЕНИЕ 18-4

Этиленгликоль имеет эмпирическую формулу CH_3O и молекулярную формулу $C_2H_6O_2$. На основании обычных правил образования химических связей (углерод четырехвалентен; кислород двухвалентен; водород одновалентен) напишите несколько структурных формул, возможных для этого соединения.

УПРАЖНЕНИЕ 18-5

Определите, какая из структур в упражнении 18-4 больше других соответствует следующим свойствам чистого этиленгликоля:

а) Вязкая сиропообразная жидкость, кипящая при 197° C.

б) Жидкость смешивается с водой, т. е. растворяется, образуя растворы любой концентрации.

в) Жидкость смешивается с этанолом.

г) Жидкость реагирует с металлическим натрием, выделяя водород.

д) 6,2 *г* образца этиленгликоля реагируют с избытком натрия, выделяя 2,4 *л* газообразного водорода при 25° C и давлении 1 *атм.*

18-2.3. Этильная группа

Все химические и физические свойства этанола объясняются поведением ОН-группы в структуре (1) CH_3CH_2OH. Это справедливо для большинства реакций этанола — реакции связаны с ОН-группой, называемой *гидроксильной* группой, а остаток молекулы C_2H_5 — в процессе реакции не изменяется. Такое поведение молекулы этанола в химических реакциях наводит на мысль, что она состоит из двух частей: группы C_2H_5 —, *которая не изменяется в ходе реакции*, и ОН-группы, *которая может изменяться*. Такое представление о целостности углеводородной части молекулы является важнейшим в органической химии. Все внимание сосредоточивается на *изменяющихся* группах, называемых *функциональными группами*. Если химическое поведение данной функциональной группы известно для одного соединения, то можно предположить, что эта группа будет вести себя так же и в любом другом соединении. Таким образом, соединения с *функциональной гидроксильной группой образуют класс, называемый* ***спиртами.*** Остаток молекулы — углеродный скелет — в данный момент имеет для нас относительно небольшое значение и остается неизменным во всех реакциях с участием функциональной группы.

Раньше мы уже упоминали, что при реакции этанола с бромистым водородом образуется бромистый этил. Подобная обработка этанола хлористым водородом или иодистым водородом приводит к соответствующим этилгалогенидам:

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O \quad (2)$$

$$CH_3CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O \quad (3)$$

$$CH_3CH_2OH + HI \longrightarrow CH_3CH_2I + H_2O \quad (4)$$

Мы говорим, что гидроксильная группа *замещается*, а атом галогена является заместителем.

Как мы убедились, во всех этих реакциях группа CH_3CH_2 — остается неизмененной. Эта группа будет фигурировать и дальше в наших рассуждениях — иногда она соединяется с кислородом (как в молекулах этанола и этилата натрия), иногда с другими атомами (как в этилгалогенидах). Вспомните, что еще раньше мы познакомились с этаном C_2H_6. Взглянув на структурную формулу этана, вы убедитесь, что это все та же группа CH_3CH_2 —, связанная с атомом водорода:



Эта группа CH_3CH_2 — (которую также записывают C_2H_5 —) называется *этильной группой.*

Поскольку бромистый этил, этанол (этиловый спирт) и другие соединения могут быть получены замещением в этане одного атома водорода — Br, —OH и т. д., мы говорим, что они являются производными этана и что этан — исходный углеводород для ряда родственных соединений.

Название этильная группа (этил) образовано от названия исходного углеводорода этана. Точно так же название метильной группы (метил CH_3—) происходит от метана CH_4, название пропильной группы (пропил CH_3——CH_2—CH_2—) — от пропана $CH_3CH_2CH_3$ и т. д.

Важно отметить, что эти группы не являются веществами, которые можно выделить и хранить. Они являются просто частями молекул, не изменяющимися во время реакции по составу и строению. Мы считаем, что такой способ классификации органических групп очень полезен и удобен, но при этом нужно постоянно помнить, что во всех описанных реакциях этильная группа не образуется как определенное вещество. В табл. 18-I приведено несколько примеров наименования групп (стр. 504).

18-3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

18-3.1. Этил- и метилбромиды

Эти соединения брома можно использовать для иллюстрации некоторых органических реакций. Бромистый этил (этилбромид) — не особенно активное соединение, но он может реагировать с такими основаниями, как NaOH и NH_3. Если смешать бромистый этил и водный раствор едкого натра и смесь нагреть в течение 1 *час*, то мы обнаружим, что при этом образуются этанол и бромистый натрий:

$$C_2H_5Br + OH^- \text{ (водн)} \longrightarrow C_2H_5OH + Br^- \text{ (водн)} \qquad (5)$$

Эта реакция может показаться подобной реакции между водными растворами HBr и NaOH; однако здесь надо отметить два важнейших различия. Реакция с бромистым этилом протекает очень медленно (примерно в течение 1 *час*). Это реакция между ковалентной молекулой (C_2H_5Br) и ионом (OH^-). Наоборот, реакция HBr с NaOH в воде протекает в течение долей секунды, причем между собой реагируют только ионы:

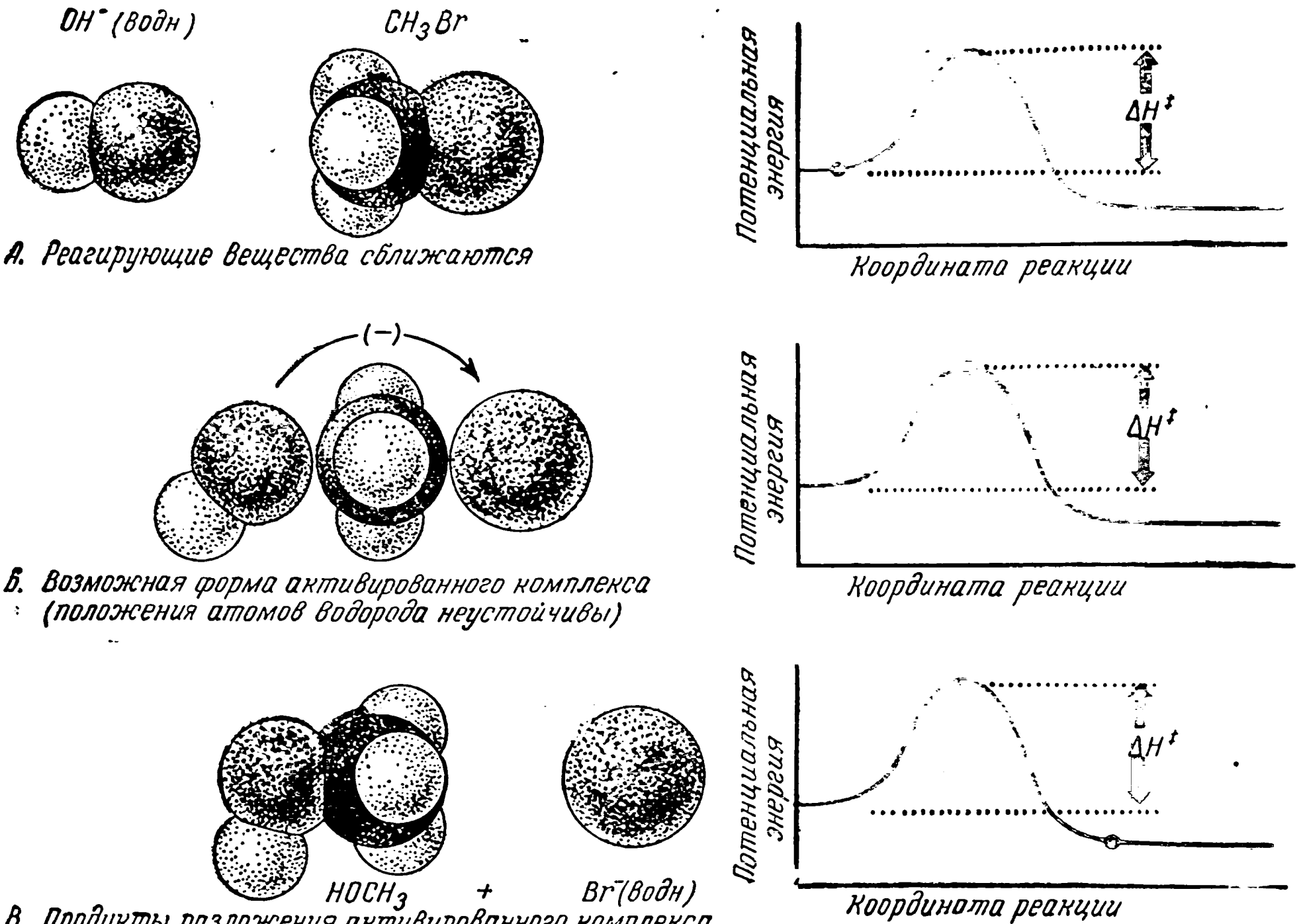
$$H^+ \text{ (водн)} + OH^- \text{ (водн)} \longrightarrow H_2O \qquad (6)$$

Представим течение реакции (5) с помощью модели. Мы будем использовать бромистый *метил* (для упрощения записи), так как реакция с бромистым этилом протекает аналогично.

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^- \qquad (7)$$

Прежде всего рассмотрим некоторые экспериментальные данные.

1. Бромистый метил — соединение преимущественно с ковалентными



А. Реагирующие вещества сближаются

Б. Возможная форма активированного комплекса (положения атомов водорода неустойчивы)

В. Продукты разложения активированного комплекса (новые положения атомов водорода устойчивы)

Рис. 18-4. Механизмы и диаграммы потенциальной энергии реакции $CH_3Br + OH^-$ *(водн)* $\rightarrow$ $CH_3OH + Br^-$*(водн).*

связями. Водный раствор его не проводит электрического тока, и следовательно, он не образует в водном растворе ионов (например, CH_3^+ и Br^-).

2. Для завершения реакции требуется измеримое время.

3. Из экспериментальных данных следует, что скорость реакции возрастает с увеличением концентрации ионов OH^- и повышением температуры.

Эти сведения заставляют нас вспомнить главу 8, в которой мы рассматривали факторы, определяющие скорость химической реакции. Конечно, все это применимо и к данному случаю. Мы можем получить качественные сведения о механизме реакции, применив теорию столкновений. Для количественного изучения влияния температуры и концентрации мы должны построить диаграмму потенциальной энергии, подобную приведенной на рис. 8-6 (стр. 198).

На рис. 18-4 показан механизм реакции в понимании химика. Здесь изображены: *А* — приближение гидроксильного иона, *Б* — перегруппировка атомов, соответствующая образованию активированного комплек-

са, *B* — продукты реакции. В активированном комплексе начинает образовываться связь O—C, а связь C—Br ослабевает. Кривые потенциальной энергии приведены рядом с моделью молекулы. Малая скорость реакции указывает на то, что необходима энергия активации. Одной из причин необходимости затраты энергии активации является то, что в активированном комплексе валентные углы между связями искажены и конфигурация молекулы отличается от наиболее благоприятной (устойчивой) конфигурации.

18-3.2. Окисление органических соединений

Огромное большинство примерно из миллиона известных органических соединений также содержит водород и кислород. Можно привести несколько важнейших типов кислородсодержащих органических соединений и расположить их по мере увеличения степени окисления. Например, соединение метанол (метиловый спирт) CH_3OH примыкает к метану, что следует из структурной формулы (рис. 18-5). Метанол можно представить как первую стадию полного окисления метана до двуокиси углерода и воды.

Альдегиды. Метанол (и другие спирты) реагируют с обычными неорганическими окислителями, например бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$. При реакции кислого водного раствора бихромата калия с метанолом раствор изменяет цвет от светло-оранжевого до грязно-зеленого вследствие образования иона Cr^{3+}, окрашенного в зеленый цвет. У раствора появляется характерный запах, по которому легко идентифицировать присутствие формальдегида CH_2O. Этой формуле соответствует структура, приведенная на рис. 18-6. Следует отметить, что между углеродом и кислородом существует двойная связь (см. раздел 16-5) и что все атомы расположены в одной плоскости.

Суммарная реакция образования формальдегида следующая:

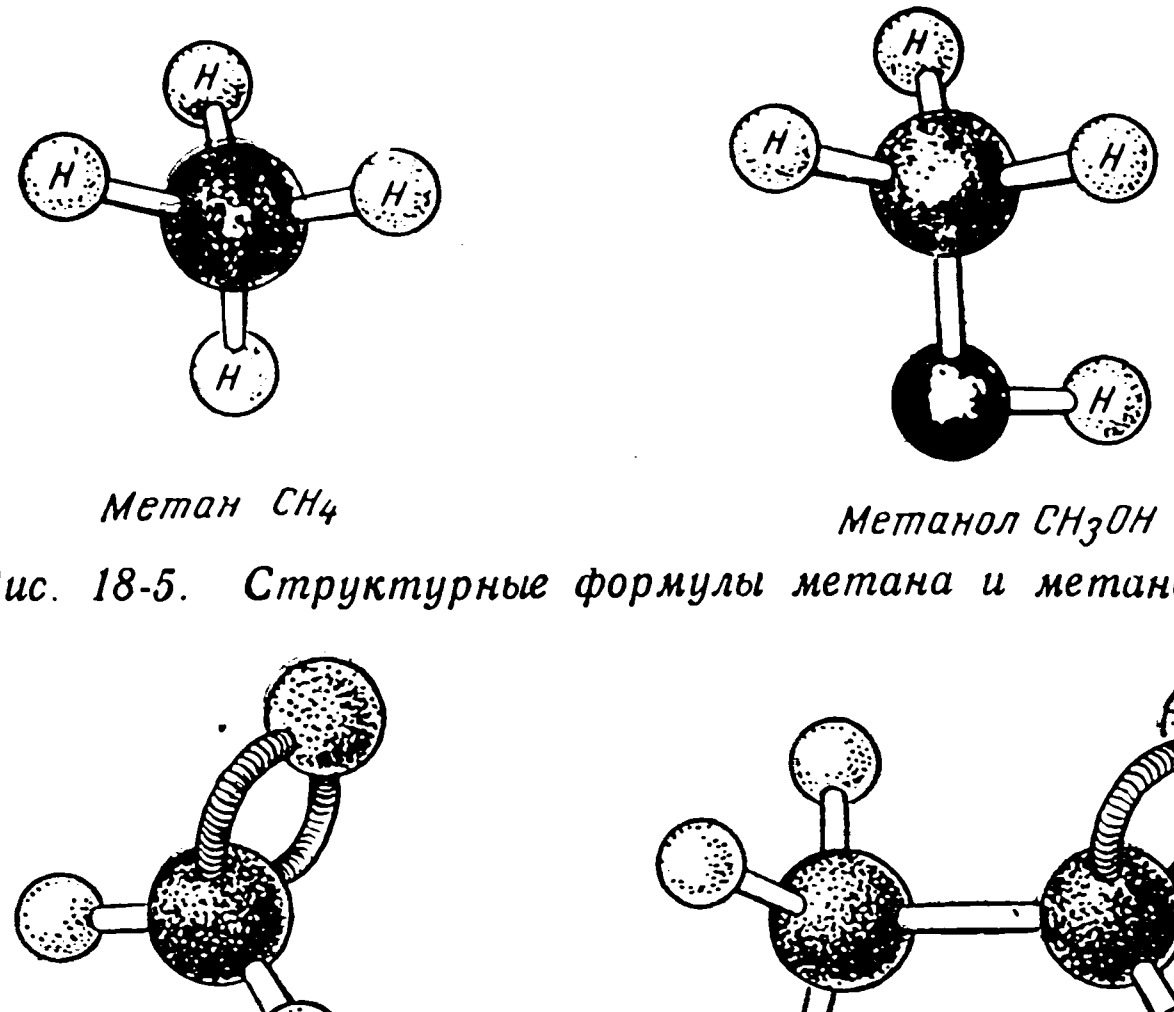
$$3CH_3OH + Cr_2O_7^{2-}\ (\text{водн}) + 8H^+\ (\text{водн}) \longrightarrow 3CH_2O + 2Cr^{3+}\ (\text{водн}) + 7H_2O \qquad (8)$$

Бихромат-ион в левой части уравнения восстанавливается в ионы хрома Cr^{3+} в правой части, так что в ходе реакции должно происходить окисление метанола в формальдегид. Для того чтобы яснее показать, что метанол окисляется, уравняем эту реакцию методом составления уравнений окисления — восстановления. С такими реакциями (в частности, для бихромат-иона) мы уже познакомились (задача 20, б в главе 12):

$$Cr_2O_7^{2-}\ (\text{водн}) + 14H^+\ (\text{водн}) + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+}\ (\text{водн}) + 7H_2O \qquad (9)$$

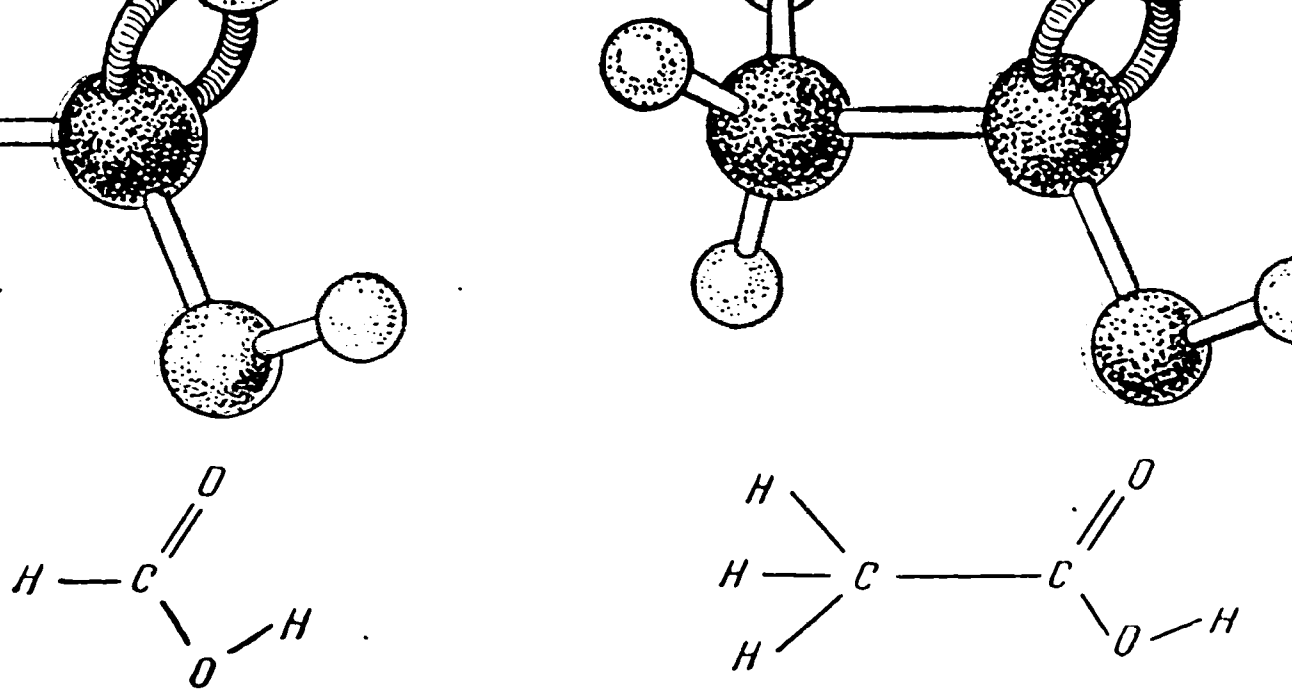
Для того чтобы уравнять реакцию окисления метанола в формальдегид, запишем сначала, что

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O \qquad (10a)$$



Метан CH_4 Метанол CH_3OH

Рис. 18-5. Структурные формулы метана и метанола.



Формальдегид HCHO Ацетальдегид CH_3CHO

Рис. 18-6. Структурные формулы формальдегида и ацетальдегида.

Муравьиная кислота HCOOH Уксусная кислота CH_3COOH

Рис. 18-7. Структурные формулы муравьиной и уксусной кислот.

Это не означает, что атомы водорода теряются в реакции, как можно было бы предположить по недостатку двух атомов водорода в правой части. Это несоответствие устраняется добавлением двух ионов водорода:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + 2H^+ \text{(водн)} \qquad (10б)$$

Теперь остаются неуравненными заряды. Добавление двух электронов в правую часть уравнения завершит процесс уравнивания, и реакция будет выглядеть так:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + 2H^+ \text{(водн)} + 2e \qquad (10в)$$

Это уравнение показывает, что молекула метанола теряет в реакции электроны, т. е. окисляется. Формальдегид — второй представитель в ряду окисления метана.

Точно так же этанол можно окислить бихромат-ионом в соединение, называемое ацетальдегидом, CH_3CHO. Молекулярная структура ацетальдегида, подобная структуре формальдегида, также приведена на рис. 18-6. Ацетальдегид образуется из формальдегида в результате замены одного атома водорода CH_3-группой.

Полное уравнение реакции, приводящей к образованию ацетальдегида из этанола, можно записать так

$$3CH_3CH_2OH + Cr_2O_7^{2-}\text{(водн)} + 8H^+\text{(водн)} \longrightarrow 3CH_3CHO + 2Cr^{3+}\text{(водн)} + 7H_2O \qquad (11)$$

Карбоновые кислоты. При реакции метанола с кислым водным раствором перманганата калия образуется другой продукт окисления. Это соединение, имеющее формулу HCOOH, называют муравьиной кислотой. Структурная формула муравьиной кислоты приведена на рис. 18-7. Структура муравьиной кислоты также непосредственно связана со структурой формальдегида. Если в формальдегиде один атом водорода заменить OH-группой, то в результате образуется молекула муравьиной кислоты. Уравнение реакции окисления формальдегида следующее:

$$5CH_3OH + 4MnO_4^- \text{(водн)} + 12H^+\text{(водн)} \longrightarrow 5HCOOH + 4Mn^{2+}\text{(водн)} + 11H_2O \qquad (12)$$

Для этой реакции так же, как и в предыдущем случае, можно составить уравнение окисления — восстановления:

$$CH_3OH \longrightarrow HCOOH \qquad (13а)$$

Химическое уравнение:

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow HCOOH + 4H^+ \text{(водн)} \qquad (13б)$$

Полное уравнение:

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow HCOOH + 4H^+ \text{(водн)} + 4e \qquad (13в)$$

По этому полному уравнению видно, что метанол, превращаясь в муравьиную кислоту, теряет четыре электрона. Так как при окислении метанола в формальдегид теряются два электрона, очевидно, что степень окисления муравьиной кислоты выше, чем у формальдегида и метанола.

УПРАЖНЕНИЕ 18-6

Составьте уравнение окисления — восстановления, в результате которого формальдегид HCHO превращается в муравьиную кислоту HCOOH.

Так же как метанол можно окислить в муравьиную кислоту [реакция (12)], этанол окисляется в соответствующую кислоту, называемую уксусной кислотой. Молекулярная структура уксусной кислоты приведена на рис. 18-7. *Группа атомов — COOH называется* ***карбоксильной группой****, а кислоты, содержащие эту группу, —* ***карбоновыми кислотами.***

Уравнение реакции получения уксусной кислоты из этанола имеет следующий вид:

$$5CH_3CH_2OH + 4MnO_4^- \text{ (водн)} + 12H^+ \text{ (водн)} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5CH_3COOH + 4Mn^{2+} \text{ (водн)} + 11H_2O \qquad (14)$$

Уксусная кислота образуется также при окислении ацетальдегида CH_3CHO:

$$5CH_3CHO + 2MnO_4^- \text{ (водн)} + 6H^+\text{(водн)} \longrightarrow 5CH_3COOH + 2Mn^{2+}\text{(водн)} + 3H_2O \qquad (15)$$

Окисление уксусной кислоты протекает лишь с трудом. Она не реагирует в растворах ни с $K_2Cr_2O_7$, ни с $KMnO_4$. И только в жестких условиях, например при сожжении, уксусная кислота полностью окисляется в двуокись углерода и воду. Муравьиная кислота тоже окисляется при сожжении в кислороде до двуокиси углерода и воды.

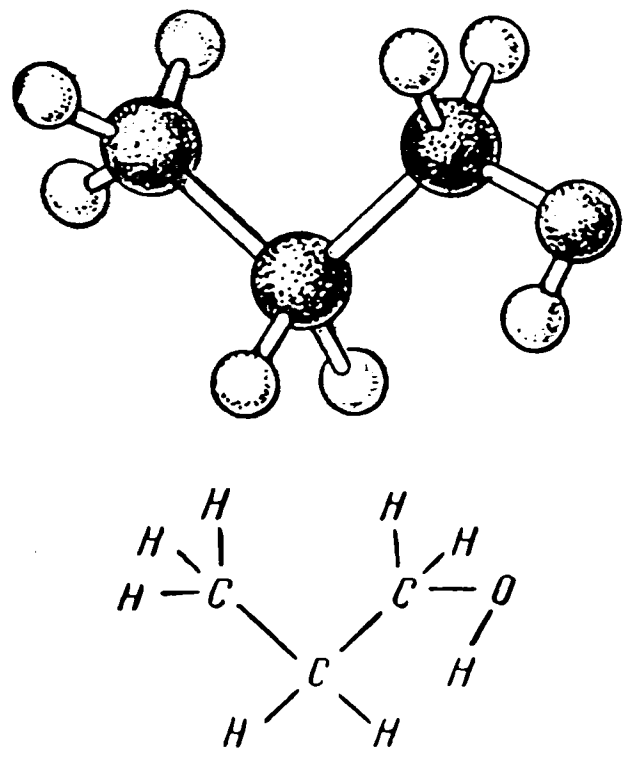
УПРАЖНЕНИЕ 18-7

Соединение со структурной формулой $CH_3CH_2CH_2OH$ называется пропанолом. Путем осторожного окисления из него можно получить пропионовый альдегид. В жестких условиях окисления образуется пропионовая кислота. Напишите их структурные формулы, подобные изображенным на рис. 18-6 и 18-7.

УПРАЖНЕНИЕ 18-8

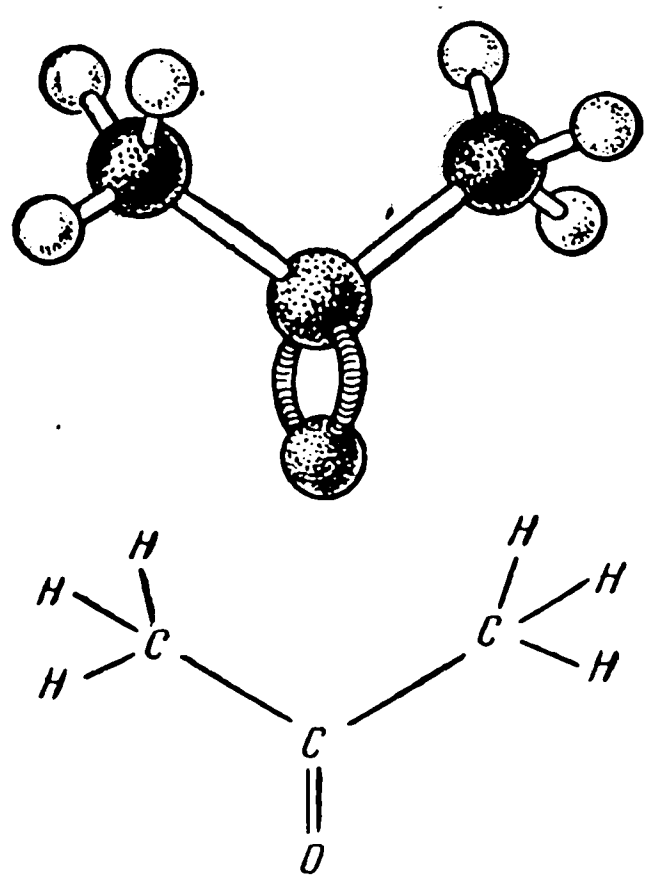
Напишите реакцию окисления — восстановления, в результате которой этанол окисляется в уксусную кислоту. Сравните число электронов, участвующих в окислении этанола, с числом электронов в случае окисления метанола в муравьиную кислоту. Сколько электронов будет участвовать в окислении пропанола в пропионовую кислоту?

Кетоны. Правила образования химических связей допускают существование двух возможных структурных формул для спирта с тремя атомами углерода — $CH_3CH_2CH_2OH$ и $CH_3CHOHCH_3$. В первом из этих изомеров (рассмотренном в упражнениях 18-7 и 18-8) гидроксильная группа присоединена к концевому атому углерода. Во втором изомере OH-груп-



Пропанол-1 $CH_3CH_2CH_2OH$ Пропанол-2 $CH_3CHOHCH_3$

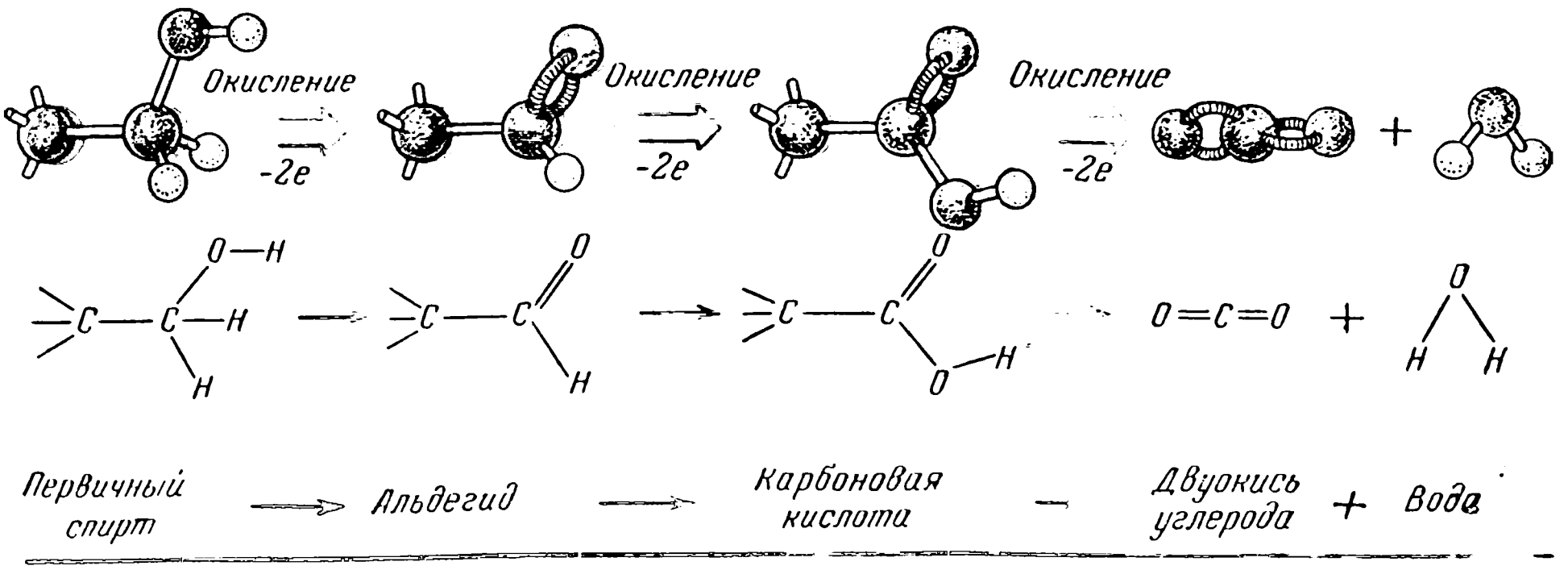
Рис. 18-8. Структурные формулы пропанола-1 и пропанола-2.



Ацетон CH_3COCH_3

Рис. 18-9. Структурная формула простейшего кетона ацетона.

па находится у второго атома углерода. Оба изомера называются пропанолами, так как они оба получаются из пропана $CH_3CH_2CH_3$. Эти изомеры отличаются тем, что функциональная группа присоединена к различным атомам углерода. Так, $CH_3CH_2CH_2OH$ называют пропанол-1, так как OH-группа находится у первого (концевого) атома углерода в цепи. Другой спирт, $CH_3CHOHCH_3$, называют пропанол-2, так как OH-группа находится у второго атома углерода. Структурные формулы этих двух изомеров приведены на рис. 18-8.



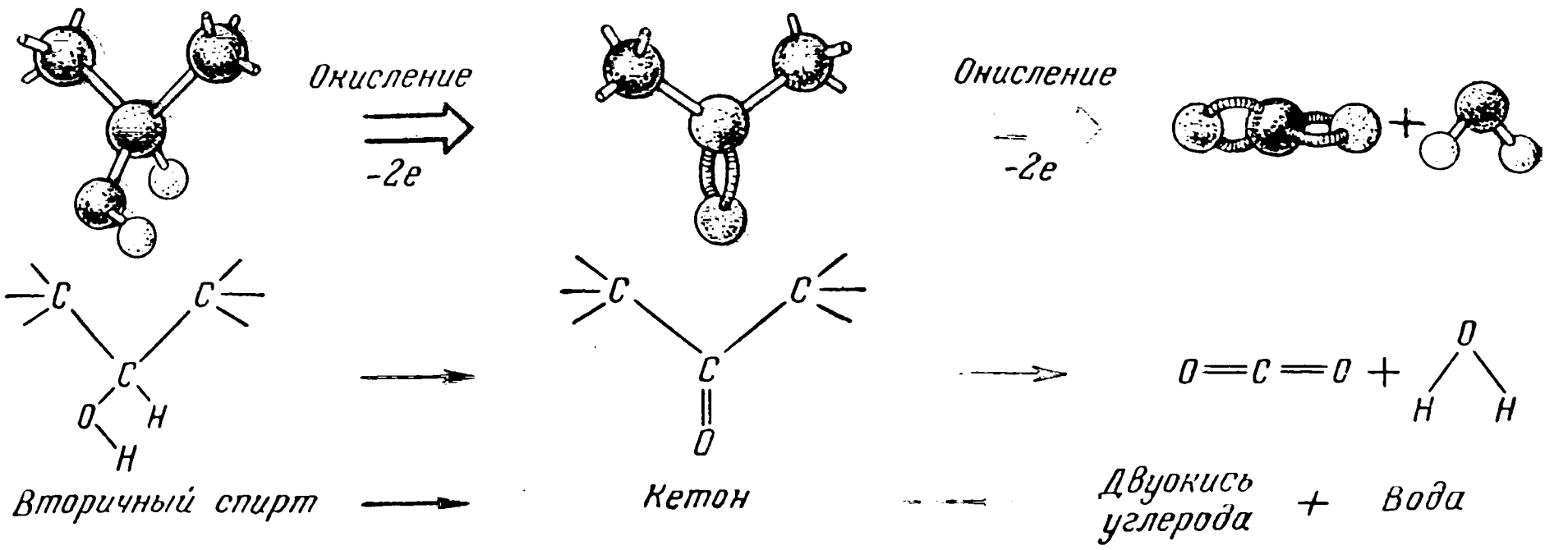


Рис. 18-10. Последовательные стадии окисления спирта.

Окисление пропанола-1 мы уже рассматривали в упражнении 18-7. Второй изомер — пропанол-2 — также может окисляться; при этом образуется соединение, называемое ацетоном:

$$3CH_3CHOHCH_3 + Cr_2O_7^{2-}\ (\text{водн}) + 8H^+(\text{водн}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3CH_3COCH_3 + 2Cr^{3+}\ (\text{водн}) + 7H_2O \qquad (16)$$

Структура ацетона приведена на рис. 18-9. Ацетон — простейший представитель класса соединений, называемых *кетонами*. По структуре они подобны альдегидам — содержат двойную углерод-кислородную связь*. Эти соединения отличаются лишь тем, что у альдегидов к карбонильной группе присоединен атом водорода, а у кетона — нет (сравните рис. 18 6 и 18-9). Поскольку кетон не имеет атома водорода, присоединенного к карбонильной группе, он не может окисляться дальше в кислоту.

На рис. 18-10 показано все, что мы знаем о последовательном окислении спиртов. Если гидроксильная группа OH присоединена к концевому атому

---

* Группа $\rangle C{=}O$ называется карбонильной группой.

углерода, то в результате окисления образуются альдегид и карбоновая кислота. Если же гидроксильная группа связана с атомом углерода, который находится между двумя другими атомами углерода, то при окислении образуется кетон. В промышленности используется огромное количество альдегидов и кетонов. Кроме того, соединения с такими функциональными группами очень важны в синтезе медикаментов, красителей, пластмасс и тканей.

18-3.3. Функциональная группа

Реакционноспособные группы, о которых мы уже упоминали, например — Br, —OH, —CHO и —COOH, называются *функциональными группами*. Они составляют часть молекулы, которая определяет ее характерное химическое поведение.

Например, основным химическим свойством спиртов является их способность вступать в реакцию, при которой происходит замена —OH-группы атомом галогена, например —Br [реакция (17)]. Основное свойство альдегидов — их способность окисляться в кислоты, как в реакции (19).

Такой характер поведения молекул еще больше подчеркивается применением символа R для той части молекул, которая при реакции не изменяется. Таким образом, в записанной в общем виде реакции все внимание сосредоточено на функциональной группе:

$$RCH_2OH + HBr \longrightarrow RCH_2Br + H_2O \qquad (17)$$

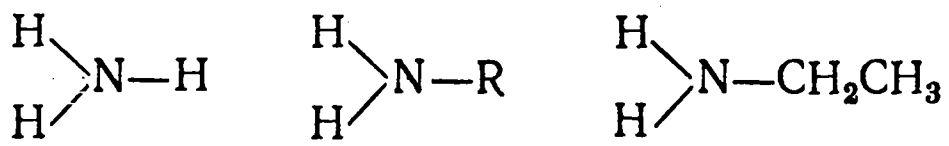
$$RCH_2Br + OH^-(\text{водн}) \longrightarrow RCH_2OH + Br^-(\text{водн}) \qquad (18)$$

$$3RCHO + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+(\text{водн}) \longrightarrow 3RCOOH + 2Cr^{3+}(\text{водн}) + 4H_2O \qquad (19)$$

Символ R представляет собой любую алкильную группу (—CH_3, —C_2H_5 и т. д.).

18-3.4. Амины

Спирты можно рассматривать как производные воды, предположив, что алкильная группа (например, — CH_3) заместила в молекуле воды один из атомов водорода. Точно так же амины сходны с аммиаком:



Аммиак Амин Этиламин

Амины можно получить прямой реакцией аммиака с алкилгалогенидом, например CH_3Br или CH_3CH_2I. Иодистые алкилы реагируют быстрее других.

$$\underset{\text{Иодистый этил}}{CH_3CH_2I} + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Этиламин}}{CH_3CH_2NH_2} + NH_4I \qquad (20)$$

$$RI + 2NH_3 \longrightarrow RNH_2 + NH_4I \qquad (21)$$

Уравнения (20) и (21) представляют общие изменения, происходящие при реакции аммиака с иодистым алкилом. В действительности реакция протекает в две последовательные стадии. Первая стадия аналогична атаке гидроксильного иона на алкилгалогенид (см. рис. 18-4):

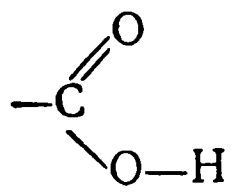
$$NH_3 + RI \longrightarrow RNH_3^+ \text{ (водн)} + I^- \text{ (водн)} \qquad (22)$$

Вторая стадия заключается в реакции переноса протона (раздел 11-3.3):

$$NH_3 + RNH_3^+ \text{ (водн)} \longrightarrow RNH_2 + NH_4^+ \text{ (водн)} \qquad (23)$$

18-3.5. Производные кислот. Сложные эфиры и амиды

Как мы уже видели, при окислении альдегидов [реакции (15) и (19)] образуются органические кислоты. Все эти кислоты содержат функциональную группу —COOH— *карбоксильную группу*. Связи в этой группе распределены так:



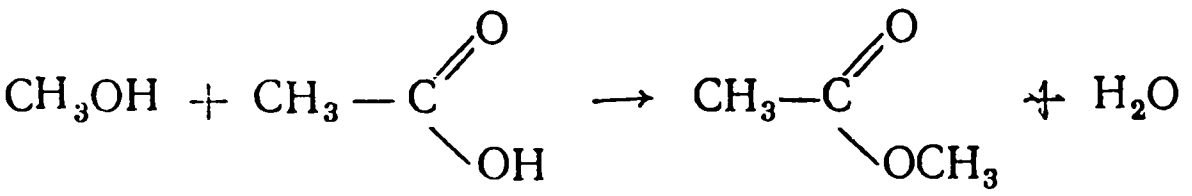
Карбоксильная группа легко отдает протон, поэтому соединение, содержащее эту группу, является кислотой. Например, уксусная кислота растворяется в воде; раствор проводит электрический ток, окрашивает синюю лакмусовую бумагу в красный цвет, имеет кислый вкус и все другие свойства кислот. Для реакции

$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- \text{ (водн)} + H_3O^+ \text{ (водн)} \qquad (24)$$

константа равновесия равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Помимо кислотных свойств, карбоксильная группа имеет еще одно очень важное свойство: ее группа OH может быть замещена другими группами. Образующиеся при этом соединения называются *производными кислот*. Мы рассмотрим только два типа таких производных — *сложные эфиры и амиды*.

Сложные эфиры. Соединения, в которых —OH-группа кислоты переходит в —OR-группу (например, $-OCH_3$), называются сложными эфирами. Эти эфиры можно получить непосредственным взаимодействием кислоты и спирта. Например,



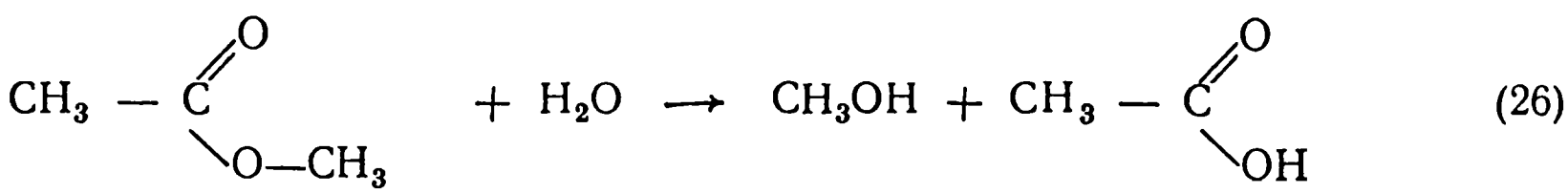
(25)

Метиловый спирт	Уксусная кислота	Метилацетат	Вода

УПРАЖНЕНИЕ 18-9

Напишите уравнения реакций: а) этанола с муравьиной кислотой; б) пропанола с пропионовой кислотой; в) метанола с муравьиной кислотой. Назовите образующиеся сложные эфиры.

Когда в реакции (25) достигается равновесие, в реакционной смеси могут находиться заметные количества всех веществ, участвующих в реакции. Если метилацетат (продукт реакции, указан в правой части уравнения) растворить в воде, то он будет медленно реагировать с водой, образуя уксусную кислоту и метанол до достижения равновесия:



(26)

Конечно, ко всем этим реакциям применимы основные принципы химического равновесия. Например, если добавить в реакционную смесь метанол, то состояние равновесия будет нарушено — равновесие сместится в сторону образования метилацетата и воды из добавленного спирта и уксусной кислоты в соответствии с принципом Ле Шателье. Таким образом, добавляя избыток метанола, можно перевести в метилацетат всю уксусную кислоту.

УПРАЖНЕНИЕ 18-10

Напишите равновесное выражение для концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции для уравнения (26). Следует отметить, что концентрацию воды тоже надо учитывать, так как она не настолько велика, чтобы принять ее за постоянную величину.

Реакция (25) метанола с уксусной кислотой протекает медленно, но ее можно заметно ускорить, если добавить катализатор. В качестве катализатора действуют либо сильная кислота (например, соляная или серная), либо сильное основание (например, едкий натр). Как уже упоминалось в разделе 9-1.4, катализатор не изменяет равновесного состояния (т. е. не изменяет концентрации реагирующих веществ при равновесии), а лишь способствует более быстрому достижению равновесия.

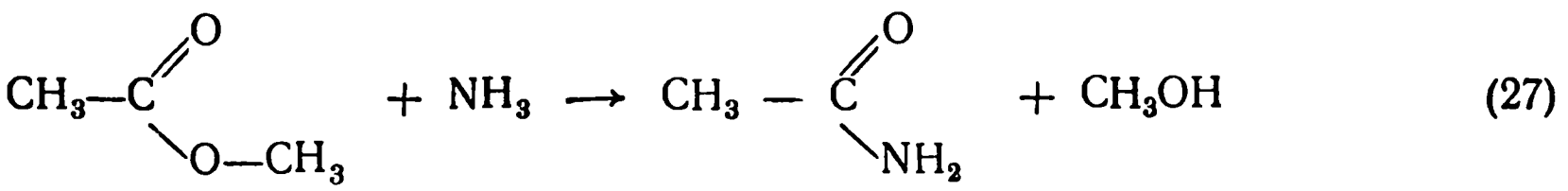
УПРАЖНЕНИЕ 18-11

Реакция (25) катализируется сильным основанием или сильной кислотой. Объясните, почему это же справедливо и для реакции (26). (См. раздел 8-2.3).

Сложные эфиры — очень важные соединения. Эфиры низкомолекулярных спиртов и кислот имеют приятный фруктовый запах и используются в парфюмерии и для приготовления синтетических душистых ве-

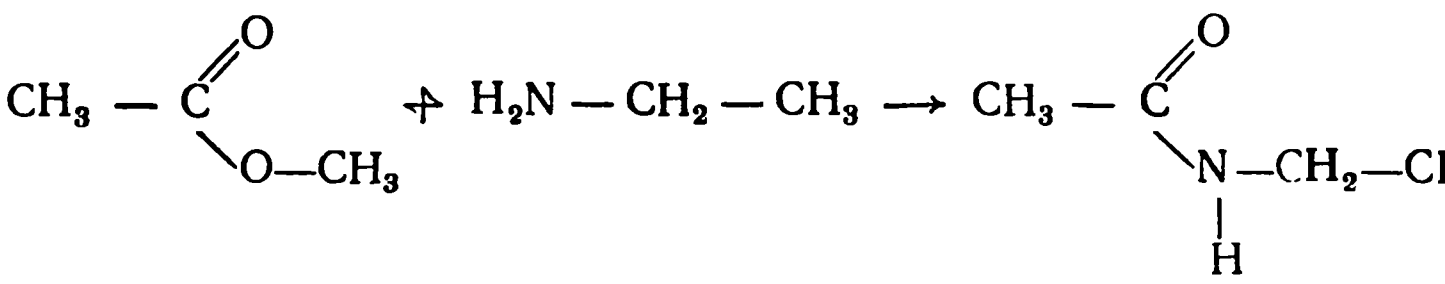
ществ. Эфиры — хорошие растворители, поэтому их часто применяют для растворения, например в аэролаках и др.

Амиды. Соединения, в которых —OH-группа кислоты замещена —NH_2-группой, называются амидами. Если —OH замещается группой —NHR, то такие соединения называются замещенными у азота амидами или сокращенно N-замещенными амидами. Один из методов получения амидов основан на реакции аммиака (или амина) со сложными эфирами:



(27)

Метилацетат Ацетамид

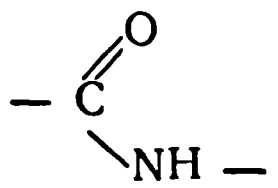


(28)

Метилацетат Этиламин N-Этилацетамид

Обратите внимание на сходство этих двух реакций.

Амиды имеют особое значение, так как амидная группировка



является основным структурным элементом длинноцепочечных молекул, из которых состоят белки и ферменты живой материи. Наличие водородной связи между двумя амидогруппами помогает понять структуру белков, что будет описано позднее, в главе 24.

18-4. НОМЕНКЛАТУРА СОЕДИНЕНИЙ

В органической химии для наименования соединений имеется несколько систем. Каждая функциональная группа определяет класс (например, спирты, амины), а для идентификации отдельных представителей вводятся специальные термины (например, этиловый спирт, этиламин). При переходе к другой системе наименований соединения определенного класса обычно получают общее определяющее окончание (например, спирты имеют окончание —ол), а отдельные представители называются по соответствующей основе плюс определенное окончание (этиловый спирт называется этанол). Эти системы номенклатуры приведены в табл. 18-I и 18-II.

Если внимательно рассмотреть эти таблицы, то становится ясным, что основой системы номенклатуры является название алкана, которое

последовательно изменяется до образования названия кислоты; название же кислоты переносится на ее производные. Начиная с пентана (C_5H_{12}) и гексана (C_6H_{14}), названия алканов производятся от греческих названий чисел (по числу атомов углерода).

Номенклатура соединений с более сложной структурой и с большим числом функциональных групп основана на непосредственной нумерации атомов, с которыми связаны те или иные функциональные группы. Подробнее вы с этим познакомитесь в специальных курсах химии.

18-5. УГЛЕВОДОРОДЫ

Соединения, которые состоят только из углерода и водорода, называются ***углеводородами.***

Углеводороды, молекулы которых содержат только простые связи, обладают одинаковыми химическими свойствами и образуют класс *насыщенных углеводородов.* Если же в соединении имеется двойная углерод-углеродная связь, то его реакционная способность резко возрастает. Поэтому углеводороды с одной или более двойной связью называются *ненасыщенными* и образуют один из классов ненасыщенных углеводородов. Насыщенные и ненасыщенные углеводороды могут обладать открытой цепочечной или циклической структурой. Рассмотрим различные типы насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Таблица 18-1

Система номенклатуры алканов (насыщенных углеводородов), спиртов и аминов

Число атомов углерода	Алкан	Спирт	Амин
1	CH_4 Метан	CH_3OH Метанол Метиловый спирт	CH_3NH_2 Метиламин
2	CH_3CH_3 Этан	CH_3CH_2OH Этанол Этиловый спирт	$CH_3CH_2NH_2$ Этиламин
3	$CH_3CH_2CH_3$ Пропан	$CH_3CH_2CH_2OH$ Пропанол-1 Пропиловый спирт	$CH_3CH_2CH_2NH_2$ 1-Пропиламин
4	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ Бутан	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ Бутанол-1 Бутиловый спирт	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ 1-Бутиламин
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$ Октан	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ Октанол-1 Октиловый спирт	$CH_3(CH_2)_6CH_2NH_2$ 1-Октиламин

Таблица 18-11

Система номенклатуры кислот, амидов и сложных эфиров

Число атомов углерода	Кислота	Амид	Сложный эфир (из кислоты и метанола)
1	$HCOOH$ Муравьиная кислота	$HCONH_2$ Формамид Амид муравьиной кислоты	$HCOOCH_3$ Метилформиат Метиловый эфир муравьиной кислоты
2	CH_3COOH Уксусная кислота	CH_3CONH_2 Ацетамид Амид уксусной кислоты	CH_3COOCH_3 Метилацетат Метиловый эфир уксусной кислоты
3	CH_3CH_2COOH Пропионовая кислота	$CH_3CH_2CONH_2$ Пропионамид Амид пропионовой кислоты	$CH_3CH_2COOCH_3$ Метилпропионат Метиловый эфир пропионовой кислоты
4	$CH_3CH_2CH_2COOH$ Масляная кислота	$CH_3CH_2CH_2CONH_2$ Бутирамид Амид масляной кислоты	$CH_3CH_2CH_2COOCH_3$ Метилбутират Метиловый эфир масляной кислоты
8	$CH_3(CH_2)_6COOH$ Октановая кислота	$CH_3(CH_2)_6CONH_2$ Октанамид Амид октановой кислоты	$CH_3(CH_2)_6COOCH_3$ Метилоктаноат Метиловый эфир октановой кислоты
	Каприловая кислота	Каприламид Амид каприловой кислоты	Метилкаприлат Метиловый эфир каприловой кислоты

18-5.1. Насыщенные углеводороды

Как мы уже отмечали, этан — один из представителей класса соединений, называемого *насыщенными* (или *предельными*) углеводородами. К углеводородам относятся соединения, которые содержат только углерод и водород и в которых все связи с углеродом одинарные (простые). Такие связи могут существовать в нормальных цепях, разветвленных цепях и в циклических структурах. Насыщенные углеводороды с цепочечной и разветвленной структурой— соединения одного класса, называемые *алканами*. Структуры некоторых насыщенных углеводородов с пятью атомами углерода показаны на рис. 18-11.

В первом примере углеводород, не содержащий разветвлений, называется нормальным пентаном или сокращенно *н*-пентаном. Во втором

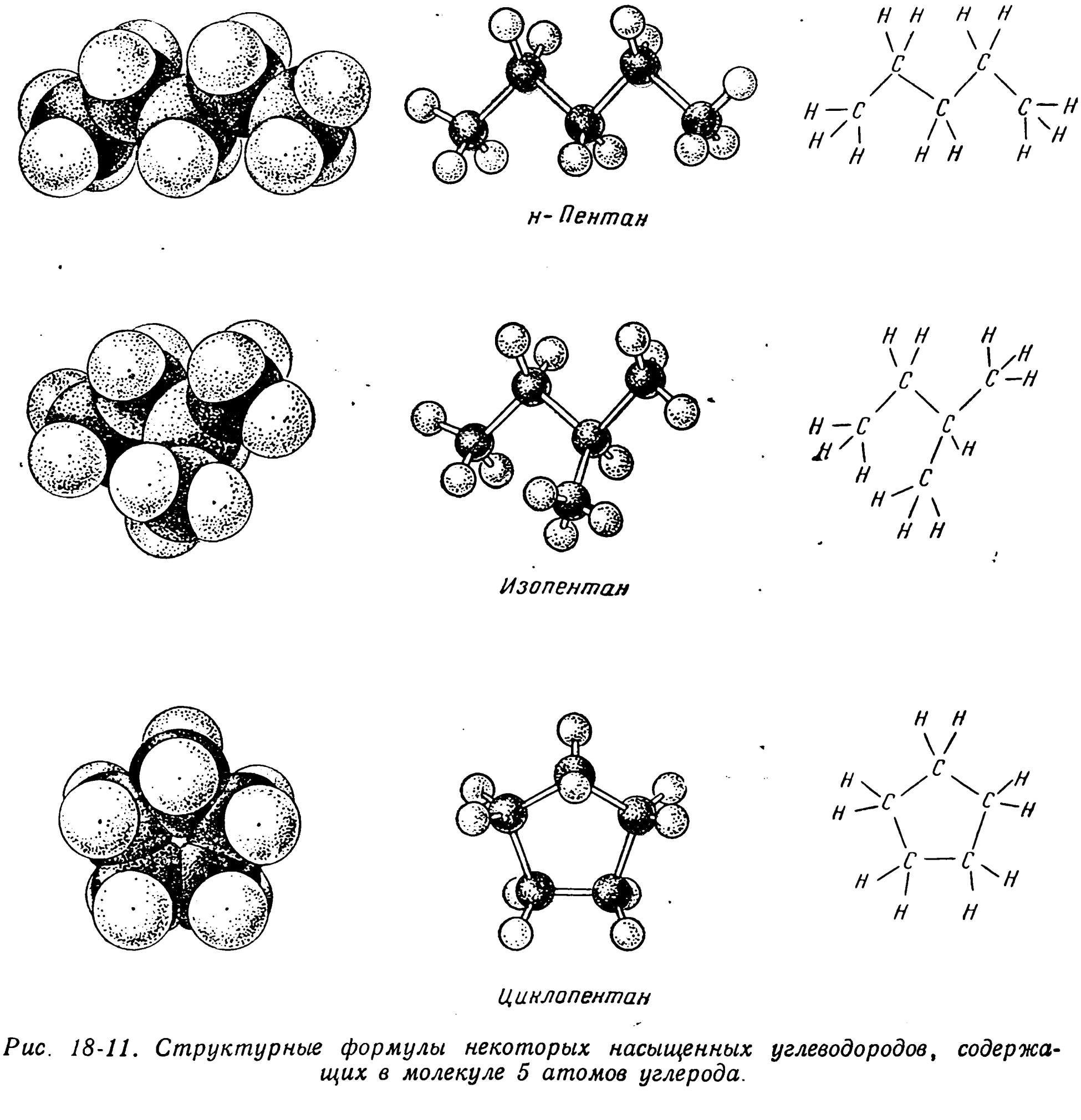


Рис. 18-11. Структурные формулы некоторых насыщенных углеводородов, содержащих в молекуле 5 атомов углерода.

примере молекула имеет ответвление в конце цепи. Такие структуры определяются общей для них приставкой «изо». Этот изомер называется изопентаном. Третий пример представляет структуру, содержащую также пять атомов, но эти атомы связаны в цикл. Такие соединения характеризуются в названии приставкой «цикло», т. е. приведенный в данном случае углеводород называется циклопентаном.

УПРАЖНЕНИЕ 18-12

Каковы эмпирические формулы соединений на рис. 18-11? Каковы их молекулярные формулы? Какие из них являются структурными изомерами?

УПРАЖНЕНИЕ 18-13

Существует еще один алкан с молекулярной формулой C_5H_{12}, называемый неопентаном. Напишите его структурную формулу.

Алканы — это вещества, из которых в основном состоят природный газ и нефть. Низкомолекулярные соединения при нормальных условиях — газы; их температуры кипения приведены в табл. 18-III. Бензин

Таблица 18-III

Некоторые свойства насыщенных углеводородов (алканов)

Алкан	Молекулярная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота сгорания газа, *ккал/моль*
Метан	CH_4	—182,5	—161,5	—212,8
Этан	CH_3CH_3	—183,3	—88,6	—372,8
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	—187,7	—42,1	—530,6
н-Бутан	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	—138,4	—0,5	—687,7
Изобутан	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	—159,6	—11,7	—685,7
н-Гексан	C_6H_{14}	—95,3	68,7	—1002,6
Циклогексан	C_6H_{12}	+6,6	80,7	—944,8
н-Октан	C_8H_{18}	—56,8	125,7	—1317,5
н-Октадекан	$C_{18}H_{38}$	+28,2	316,1	—2891,9

представляет собой смесь сильно разветвленных алканов с числом атомов углерода от 6 до 10. Парафиновые воски содержат нормальные алканы с числом атомов углерода от 20 до 35.

Насыщенные углеводороды относительно инертны при комнатной температуре. Например, металлический натрий для защиты от действия воды или кислорода обычно хранят под слоем керосина (углеводороды с 8—14 атомами углерода). Горение является почти единственной важной химической реакцией алканов. Однако благодаря именно этой реакции углеводороды являются одним из наиболее важных источников энергии в современной промышленности.

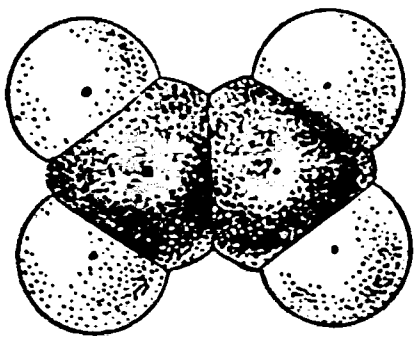
УПРАЖНЕНИЕ 18-14

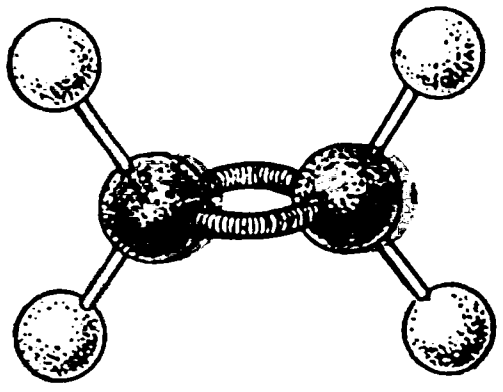
Используя данные, приведенные в последней колонке табл. 18-III, постройте график зависимости количества тепла, выделяющегося при сгорании алкана, на один атом углерода от числа атомов углерода для нормальных алканов. Рассмотрите эти значения в свете структуры молекул этих соединений.

Основное свойство всех насыщенных углеводородов, будь то циклические соединения или соединения с открытой цепью,— отсутствие реакционной способности. Этим и объясняется, почему в органической химии в основном рассматривают реакции функциональных групп. Функциональные группы обычно настолько более активны, что с уверенностью можно предположить, что углеродный скелет во время реакции остается неизмененным.

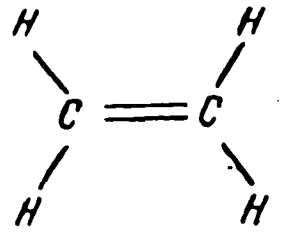
18-5.2. Ненасыщенные углеводороды

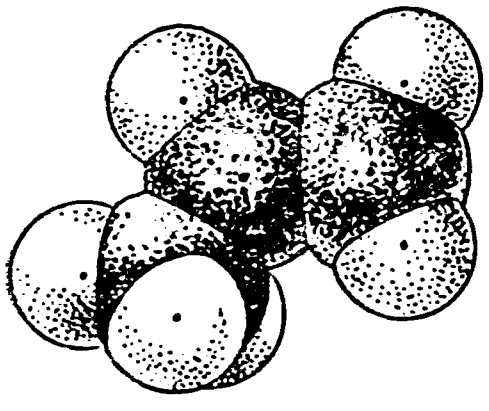
Ненасыщенными органическими соединениями называются такие, в которых хотя бы один атом углерода соединен не с четырьмя другими атомами, .а с меньшим числом атомов. Ненасыщенным соединением является, например, этилен C_2H_4. Но так как этилен состоит только из

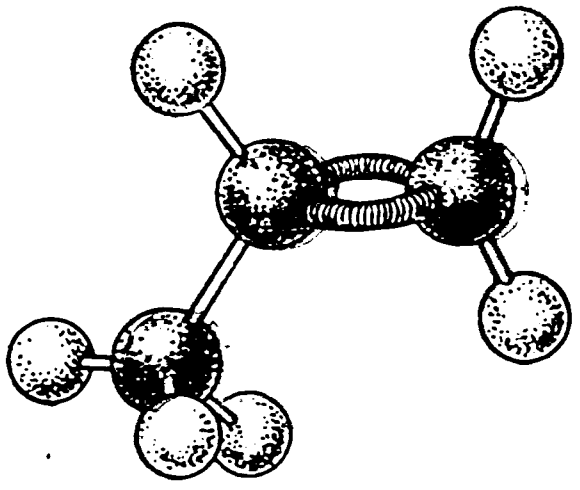




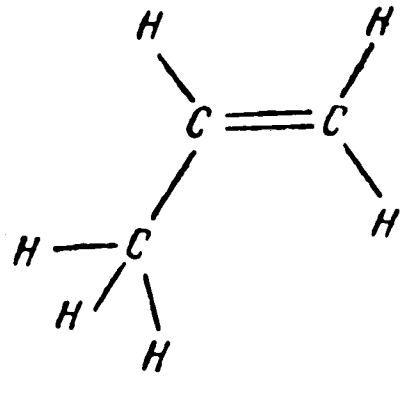
Этилен

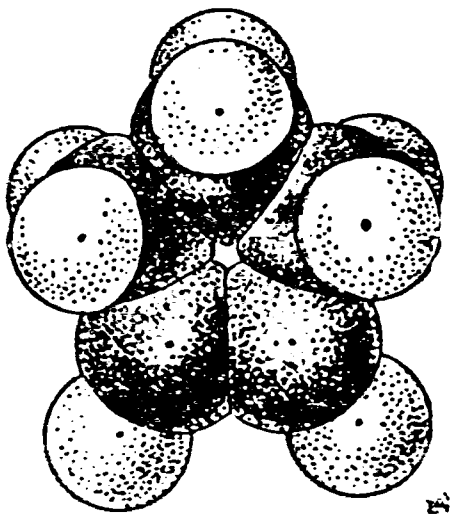


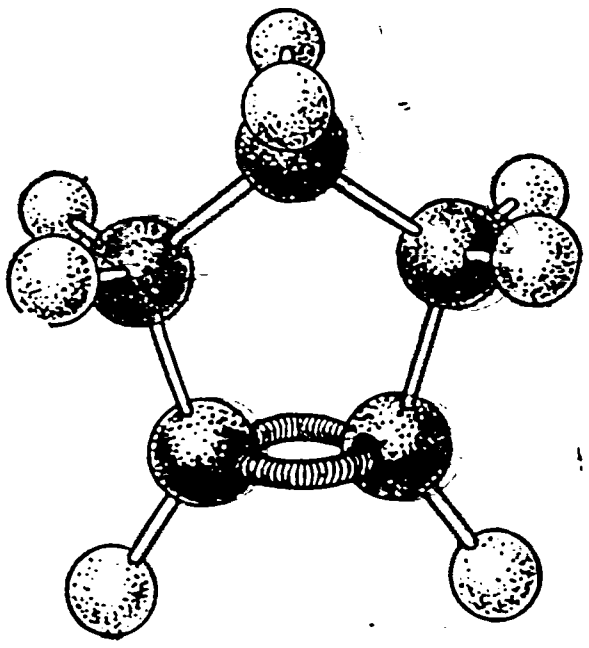




Пропилен







Циклопентен

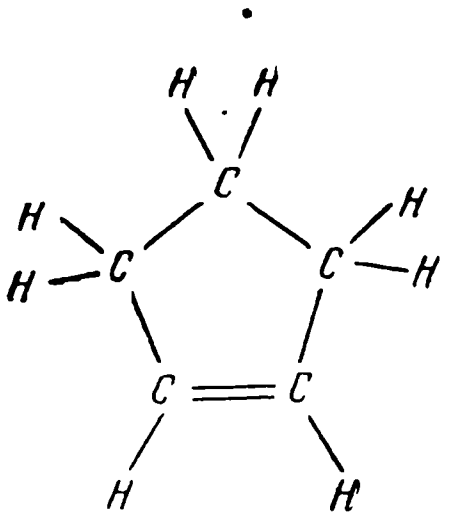
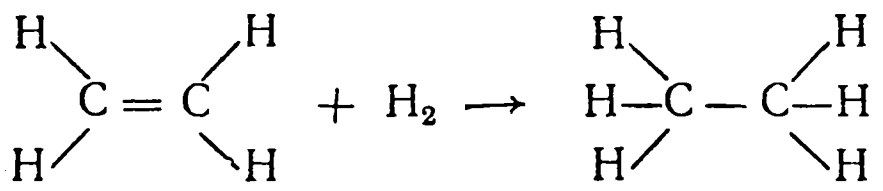


Рис. 18-12. Структурные формулы некоторых ненасыщенных углеводородов.

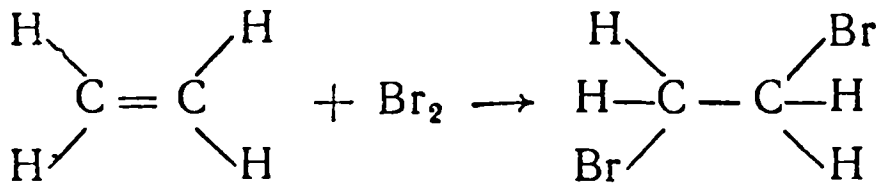
атомов углерода и водорода, он представляет собой ненасыщенный углеводород.

Следующее ненасыщенное соединение — пропилен — имеет молекулярную формулу C_3H_6. Структурные формулы этилена и пропилена приведены на рис. 18-12. В циклических углеводородах также может быть двойная связь, что показано на рис. 18-12.

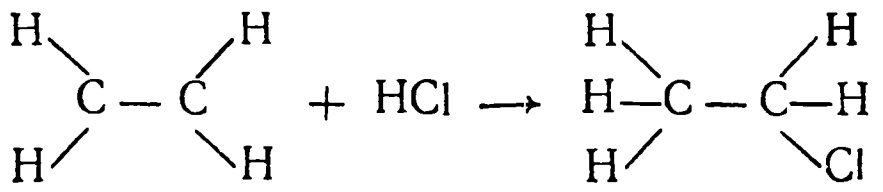
Ненасыщенные углеводороды очень реакционноспособны (в противоположность относительно инертным насыщенным углеводородам). Их реакционная способность связана с наличием двойной связи. В наиболее характерных реакциях, называемых реакциями присоединения, двойная связь разрывается и к каждому атому углерода присоединяется новый атом. По двойной связи могут присоединяться такие реагенты, как H_2, Br, HCl и H_2O. Ниже приведены уравнения реакций присоединения для этилена:



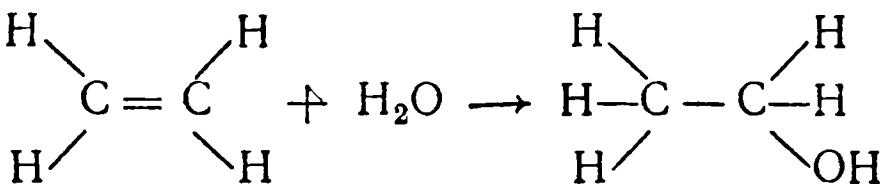
(29а)



(29б)



(29в)



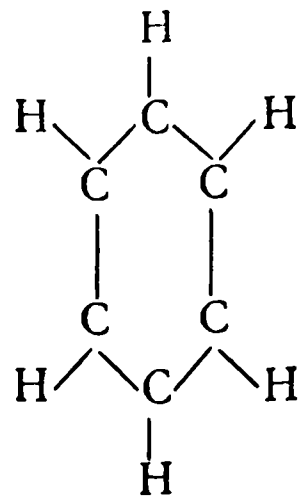
(29г)

Окислители также атакуют двойную связь. Если к ненасыщенному соединению прилить раствор перманганата, то его фиолетовая окраска исчезнет. Эта реакция, так же как и реакция (29б) приводящая к изменению окраски раствора, широко используется для качественного обнаружения двойной связи в соединениях.

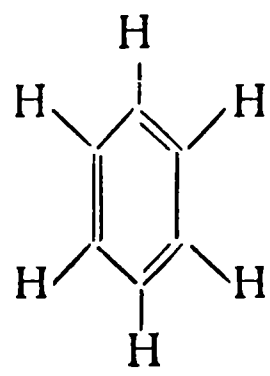
18-5.3. Бензол и его производные

Существует другой важный класс циклических соединений, который принципиально отличается от двух описанных классов. Простейшим представителем этого класса является бензол — циклическое соединение с шестью атомами углерода в кольце, имеющее формулу C_6H_6. Найдено, что бензольное кольцо плоское, с углами 120° между каждой парой связей, образованных одним и тем же атомом углерода. Следовательно, мо-

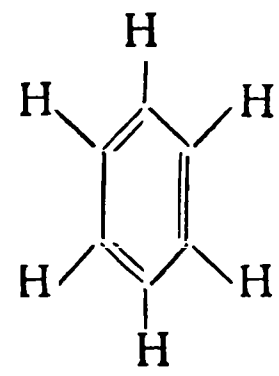
лекула бензола представляет собой правильный шестиугольник со следующим расположением атомов:



Трудность возникает при попытке представить связи в бензоле и его производных. Мы можем записать

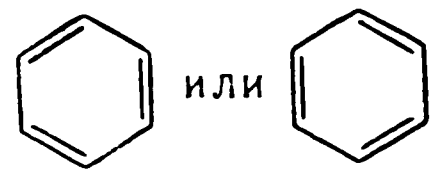


или



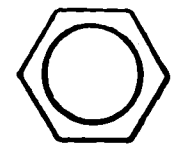
(30)

Обе эти структуры удовлетворяют формальным правилам валентности, но каждая имеет серьезный недостаток. В этих структурных формулах изображено по три одинарных и три двойных углерод-углеродных связи. Однако многочисленные экспериментальные данные показывают, что это не так. Все шесть углерод-углеродных связей в бензоле равноценны. По-видимому, четвертая связь каждого атома углерода обобщается с соседним атомом углерода. Поэтому трудно изобразить связи в бензоле с помощью обычных черточек. Бензол лучше всего изображать путем «наложения» или «усреднения» двух структур. Для простоты химики пользуются одной из двух структур (30), которую обычно записывают не указывая атомов водорода:



(31)

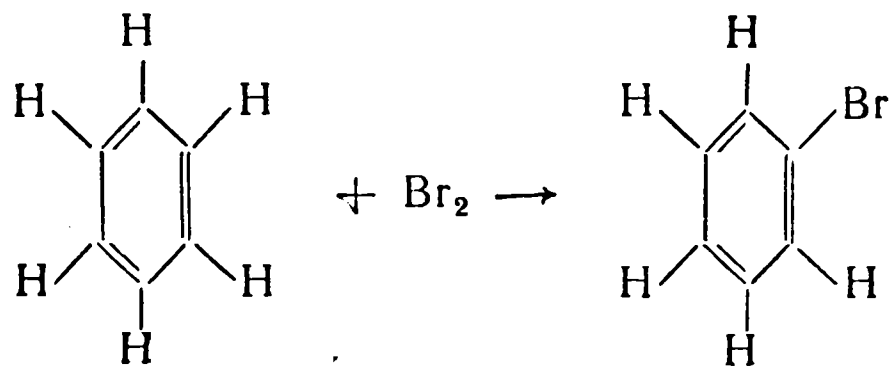
Иногда используют и такое изображение:



(32)

Независимо от формы записи соединений (30), (31) и (32) химик всегда помнит, что все углерод-углеродные связи действительно равноценны и что они обладают свойствами, не похожими на свойства ни двойных, ни одинарных связей.

Реакция замещения в бензольном кольце. Бензол не проявляет ни типичной реакционной способности этилена, ни его склонности к обычной реакции присоединения. Бензол реагирует с бромом Br_2, но по реакции совершенно другого типа:

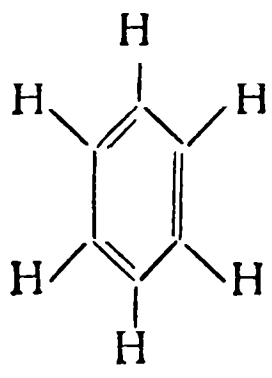


$$+ Br_2 \longrightarrow$$

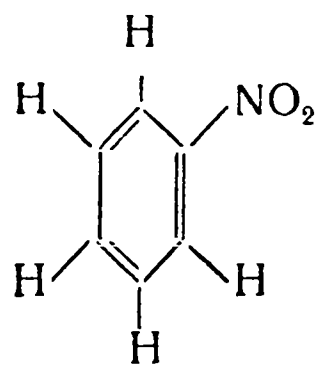
(33)

Бромбензол

В этой реакции, называемой бромированием, один из атомов водорода замещается атомом брома. Следует отметить, что характерная для двойной связи реакция не происходит — реакция (33) не является реакцией присоединения. С азотной кислотой протекает похожая реакция, называемая нитрованием:



$$+ HONO_2 \longrightarrow$$



$$+ H_2O$$

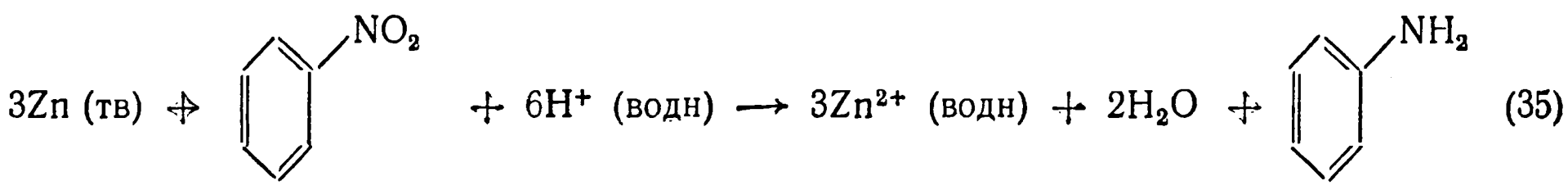
(34)

Нитробензол

Реакции типа (33) и (34) называются реакциями *замещения. Реакция замещения — основная реакция бензола и его производных*; таким путем получают множество органических соединений. При этом можно ввести некоторые функциональные группы, которые затем могут быть модифицированы различными путями. *Бензол и его производные обычно называют* ***ароматическими соединениями.***

Модификация функциональных групп в бензольном кольце. Одно из наиболее важных производных бензола — нитробензол. Нитрогруппой называется NO_2-группа. Нитробензол важен главным образом потому,

что при восстановлении он легко превращается в ароматический амин — анилин. В одном из препаративных методов в качестве восстановителя используется цинк:

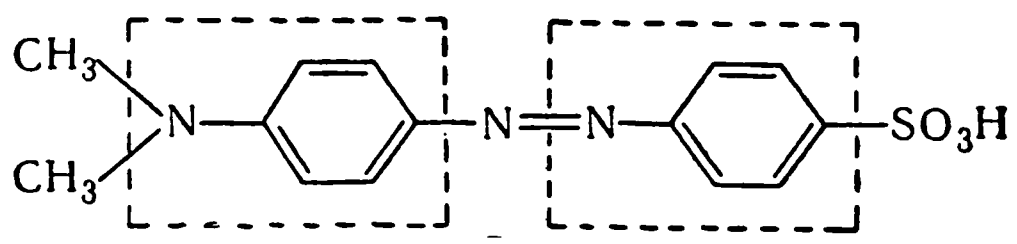


(35)

Нитробензол Анилин

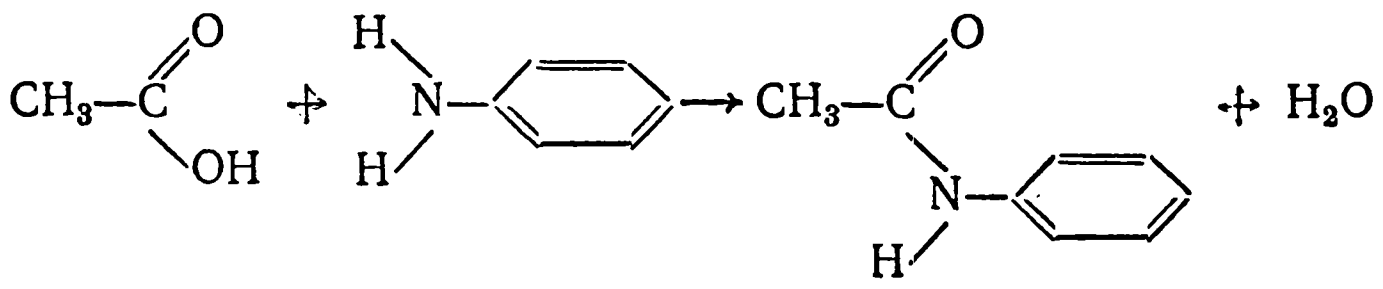
Анилин и другие ароматические амины являются ценным промышленным сырьем. Они используются как исходные вещества в производстве многих красителей, медикаментов и других необходимых веществ.

Например, в лаборатории вы используете как индикатор метилоранж. Метилоранж является примером анилиновых красителей, хотя он используется больше как кислотно-основной индикатор, чем как краситель для тканей. Структурная формула метилоранжа следующая:



Составные части молекулы метилоранжа, обведенные пунктирными линиями, образованы из ароматических аминов, подобных анилину. Анилин действительно является исходным веществом, из которого получают метилоранж и родственные красители (азокрасители).

Еще одним широко используемым производным анилина является *ацетанилид*, который представляет собой амид, образовавшийся из анилина и уксусной кислоты:

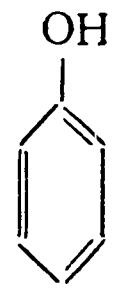


(36)

Уксусная кислота Анилин Ацетанилид Вода

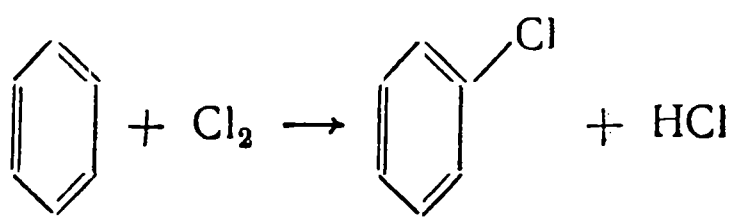
Ацетанилид используется в медицине в качестве болеутоляющего средства.

Фенол и его применение. Другим важным компонентом каменноугольной смолы является оксибензол, или фенол:



Фенол

Бóльшую часть фенола получают в промышленности из бензола. Первая стадия — хлорирование бензола. Затем полученный хлорбензол нагревают со щелочью под давлением, что приводит к образованию фенола:



(37)

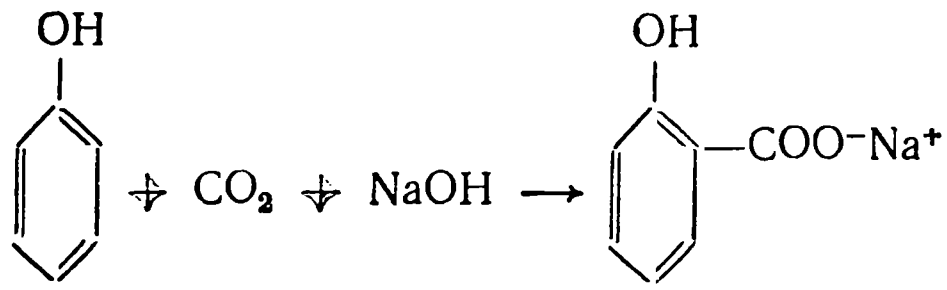
Хлорбензол



(38)

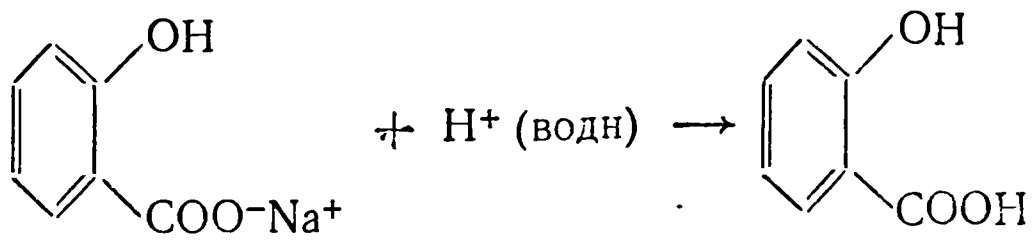
Фенол обладает бактерицидными и дезинфицирующими свойствами. Впервые он был использован в медицине как антисептик Листером в 1867 г. В настоящее время известны более эффективные и менее токсичные антисептические препараты.

Одно из наиболее широко известных соединений, получаемых из фенола,— аспирин. При нагревании фенола, едкого натра и двуокиси углерода под давлением образуется натриевая соль салициловой кислоты, из которой получают свободную салициловую кислоту:



(39)

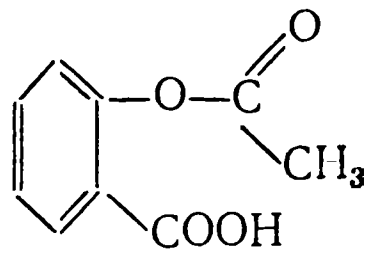
Натриевая соль
салициловой кислоты



(40)

Салициловая кислота

Салициловая кислота используется для многих целей. Ее метиловый эфир, имеющий резкий характерный запах,— главная составная часть эфирного масла гаултерии. Сама кислота (или ее натриевая соль) является ценным лекарством при лечении артрита. Но самое известное производное салициловой кислоты — аспирин, имеющий следующую структуру:



Аспирин

Вы видите, что аспирин — это эфир уксусной кислоты. Аспирин — наиболее распространенное лекарство, которое выпускают в огромных количествах — десятки тысяч тонн.

В табл. 18-IV приведены структуры некоторых простых производных бензола, представляющих собой важные промышленные продукты. Внимательно изучив приведенные формулы, мы увидите, что эти вещества сходны с простыми соединениями, из которых их получают.

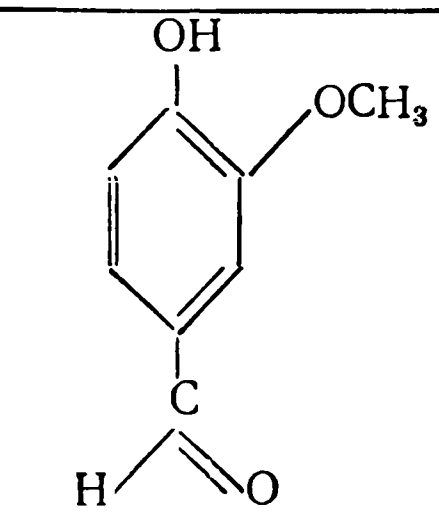
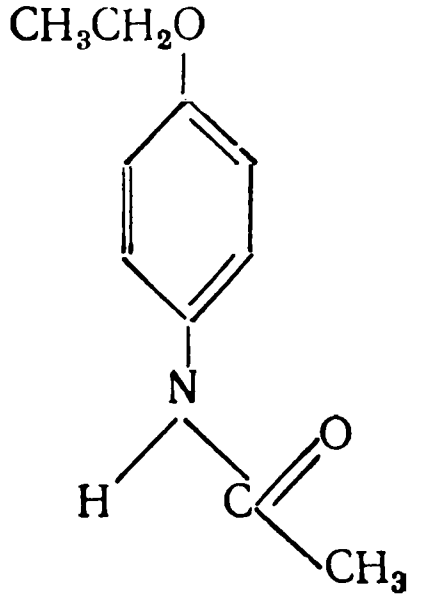
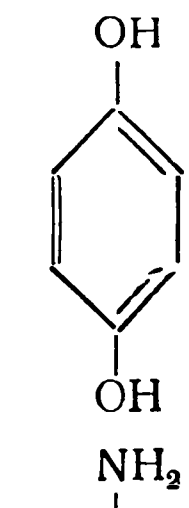
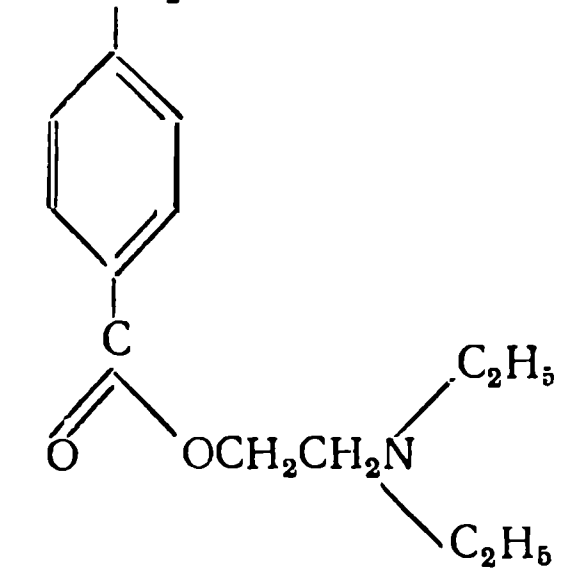
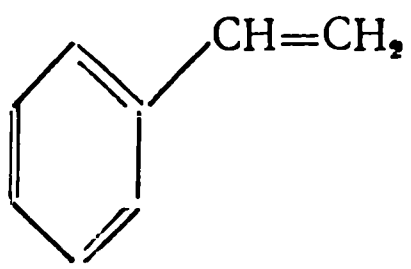
18-6. ПОЛИМЕРЫ

Табл. 18-III показывает, что температуры плавления нормальных алканов повышаются с увеличением числа атомов углерода в цепи. Этан C_2H_6 при нормальных условиях представляет собой газ, октан C_8H_{18} — жидкость, а октадекан $C_{18}H_{38}$ — твердое вещество. Мы видим, что физические свойства соединений изменяются в зависимости от длины цепи. Функциональные группы, присоединенные к атомам углерода цепи, также влияют на свойства, в том числе и на реакционную способность соединений. Изменяя длину цепи и состав высокомолекулярных соединений, химикам удалось получить разнообразные органические твердые вещества, называемые пластиками. Они обладают целым рядом удивительных свойств, благодаря которым находят широкое применение для самых различных целей.

Ключом к этому кладу химических сокровищ является процесс, приводящий к образованию длинных цепей атомов. Конечно, в любом случае

Таблица 18-IV

Структуры и применение некоторых производных бензола

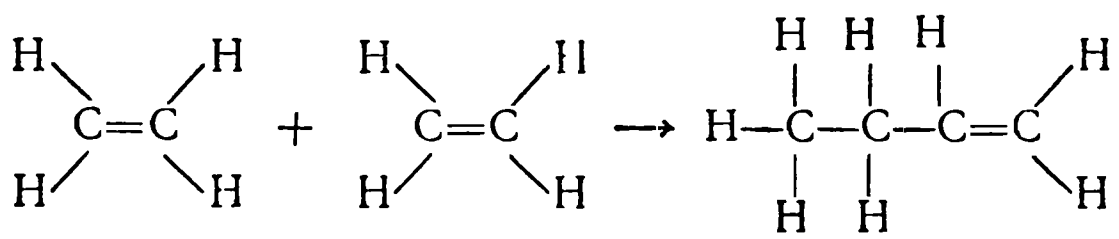
Структура	Название	Применение
	Ванилин	Душистое вещество
	Фенацетин	Болеутоляющее (лекарство от головной боли)
	Гидрохинон	Проявитель
	«Новокаин» (прокаин)	Местный анестетик
	Стирол	Мономер, используемый для получения полистирольных пластиков

необходимо начинать с относительно небольших молекул химических соединений — с углеродных цепей, состоящих всего из нескольких атомов. Такие небольшие звенья, называемые мономерами, должны постепенно соединяться друг с другом, пока не будет достигнут нужный молекулярный вес. Часто желательными свойствами обладают лишь гигантские молекулы, содержащие сотни и даже тысячи звеньев мономеров. Эти гигантские молекулы, называются *полимерами*, а процесс, в результате которого они образуются, — *полимеризацией*.

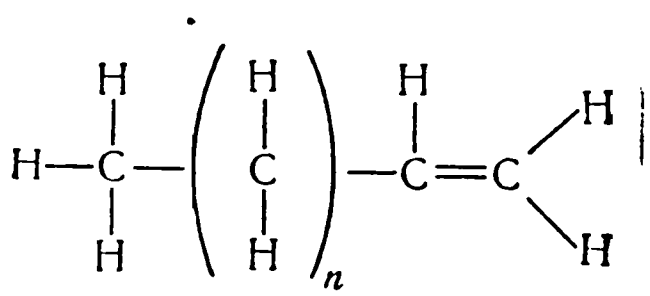
18-6.1. Типы полимеризации

Полимеризация — это реакция, в результате которой большое число одинаковых или похожих молекул соединяется с образованием сложной молекулы высокого молекулярного веса. Небольшие молекулы могут объединяться либо при полимеризации *присоединения*, либо при *конденсационной* полимеризации.

Полимеры *присоединения* образуются при реакции мономерных звеньев без отщепления каких-либо атомов. Мономером обычно является ненасыщенное органическое соединение, например этилен $CH_2 = CH_2$, который в присутствии подходящего катализатора вступает в реакцию присоединения и образует длинноцепочечную молекулу — полиэтилен. Общее уравнение для первой стадии такого процесса следующее:



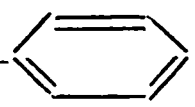
Процесс присоединения продолжается, и в результате образуется продукт полимеризации полиэтилен:

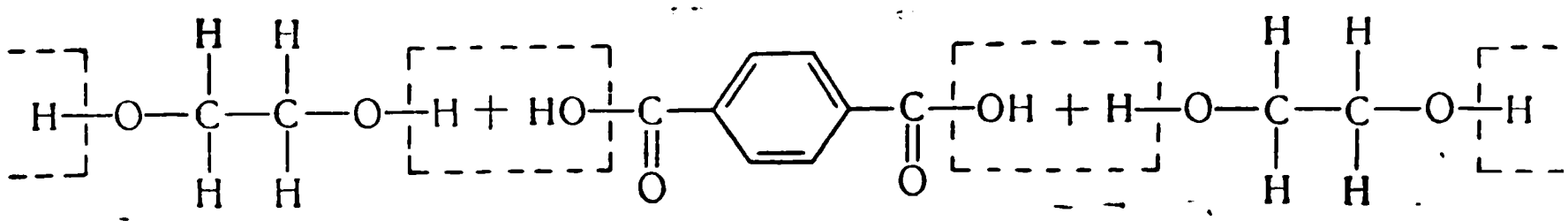


Здесь n — очень большое число.

Если один или несколько атомов водорода в мономере замещены фтором F, хлором Cl, метильной группой CH_3 или сложноэфирной группой $COOCH_3$, то в результате полимеризации образуются синтетические полимеры «тефлон», «саран», «люцит» и «плексиглас». Таким путем можно создавать полимерные молекулы с любыми заданными свойствами, которые находят применение в виде пластиков или волокон.

Конденсационные полимеры образуются при реакциях, в ходе которых при взаимодействии функциональных групп (например, спиртовых OH- или карбоксильных COOH-групп) отщепляются простые молекулы

(например, молекулы воды). Для того чтобы образовались длинноцепочечные молекулы, в каждом реагирующем мономерном звене должны присутствовать две или более функциональные группы. Например, при реакции этиленгликоля $HOCH_2CH_2OH$ с терефталевой кислотой HOOC—  —COOH образуется полиэфир высокого молекулярного веса, называемый «дакрон». Приведенное уравнение показывает первую стадию этого процесса:



18-6.2. Полиамид «найлон»

Найлон, широко применяемый в виде пластиков и синтетических волокон, представляет собой конденсационный полимер. Он состоит из молекул очень высокого молекулярного веса, которые в свою очередь построены из небольших мономерных звеньев, соединенных в длинные цепи атомов. Эти звенья соединяются друг с другом в результате обычной реакции образования амида. Однако существует дополнительное условие: при этой реакции должны образовываться длинные цепи с периодически повторяющимися звеньями. Поэтому мы используем исходные мономеры с двумя функциональными группами. Таким образом, полиамиды можно получить из соединения с двумя карбоксильными группами

$$HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$$

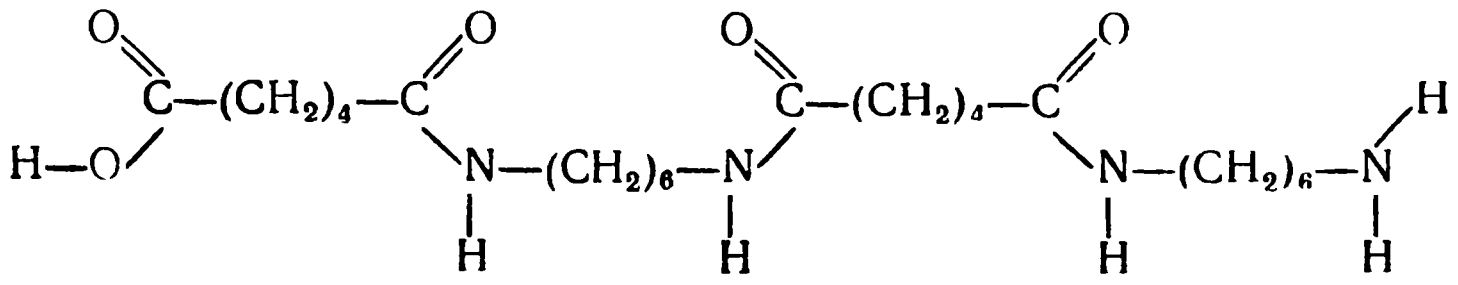
Адипиновая кислота

и из соединения, содержащего две аминогруппы,

$$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$$

1,6-Диаминогексан

Эти молекулы могут реагировать ступенчато, каждый раз с отщеплением молекулы воды, с образованием амидных связей на обоих концах:



Другие полиамиды, получаемые из других кислот и аминов, обладают иными свойствами и используются для самых разнообразных целей.

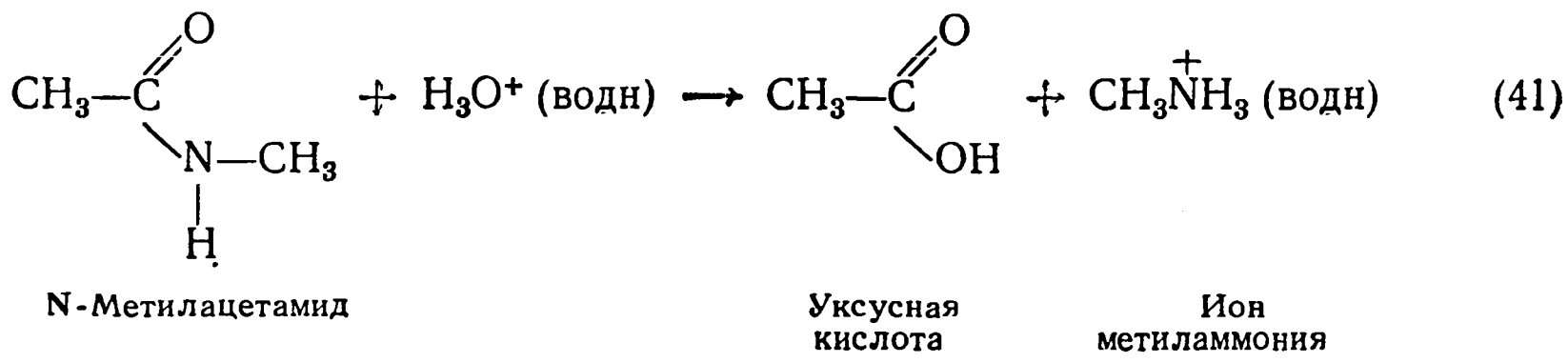
18-6.3. Другие полимерные амиды — белки

Наиболее важный класс полиамидов — это *белки*, которые составляют существенную часть всей живой материи. Кроме того, они входят в состав продуктов питания человека, так как являются источником мономерных звеньев — аминокислот, из которых построены живые белковые вещества.

Белки — это полиамиды, образующиеся при полимеризации α-аминокислот за счет возникновения амидных связей. Три из 25—30 наиболее важных природных α-аминокислот приведены на рис. 18-13. Каждая кислота имеет аминогруппу NH_2, присоединенную к α-углеродному атому, т. е. к атому, который непосредственно связан с карбоксильной группой.

Молекула белка может содержать сотни молекул аминокислот, соединенных амидными связями. Часть такой молекулы изображена на рис. 18-14.

Амид при действии водных кислот разлагается на кислоту и амин (который образует соль аммония):



N-Метилацетамид — Уксусная кислота — Ион метиламмония (41)

В результате точно такой же реакции белок может разлагаться на составляющие его аминокислоты.

Именно таким путем было выделено большинство аминокислот, которые мы называем «природными». Проводятся исследования по установлению аминокислотного состава белков, полученных из различных источников — из яичного белка, молока, животных тканей, семян растений, желатины и т.д. Таким путем было идентифицировано около тридцати «природных» аминокислот.

Если вы посмотрите, сколькими способами можно объединить тридцать (или даже меньше) аминокислот в длинные цепи, содержащие сто или больше звеньев, то поймете, почему известно такое множество белков и почему в живых тканях животных и растений содержится много различных белков. Ферменты — биологические катализаторы — также относятся к белкам. Конечно, каждый фермент имеет свою особую структуру, определяемую последовательностью и пространственным расположением аминокислот, из которых он состоит. Самым замечательным в химии живых организмов является, вероятно, способность к избирательному синтезу белков с определенной структурой — единственной из бесчисленного множества возможных структур.

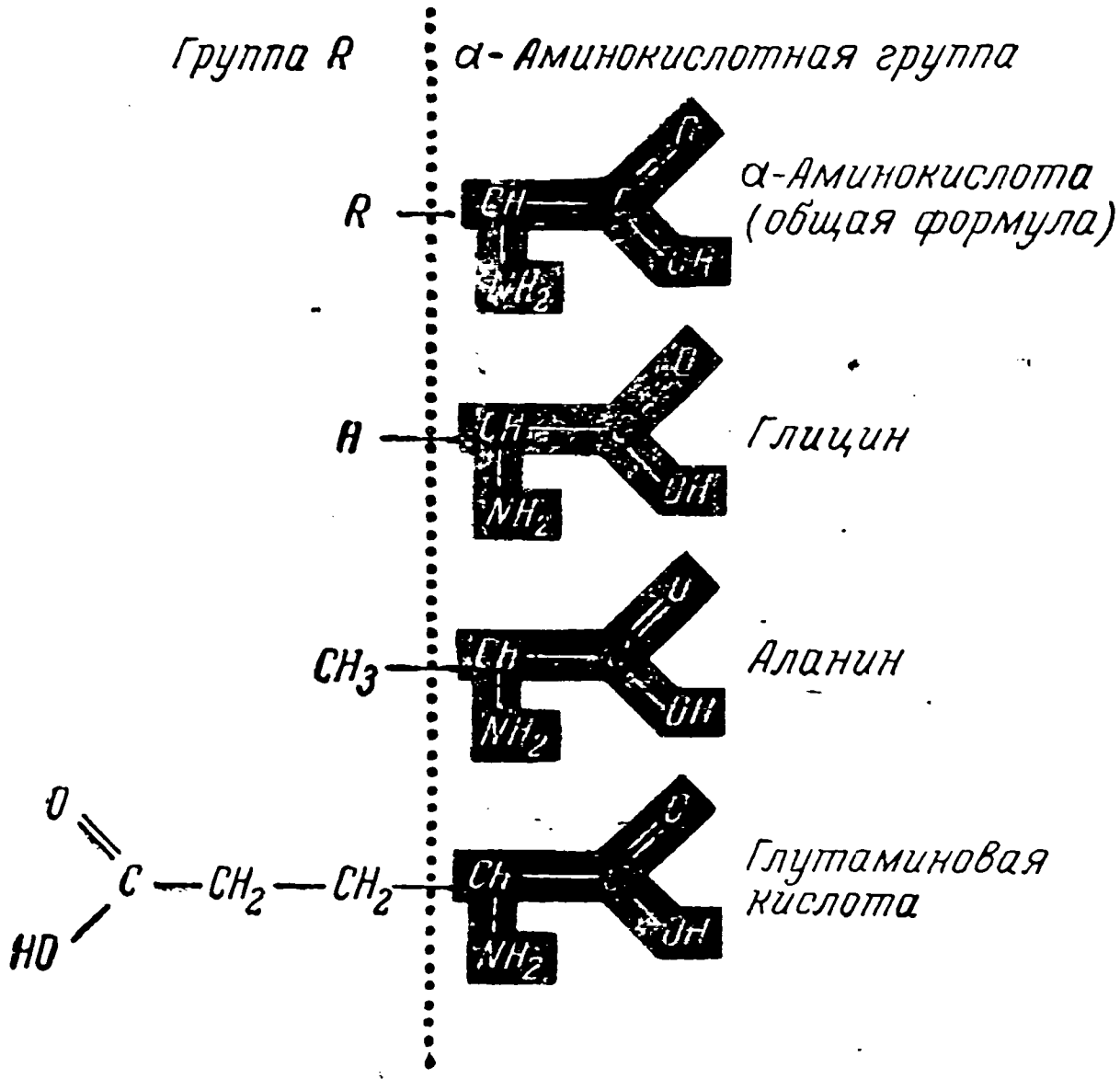


Рис. 18-13. Молекулярные структуры α-аминокислот.

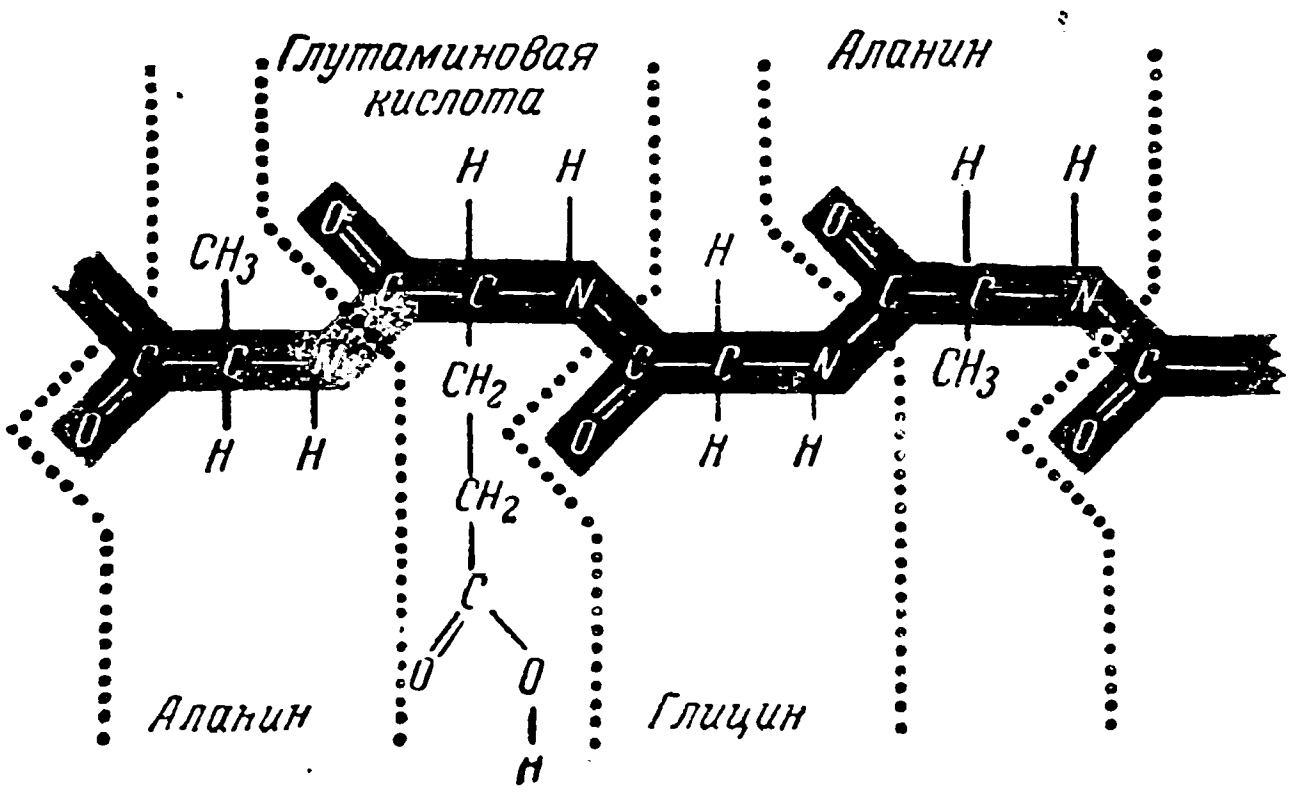


Рис. 18-14. Структура белка, показывающая амидную цепь.

УПРАЖНЕНИЕ 18-15

Подсчитайте, сколько возможных комбинаций можно составить из трех букв — А, Б и В (например, АБВ, БАВ, ААБ, ВББ и т. д.). Это убедит вас, что цепь, состоящая из 100 звеньев, в которой могут фигурировать *тридцать* различных звеньев, имеет почти неограниченное число комбинаций.

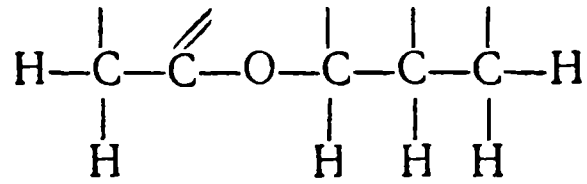
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие сведения о веществе можно получить на основании эмпирической формулы, молекулярной формулы, структурной формулы? Покажите это на примере этана C_2H_6.
2. Напишите уравнение реакции полного сгорания метана.
3. Напишите структурные формулы всех соединений $C_2H_3Cl_3$.
4. Напишите структурные формулы двух изомерных соединений, соответствующих эмпирической формуле C_3H_8O.
5. Напишите структурные формулы изомеров хлористого бутила.
6. Какую геометрическую фигуру должны образовать ядра атомов С, О и Н в молекуле спирта? Объясните.
7. При испарении 0,601 *г* вещества, имеющего эмпирическую формулу CH_2O, при 200° С и давлении 1 *атм* заполняется объем 388 *мл*. 0,301 *г* этана при тех же условиях занимает такой же объем. Какова молекулярная формула CH_2O?

   При реакции 1 моля вещества с металлическим цинком выделяется (довольно медленно) ½ моля газообразного водорода. Напишите на основании этих сведений структурную формулу.
8. Найдено, что при полном сгорании 100 *мг* соединения, содержащего только С, Н и О, образуются 149 *мг* CO_2 и 45,5 *мг* H_2O. Определите эмпирическую формулу соединения.
9. Сколько граммов этанола можно получить из 50 *г* бромистого этила? Какие предположения вы делаете при этом расчете?
10. Напишите полное уравнение реакции окисления пентанола до пентанона, используя в качестве окислителя бихромат-ион.
11. Найдено, что 1 моль органического соединения реагирует с ½ моля кислорода, образуя кислоту. К какому классу соединений относится исходное вещество?
12. Используя табл. 7-II, определите теплоту реакции на 1 моль C_2H_6 (г) при полном сгорании этана.
13. Водный раствор, содержащий 0,10 *моль/л* хлоруксусной кислоты $ClCH_2COOH$, анализировали в присутствии индикатора на содержа-

ние ионов H^+ (водн). Найдено, что их концентрация равна $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ M. Вычислите значение K_{HA} (если необходимо, вернитесь к разделу 11-3.2). Сравните это значение с K_{HA} для уксусной кислоты. Какое изменение наблюдается при замене атома водорода галогеном у атома углерода, соседнего с карбоксильной группой?

14. Приведите простейшие структурные формулы спирта, альдегида и кислоты, полученных из метана; этана; бутана; октана.
15. Напишите уравнения реакций, по которым можно получить метиламин из иодистого метила.
16. Напишите уравнения реакций образования сложных эфиров — метилового эфира масляной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты.
17. По приведенной структурной формуле сложного эфира напишите формулы кислоты и спирта, из которых он получен:



18. Сколько граммов ацетамида можно получить из 3,1 *г* метилового эфира уксусной кислоты? Предположим, что эфир реагирует полностью [см. уравнение (27), стр. 503].
19. При реакции кислоты RCOOH и спирта R′OH образуется сложный эфир RCOOR′. Реакция проводится в инертном растворителе.
    а) Напишите выражение для равновесных концентраций реагирующих веществ, включая концентрацию образующейся воды.
    б) Вычислите равновесную концентрацию сложного эфира, если $K = 10$; концентрации остальных веществ *в состоянии равновесия* таковы:

$$[RCOOH] = 0{,}1M$$

$$[R'OH] = 0{,}1M$$

$$[H_2O] = 1{,}0M$$

    в) Повторите вычисления пункта (б) для других равновесных концентраций:

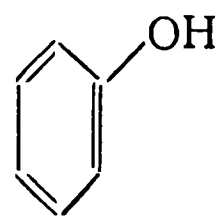
$$[RCOOH] = 0{,}3M$$

$$[R'OH] = 0{,}3M$$

$$[H_2O] = 1{,}0M$$

20. Напишите эмпирические, молекулярные и структурные формулы всех изомеров бутена.
21. Существуют три изомера дихлорбензола (эмпирическая формула C_3H_2Cl). Напишите их структурные формулы.

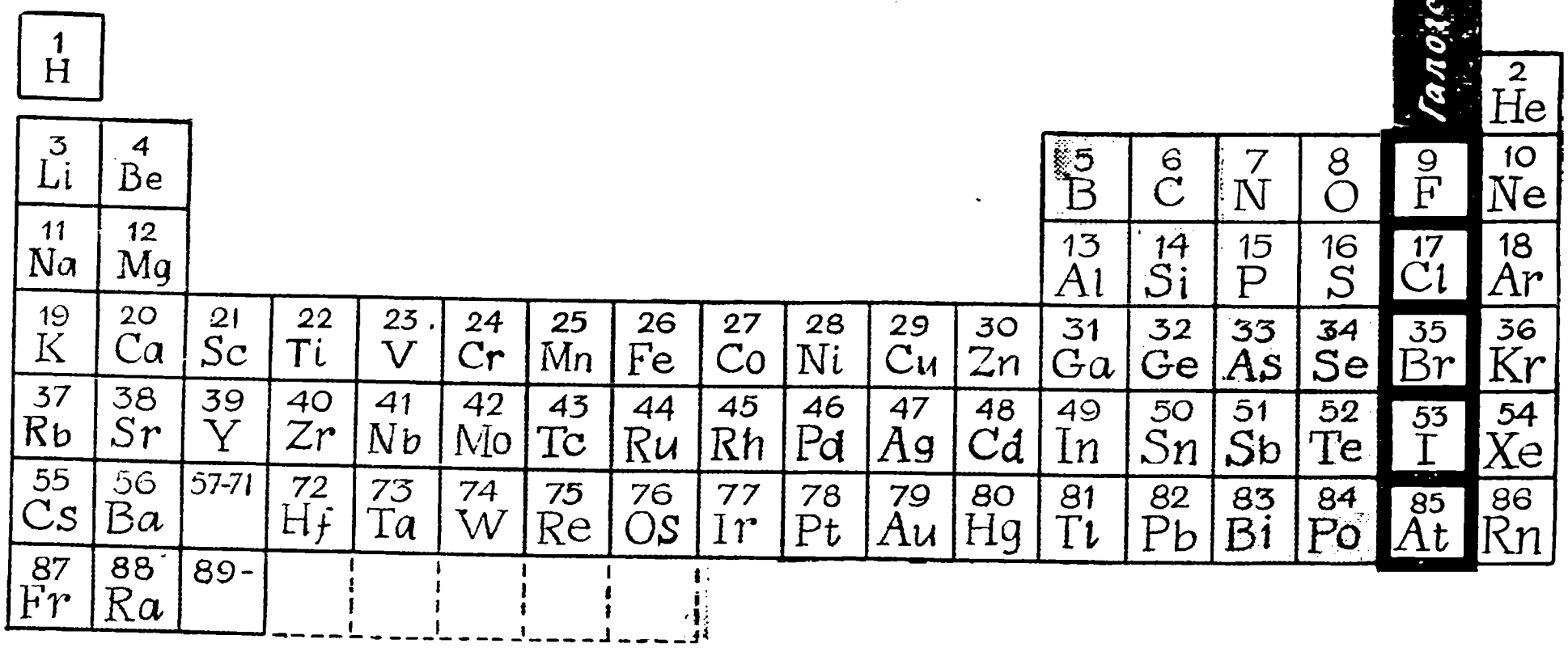
22. Рассмотрите органическое соединение фенол



а) Предскажите величину угла, образованного связями С—О и О—Н. Объясните ваш ответ, вспомнив, какие орбиты атома кислорода используются для образования этих связей.
б) Предскажите (приблизительно) температуру кипения фенола. (Температура кипения бензола равна 80° С.) Объясните ответ.
в) Напишите уравнение реакции, в которой фенол является донором протонов (в воде).
г) В 1,0 *М* водном растворе фенола $[H^+] = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$. Вычислите *К*.

ГЛАВА **19**

Галогены



Галогены — это элементы, расположенные в правой части периодической таблицы, в группе, которая находится непосредственно перед группой инертных газов. Элементы этой группы — фтор, хлор, бром, иод и астат — имеют заметное сходство и некоторые общие тенденции в изменении химических свойств. Такое сходство естественно, так как электронное строение внешних уровней у всех этих элементов одинаково. Каждый элемент имеет на один электрон меньше, чем последующий инертный газ. Различия в химическом поведении галогенов нетрудно понять в свете увеличения заряда ядра, числа электронов и размера атома при перемещении сверху вниз по этой группе периодической таблицы.

19-1. СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ

Нам уже известны некоторые свойства галогенов. Все они — очень реакционноспособные элементы, которые при нормальных условиях существуют в виде двухатомных молекул с ковалентными связями. Все эти вещества окрашены: газообразный фтор имеет бледно-желтый цвет, газообразный хлор — желто-зеленый цвет, газообразный бром — красно-

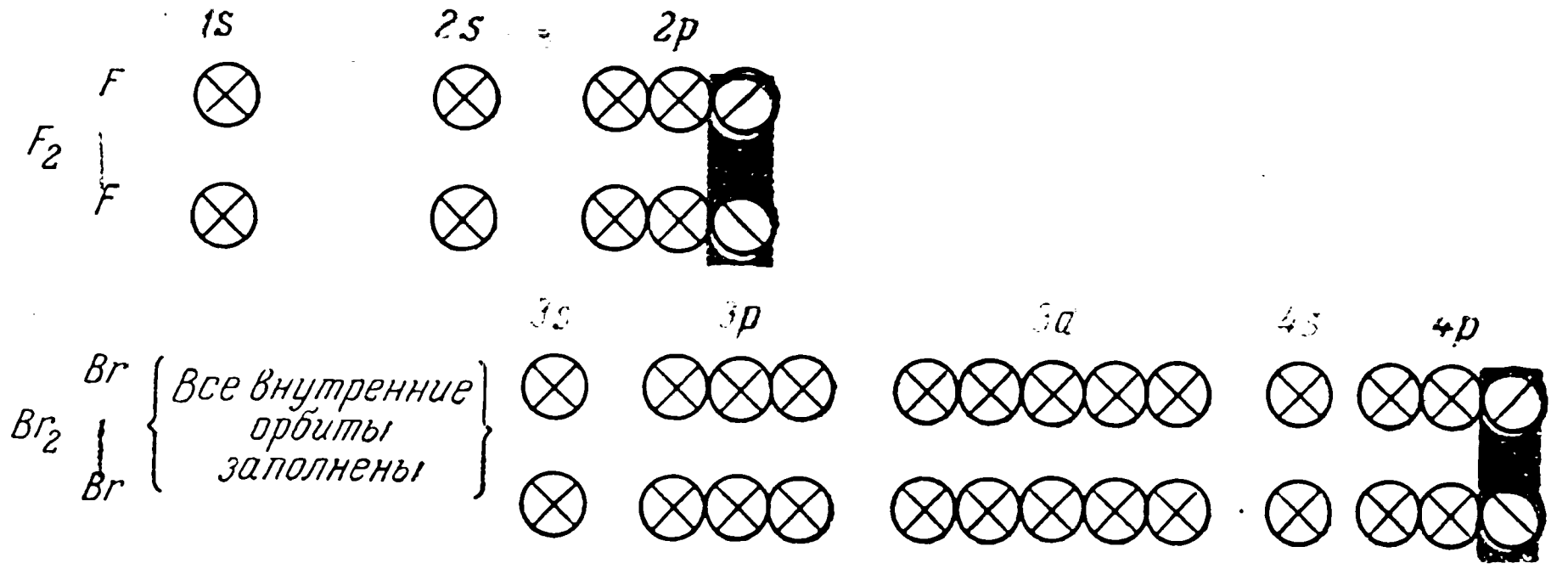


Рис. 19-1 Связи в молекулах F_2 и Br_2, представленные с помощью электронных орбит.

оранжевый и газообразный иод — фиолетовый. Все галогены токсичны и поэтому опасны. Самый токсичный из них — фтор F_2. Опасность отравления уменьшается с увеличением порядкового номера галогена. Однако даже с иодом I_2 надо обращаться осторожно*.

19-1.1. Электронные конфигурации атомов галогенов

В табл. 19-1 приведены электронные конфигурации атомов галогенов (используются обозначения, введенные в разделе 15-1.6). Верхний индекс показывает число электронов на орбите данного типа, буквы *s*, *p* и *d* указывают на форму орбиты, а число перед буквой — главное квантовое число орбиты. Важно отметить, что каждый из галогенов имеет на

Таблица 19-1

Электронные конфигурации и значения энергии ионизации галогенов

Элемент	Символ	Заряд ядра	Электронная конфигурация		Энергия ионизации E_1, *ккал/моль*
			электроны внутренних орбит	валентные электроны	
Фтор	F	9+	$1s^2$	$2s^22p^5$	401,5
Хлор	Cl	17+	$1s^22s^22p^6$	$3s^23p^5$	300
Бром	Br	35+	. . $3s^23p^6$	$3d^{10}4s^24p^5$	273
Иод	I	53+	. . $4s^24p^6$	$4d^{10}5s^25p^5$	241

один электрон меньше, чем требуется для заполнения уровней энергии внешнего слоя. Во всех случаях на внешних *p*-орбитах недостает одного электрона. Поэтому каждый атом галогена может присоединять один

* Эти элементы вызывают очень неприятные ожоги, которые медленно заживают. Особенно подвержены действию галогенов слизистые оболочки; так, отравление хлором вызывает отек легких. Работать с этими веществами неопытные люди должны только под непосредственным наблюдением специалистов.

электрон, не используя при этом орбиты с более высокими главными квантовыми числами. В результате обобщения электрона, который часть времени находится на валентной орбите другого атома, образуется ковалентная связь с атомом галогена. Органические соединения (например, бромистый этил C_2H_5Br) и молекулы галогенов (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) содержат ковалентно связанные атомы галогена. Аналогия в распределении электронов на орбитах в молекулах F_2 и Br_2 иллюстрируется рис. 19-1.

При рассмотрении электронных формул молекул Br_2 и I_2 возникает вопрос о том, сколько же электронов целесообразно в них показывать. Оба эти элемента находятся в длинных периодах периодической таблицы, и их предпоследние электронные слои содержат по 18 электронов. Однако в большинстве случаев достаточно показывать лишь валентные электроны на внешних *s*- и *p*-орбитах. Поэтому 3*d*-орбиты атома брома обычно не учитываются, и электронные формулы F_2 и Br_2 выглядят так, как изображено на рис. 19-2.



Рис. 19-2. Связи в молекулах F_2, и Br_2, представленные с помощью электронов. Для удобства валентные 3d-электроны брома не указаны.

В табл. 19-I приводятся также значения энергии ионизации атомов газообразных галогенов. Эти значения заметно уменьшаются при переходе от одного элемента к другому вниз по группе периодической таблицы. Тем не менее все они очень велики по сравнению с соответствующими значениями для щелочных металлов (сравните с энергией ионизации натрия, которая составляет лишь 118,4 *ккал*). Следовательно, если какой-либо галоген реагирует со щелочным металлом, то образуется ионное твердое вещество. Такие ионные твердые вещества, или соли, содержат ионы галогенов F^-, Cl^-, Br^- или I^-, электронные конфигурации которых соответствуют электронным конфигурациям инертных газов.

19-1.2. Размеры атомов и ионов галогенов

Для того чтобы говорить о «размере» атома или иона, надо решить, что́ принимать за «границы» атома. Из квантовой механики мы знаем, что атом не имеет четких границ. Тем не менее химики считают удобным определять размеры атомов путем измерения расстояний между одинаковыми атомами в кристаллической решетке и молекуле. Таким образом, размер атома определяется экспериментально — путем измерения расстояния между одинаковыми атомами.

Например, на рис. 19-3 сравниваются размеры, приписываемые атомам галогенов в элементарном состоянии. *Половина расстояния между одинаковыми атомами, измеренного экспериментально, называется* **ковален-**

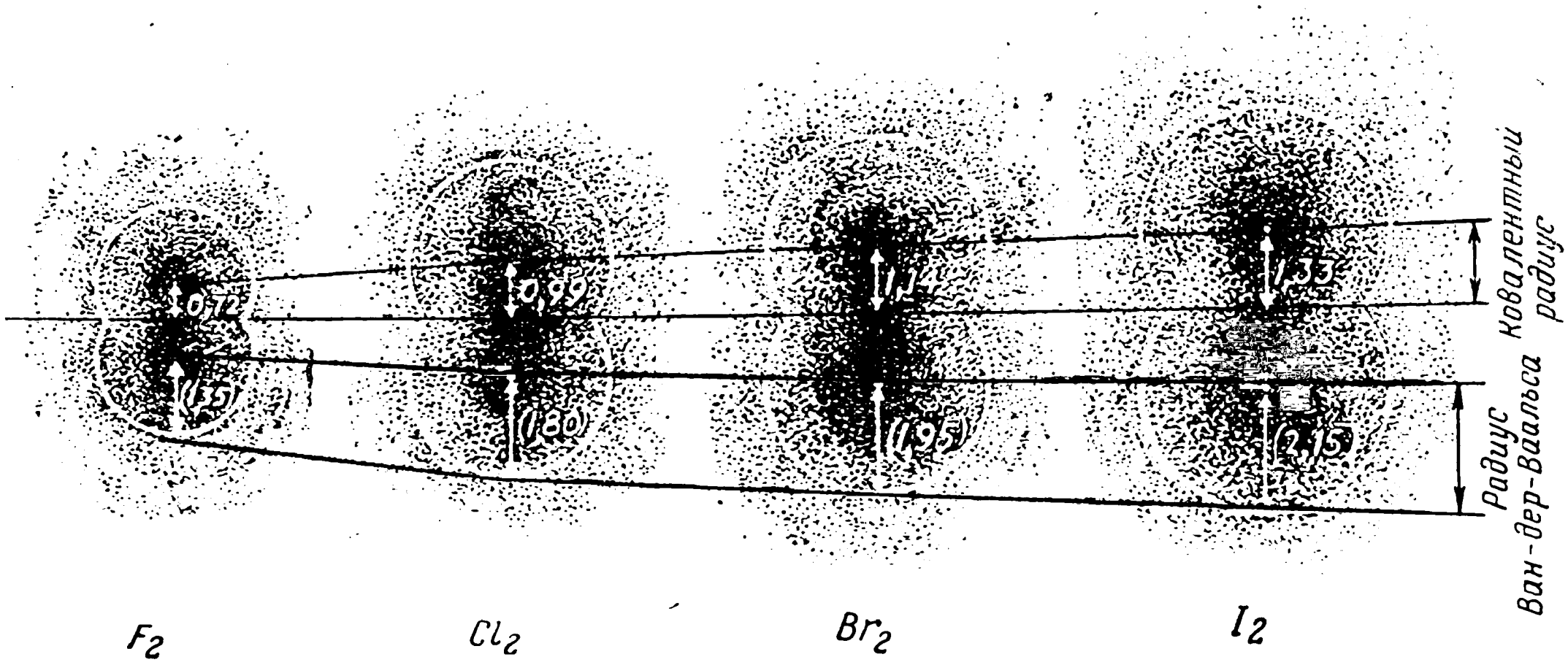


Рис. 19-3. Ковалентные радиусы и радиусы Ван дер Ваальса (в скобках) галогенов, выраженные в ангстремах.

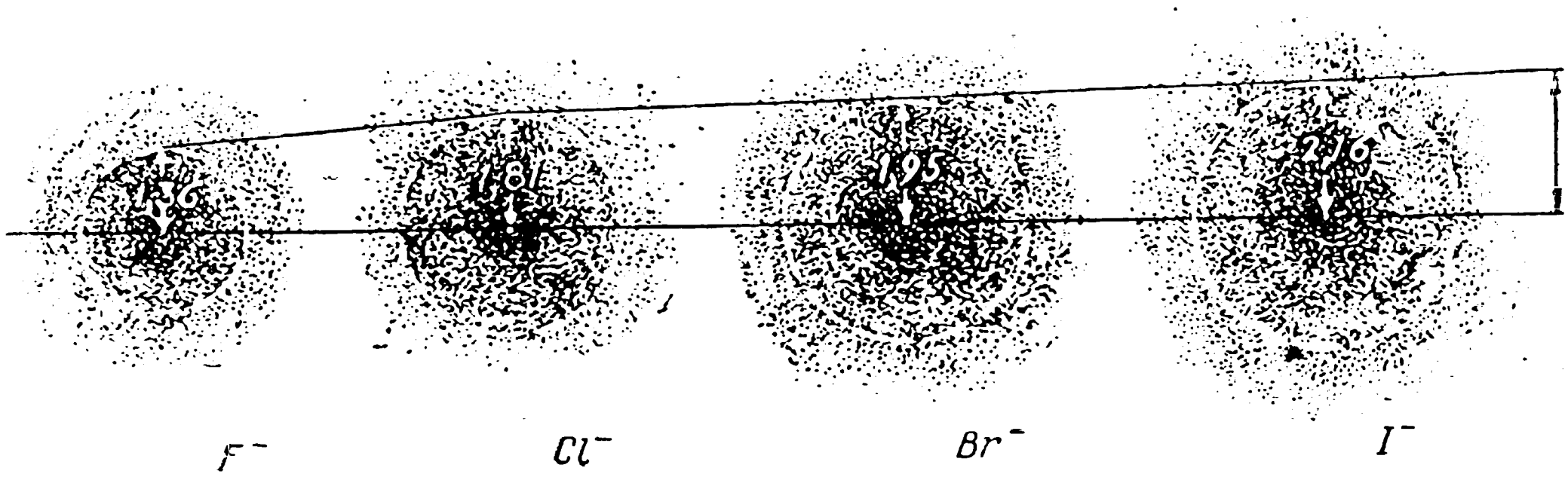


Рис 19-4 Ионные радиусы галоген-ионов, выраженные в ангстремах.

тным радиусом. Эта величина показывает, насколько близко атом галогена может приблизиться к другому атому, *с которым он связан.*

Расстояние между атомами, непосредственно не связанными, по-видимому, будет больше. В качестве меры этой величины можно взять половину расстояния между соседними молекулами в твердом состоянии. Эта величина называется эффективным радиусом межмолекулярного взаимодействия (или радиусом Ван дер Ваальса), который на рис. 19-3 показан черными линиями. Это эффективный радиус, а не реальный, так как в действительности электронное облако имеет значительно меньшие размеры.

Величины эффективных радиусов помогают объяснить и предсказать длины связей в других ковалентных соединениях галогенов. Например, если атом хлора образует связь с атомом углерода (как в четыреххлористом углероде CCl_4), то длину связи C—Cl можно представить суммой ковалентных радиусов атома хлора и атома углерода. Ковалентный радиус углерода, определенный в алмазе, равен 0,77 Å, поэтому длина связи C—Cl приблизительно будет равна (0,77 + 0,99) = 1,76 Å. Длина связи углерод — хлор, определенная экспериментально, равна 1,77 Å.

УПРАЖНЕНИЕ 19-1

Используя ковалентный радиус углерода, равный 0,77 Å, и ковалентные радиусы галогенов, указанные на рис. 19-3, определите длину связи C—X для молекул CF_4, CBr_4 и CI_4. Сравните полученные величины с экспериментальными значениями: C—F в CF_4 = 1,32 Å, C—Br в CBr_4=1,94 Å, C—I в CI_4=2,15 Å.

На рис. 19-4 сравниваются эффективные размеры ионов галогенов. Каждое значение получено при исследовании кристаллических структур многих солей, содержащих определенный ион галогена. Эффективный размер иона галогена называется *ионным радиусом.* Эти радиусы больше

Таблица 19-II

Размеры атомов галогенов, температуры плавления, температуры кипения и константы диссоциации молекул галогенов

Галоген X	Ковалентный радиус в X_2, Å	Радиус Ван дер Ваальса в X_2, Å	Ионный радиус (ион I—), Å	Температура плавления X_2, °K	Температура кипения X_2, °K	Энергия связи X_2, *ккал*	Константа диссоциации X_2 при 1000°C
Фтор F	0,72	1,35	1,36	55	85	36	—
Хлор Cl	0,99	1,80	1,81	172	238,9	57,1	10^{-8}
Бром Br	1,14	1,95	1,95	265,7	331,8	45,5	$8 \cdot 10^{-3}$
Иод I	1,33	2,15	2,16	387	457	35,6	10^{-1}

ковалентных радиусов и близки к радиусам Ван дер Ваальса нейтральных атомов.

Значения ковалентных радиусов, радиусов Ван дер Ваальса и ионных радиусов, а также некоторые физические и химические свойства галогенов приведены в табл. 19-II. На основании данных этой таблицы можно сделать интересные выводы. Для каждого типа радиусов наблюдается постепенное увеличение их при переходе сверху вниз по группе галогенов. Такое увеличение размеров отражает тот факт, что с увеличением порядкового номера элемента электроны располагаются на орбитах с более высокими уровнями энергии. Кроме того, при переходе сверху вниз по периодической таблице мы обнаруживаем увеличение температур кипения и температур плавления элементов. Такая тенденция наблюдается для ряда молекулярных твердых веществ, в которых молекулы удерживаются друг около друга в основном за счет вандерваальсовых сил. Такие силы увеличиваются в случае сложных молекул с большим числом электронов.

В последней колонке табл. 19-II приведены константы диссоциации для реакций типа

$$X_2\ (г) \rightleftarrows 2X\ (г) \qquad (1)$$

с константой равновесия

$$K = \frac{[X]^2}{[X_2]}$$

Здесь $[X]$ — парциальное давление атомов X; $[X_2]$ — парциальное давление молекул X_2.

Мы снова отмечаем, что K возрастает в ряду Cl_2, Br_2, I_2. Состояние равновесия определяется двумя факторами: склонностью к достижению состояния с минимальной энергией и склонностью к максимальной неупорядоченности. Фактор неупорядоченности приблизительно одинаков для этих трех галогенов, поэтому константы равновесия при диссоциации определяются главным образом энергетическим эффектом. В каждой из этих реакций диссоциации (Cl_2, Br_2 и I_2) энергия поглощается. Однако для разрыва связи в молекуле Br_2 требуется больше энергии, чем для разрыва связи в молекуле I_2. Еще большее количество энергии требуется для разрыва связи в молекуле Cl_2. Величина поглощаемой энергии объясняет тенденцию в изменении констант равновесия. Почему энергия связи в Cl_2 больше, чем в Br_2, а в Br_2 больше, чем в I_2? По-видимому, это зависит от размера атомов. Два атома галогена удерживаются друг около друга вследствие того, что пара электронов находится одновременно около обоих ядер. Но чем больше атомы галогена, тем на большем расстоянии от ядра находятся эти электроны, образующие связь. Поскольку электростатические силы уменьшаются с увеличением расстояния энергия связи тоже уменьшается.

Константа диссоциации F_2 при 1000° С неизвестна, а энергия связи F_2 была определена лишь недавно. Большинство химиков было удивлено тем, что энергия, необходимая для разрыва связи в молекуле F_2, гораздо

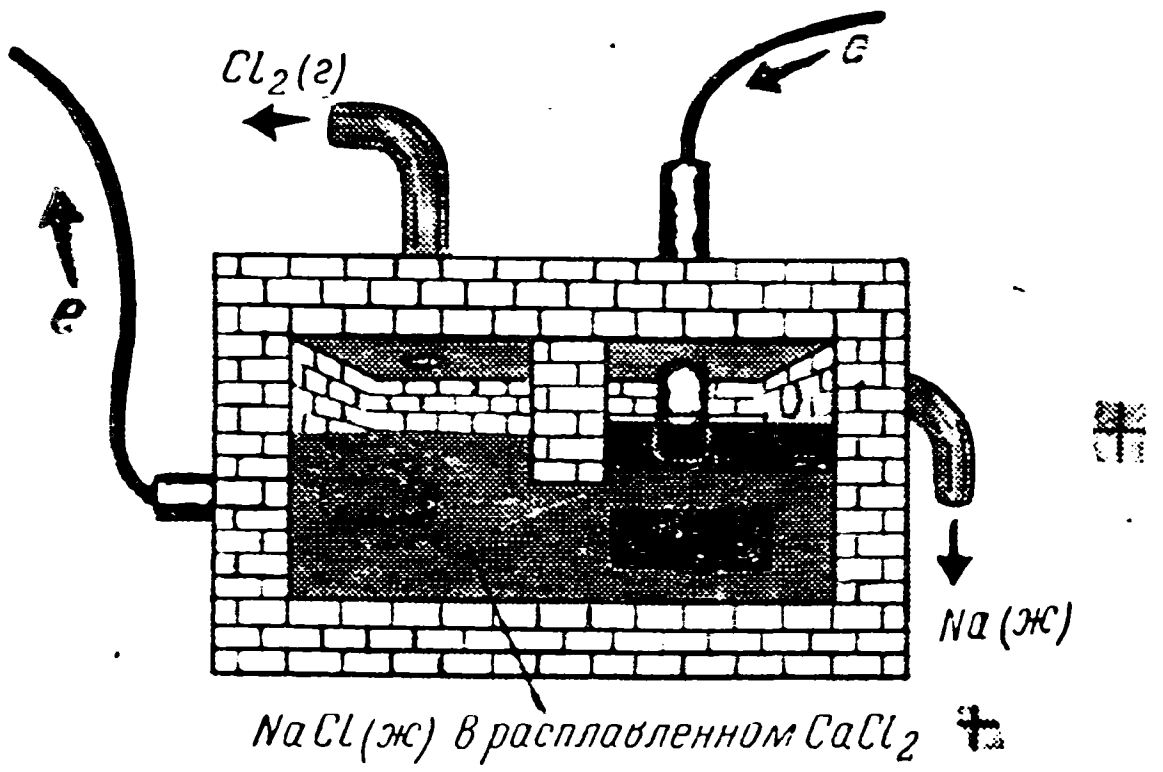


Рис. 19-5 Получение хлора и натрия электролизом расплавленного хлористого натрия

ниже, чем энергия для Cl_2. Этот факт до сих пор не нашел объяснения, но, так как свойства остальных галогенов хорошо объясняются с учетом размера их атомов, химики склонны рассматривать фтор как особый случай.

УПРАЖНЕНИЕ 19-2

Подумайте, как будет изменяться энергия ионизации E_1 атомов галогенов. Сравните ваши предположения с экспериментальными значениями энергии ионизации, приведенными в табл. 19-I.

19-2. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Большинство реакций галогенов является реакциями окисления — восстановления. Галогены настолько реакционноспособны, что в природе в свободном состоянии не встречаются. Галогены можно получать из их соединений (солей). Мы кратко рассмотрим получение этих элементов, а затем изучим некоторые их наиболее интересные свойства.

19-2.1. Получение галогенов

Для получения фтора и хлора используется электролиз их солей. Например, хлор получают электролизом расплавленного хлористого натрия, который для понижения температуры плавления предварительно смешивают с хлористым кальцием $CaCl_2$. На рис. 19-5 показан электролизер. На одном электроде образуется расплавленный натрий, а на другом — газообразный хлор.

УПРАЖНЕНИЕ 19-3

На левом электроде (рис. 19-5) происходит реакция $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(г) + e$, а на правом электроде — реакция $Na^+ + e \rightarrow Na$ (ж). Какой электрод является анодом, а какой — катодом? Используя записанные уравнения электродных реакций, напишите уравнение суммарной реакции, происходящей в электролизере.

Газообразный фтор также получают электролизом расплавленных фтористых солей. Для получения брома и иода используют более простые методы. Бром Br_2 и иод I_2 получают обычно химическим окислением их солей, используя в качестве окислителя газообразный хлор. Это экономически выгодно, так как хлор — сравнительно дешевый химический реагент.

$$2I^- (водн) + Cl_2 (г) \longrightarrow I_2 (тв) + 2Cl^- (водн) \quad (2)$$

$$2Br^- (водн) + Cl_2 (г) \longrightarrow Br_2 (г) + 2Cl^- (водн) \quad (3)$$

УПРАЖНЕНИЕ 19-4

Используя значения нормальных электродных потенциалов E_0 для реакции типа $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$, покажите, что для получения Br_2 из Br^- и I_2 из I^- можно применять Cl_2, а для получения F_2 из F^- — нельзя.

19-2.2. Восстановление галогенов

Вещество, которое легко восстанавливается, является сильным окислителем. Окислительная способность галогенов изменяется закономерно: самый сильный окислитель — фтор, а самый слабый — иод. С другой стороны, иод-ион иногда может быть восстановлен, а фтор-ион — никогда. Такому поведению соответствуют значения E_0 реакций окисления:

$$2F^- \longrightarrow F_2 + 2e \qquad E_0 = -2{,}87\ в \quad (4)$$

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e \qquad E_0 = -1{,}36\ в \quad (5)$$

$$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e \qquad E_0 = -1{,}07\ в \quad (6)$$

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e \qquad E_0 = -0{,}53\ в \quad (7)$$

Изменение окислительной способности количественно выражается изменением значений E_0. Нормальный электродный потенциал реакции (4), равный —2,87 *в*, указывает на то, что ион фтора F^- с трудом отдает свой электрон. Наоборот, молекула F_2 стремится присоединить электроны. Следовательно, F_2 легко восстанавливается, т. е. является сильным окислителем. Потенциал E_0 реакции (7) равен —0,53 *в*. Иод-ион I^- имеет умеренную склонность к отдаче электрона, т. е. к окислению I^- до I_2.

Другими словами, иод-ион может окисляться, будучи сам восстановителем. У молекулы I_2, наоборот, склонность присоединять электроны выражена лишь умеренно. Иод довольно легко можно восстановить, и, следовательно, он проявляет свойства окислителя.

Как можно объяснить такое изменение электродных потенциалов и окислительную способность галогенов? Представим, например, что реакция (7) протекает в несколько более простых стадий:

$2I^-$ (водн) $\longrightarrow$ $2I^-$ (г)	Дегидратация	(8)
$2I^-$ (г) $\longrightarrow$ $2I$ (г $+$ $2e$ (г)	Отрыв электронов	(9)
$2I$ (г) $\longrightarrow$ I_2 (г)	Образование молекулы	(10)
I_2 (г) $\longrightarrow$ I_2 (тв)	Конденсация	(11)
$2I^-$ (водн) $\longrightarrow$ I_2 (тв) $+$ $2e$ (г)	Суммарная реакция	(12)

Мы можем рассматривать энергетический эффект, сопровождающий реакцию (12), как сумму энергетических эффектов гипотетических промежуточных стадий (8) — (11). Поскольку склонность к достижению состояния с минимальной энергией — один из факторов, определяющих равновесие, изменение энергии влияет на E_0. Стадия (8) представляет собой дегидратацию: ионы I^- теряют гидратную оболочку из молекул воды. На этой стадии энергия поглощается, и, так как система приобретает некоторое количество тепла, ΔH стадии (8) положительна. На стадии (9) электроны отрываются от газообразных ионов I^- и образуются нейтральные газообразные атомы I. На этой стадии также поглощается тепло, и ΔH тоже положительна. На стадии (10) два атома иода соединяются, образуя двухатомную молекулу. Этот процесс противоположен разрыву связи в молекуле I_2; при этом энергия освобождается и система теряет энергию, так что ΔH для стадии (10) отрицательна. На стадии (11) газообразные молекулы I_2 образуют твердые кристаллы иода. Этот процесс противоположен испарению твердого вещества и тоже сопровождается выделением энергии. Какой из галоген-ионов является лучшим восстановителем — это зависит в

Таблица 19-III

Энергетические эффекты некоторых реакций атомов и ионов галогенов (*ккал*)

Галоген	Дегидратация $2X^-$ (водн) $\rightarrow$ $\rightarrow 2X^-$ (г)	Отрыв электронов $2X^-$ (г) $\rightarrow$ $\rightarrow 2X$ (г) $+2e$ (г)	Образование молекулы $2X$ (г) $\rightarrow X_2$ (г)	Конденсация X_2 (г) $\rightarrow X_2$ (тв.) (нормальные условия)	Суммарная реакция $2X^-$ (водн) $\rightarrow$ $\rightarrow X_2$ (тв.) $+2e$ (2)
F	+246	+162	—36	— 1,6	+369
Cl	+178	+171	—58	— 4,4	+287
Br	+162	+161	—46	— 7	+270
I	+144	+146	—36	—10	+244

основном от энергетического эффекта суммарной реакции, включающей отдельные стадии. Галоген-ион, который требует минимальной энергии для превращения его в атом галогена, должен быть самым лучшим восстановителем. В табл. 19-III приведены экспериментальные значения энергии, соответствующие каждой стадии, для четырех галогенов (X используется как общий символ атома галогена).

Следует отметить, что на стадиях дегидратации и отрыва электронов затрачивается наибольшее количество энергии. Затрата энергии, необходимая для каждого из этих процессов, уменьшается с увеличением атомного веса для трех последних галогенов. Для фтора энергия дегидратации составляет больше половины общей энергии, а энергия отрыва электронов составляет основную часть положительной энергии. Сравнение цифр в последней колонке показывает, что общее изменение энергии суммарной реакции образует последовательный ряд, который можно грубо сопоставить с изменением E_0. Те электродные реакции, для которых величина E_0 достигает наибольшего отрицательного значения, являются реакциями, для осуществления которых необходима наибольшая затрата энергии. Поэтому они обладают наименьшей тенденцией к осуществлению по приведенной схеме: например, $2F^- \rightarrow F_2 + 2e$. Поэтому рассмотрение величин энергетических эффектов, приведенных в последней колонке табл. 19-III, действительно помогает объяснить, почему иод-ион является лучшим восстановителем, чем фтор-ион. Они объясняют также, почему F_2 — самый сильный окислитель из всех галогенов. В водном растворе сродство фтора к электрону и довольно сильное притяжение между молекулами воды и F^- делают F_2 хорошим окислителем.

Галогены реакционноспособны даже в отсутствие воды. Все галогены весьма энергично реагируют с большинством металлов, образуя простые галогениды. Медь и никель, однако, совершенно инертны по отношению к F_2. Эта кажущаяся инертность объясняется тем, что на поверхности каждого из этих металлов образуется тонкий слой фторида, который защищает металл от дальнейшего действия фтора.

19-2.3. Иодометрия

Электродные реакции, при которых происходит превращение $I^- — I_2$, нашли очень большое практическое применение. Использование иона I^- в качестве восстановителя и I_2 в качестве окислителя, особенно для количественных определений, называется **иодометрией.**

Эта реакция характеризуется потенциалом $E_0 = -0{,}53$ *в*; I^- не является сильным восстановителем, так же как и I_2 не является сильным окислителем:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e \qquad E_0 = -0{,}53\ в \qquad (13)$$

В приложении 3 приводится много электродных реакций, нормальные

электродные потенциалы которых E_0 более отрицательны, чем —0,53 *в*. Например, иод-ион можно количественно окислить до I_2 с помощью Fe^{3+}, Br^{2+}, MnO_2, $Cr_2O_7^{2-}$, Cl_2 и MnO_4^-. С другой стороны, имеется много реакций, для которых потенциал E_0 менее отрицателен, чем —0,53 *в*. Например, I_2 можно количественно восстановить до I^- с помощью Sn^{2+}, H_2SO_3 и Cr^{2+}. *Широкое применение реакций I^-—I_2 основано на том, что все перечисленные вещества реагируют быстро и без побочных реакций.*

Помимо указанных реакций, иод используется как очень чувствительный и специфичный индикатор. Иод реагирует с крахмалом, образуя окрашенный в синий цвет комплекс. Этот комплекс имеет такую интенсивную окраску, что I_2 может быть обнаружен в концентрациях меньше 10^{-5} *моль/л*. На этом основана количественная проба на иод, известная под названием «иод-крахмальной» пробы. Еще более важно, что этот комплекс является чувствительным индикатором при окислительно-восстановительном титровании для реакций, сопровождающихся превращением I^-—I_2.

УПРАЖНЕНИЕ 19-5

Уравняйте реакцию, которая происходит при окислении I^- до I_2 перманганатом калия $KMnO_4$ в кислой среде (MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+}).

19-2.4. Атомы галогенов в состоянии формально положительной валентности. Кислородсодержащие кислоты галогенов

Все галогены, кроме фтора, можно перевести в соединения, в которых они обладают положительной валентностью *. Чаще всего такая положительная валентность встречается в соединениях, называемых кислородсодержащими кислотами галогенов, и в их ионах.

Соединения типа $HClO_3$, $HClO_4$ и т. д. представляют собой кислородсодержащие кислоты галогенов. Хлор и иод образуют ряд таких кислот, в которых они имеют степень окисления 1+, 3+, 5+ или 7+. Для хлора этот ряд включает HClO (хлорноватистая кислота), $HClO_2$ (хлористая кислота), $HClO_3$ (хлорноватая кислота) и $HClO_4$ (хлорная кислота). Хотя работать с этими неустойчивыми веществами нелегко, их водные растворы были исследованы с целью установления способности к отдаче протонов. HClO — слабая кислота, $HClO_2$ — несколько более сильная, $HClO_3$— очень сильная кислота и $HClO_4$ — самая сильная из них. (Хлорная кислота $HClO_4$ относится к числу наиболее сильных из всех известных кислот.)

---

* В действительности заряды 1+, 3+, 5+ и 7+ на атомах галогенов в их кислородсодержащих соединениях носят во многом формальный характер, так как связи O—X принципиально ковалентны. — *Прим. ред.*

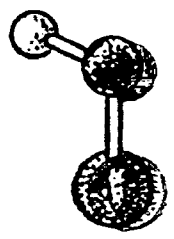
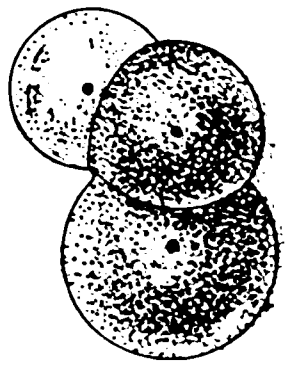
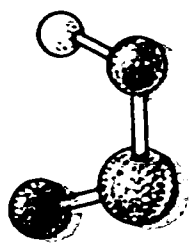
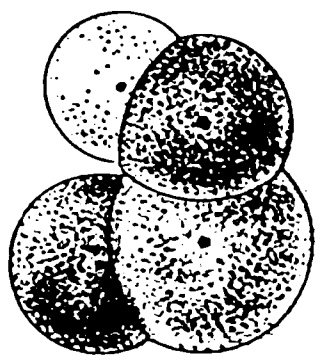
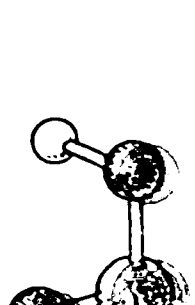
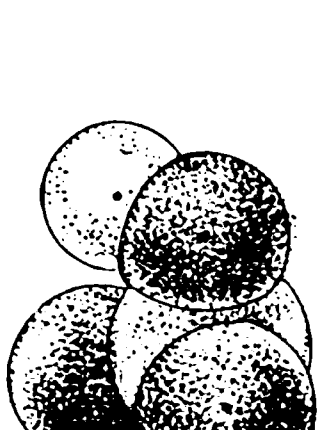
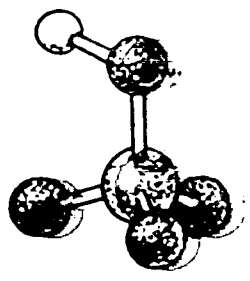
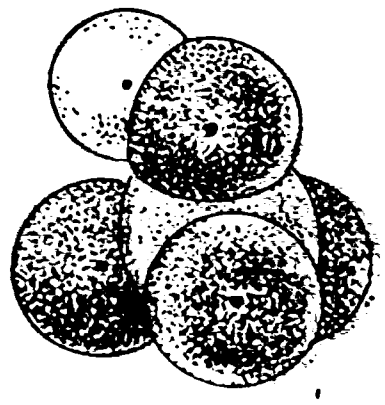
Название	Формула	Модели молекул	
Хлорноватистая кислота	HOCl		
Хлористая кислота	$HOClO$ $(HClO_2)$		
Хлорноватая кислота	$HOClO_2$ $(HClO_3)$		
Хлорная кислота	$HOClO_3$ $(HClO_4)$		

Рис. 19-6. Предполагаемые структуры кислородсодержащих кислот хлора.

Теперь мы попытаемся объяснить наблюдаемую закономерность в изменении силы кислот, используя сведения о структуре этих соединений. На рис. 19-6 показано предполагаемое расположение атомов в этих молекулах. Очевидно, что в каждом случае для отщепления протона необходим разрыв водород-кислородной связи. Последовательное уменьшение прочности связи водород — кислород при переходе от хлорноватистой кислоты к хлорной объясняет закономерность в изменении кислотных свойств. Как объяснить тот факт, что прочность связи изменяется в приведенном ряду? Формально мы говорим, что степень окисления хлора изменяется в ряду кислот от 1+ до 3+, 5+ и 7+, но в действительности ионов Cl^{+}, Cl^{3+}, Cl^{5+} и Cl^{7+} в этих кислотах не существует. Степень окисления введена лишь условно для подсчета электрических зарядов, как указывалось в разделе 12-3.3. На самом же деле увеличивается лишь число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. Каждый раз, когда образуется новая связь кислорода с хлором, от атома хлора, а следовательно, и от первичной связи O — Cl оттягивается некоторая «доля» общего числа электронов. В результате этого электроны оттягиваются и от связи O — H, которая потому ослабляется.

Такое увеличение силы кислот с возрастанием степени окисления центрального атома является общим случаем. Например, азотная кислота HNO_3, в которой степень окисления азота равна 5+,— более сильная кислота, чем азотистая кислота HNO_2 (степень окисления азота 3+); серная кислота H_2SO_4 (степень окисления серы 6+)— гораздо более сильная кислота, чем сернистая кислота H_2SO_3 (степень окисления серы 4+). Найдено логичное, а следовательно, и приемлемое объяснение. Если к центральному атому присоединяется дополнительный атом кислорода, то прочность O — H в связанных с тем же центральным атомом OH-группах уменьшается.

Кислородсодержащие кислоты галогенов и их анионы очень легко восстанавливаются: они являются сильными *окислителями*. Когда они действуют как окислители, галоген в них восстанавливается и степень его окисления уменьшается. Степень окисления полученного вещества зависит от многих факторов, в частности от кислотности среды, силы и количества восстановителя и от температуры.

Например, использование раствора гипохлорита натрия NaOCl в качестве отбеливающего средства зависит от окислительного действия иона гипохлорита OCl^{-}. Иодат-ион IO_3^{-} — тоже сильный окислитель, как показывает E_0 реакции I_2 — IO_3^{-}:

$$I_2 + 6H_2O \longrightarrow 2IO_3^{-} + 12H^{+} + 10e \qquad E_0 = -1{,}2\ в \qquad (14)$$

Аналогичные ионы, содержащие хлор и бром, — хлорат ClO_3^{-} и бромат BrO_3^{-} — имеют еще более отрицательный потенциал E_0. Следовательно, эти ионы являются еще более сильными окислителями.

Неудивительно, что в кислом и щелочном растворах соединения галогенов ведут себя по-разному. Например, иод в кислом растворе весьма устойчив, а в щелочном растворе он самопроизвольно окисляется в ион IO_3^- (степень окисления 5+). Причину этого можно понять на примере двух полуреакций:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e \qquad E_0 = -0{,}53\ в \tag{15}$$

$$I_2 + 6H_2O \longrightarrow 2IO_3^- + 12H^+ + 10e \qquad E_0 = -1{,}2\ в \tag{16}$$

Потенциал E_0 для реакции (16) более отрицателен, чем E_0 для реакции (15), поэтому ион IO_3^- не будет реагировать с ионом I^-. В 1 *М* кислом растворе E_0 суммарной реакции

$$6I_2 + 6H_2O \longrightarrow 2IO_3^- + 10I^- + 12H^+ \tag{17}$$

равен (—1,2 *в*) — (—0,53 *в*) = —0,7 *в*. Поскольку E_0 суммарной реакции отрицателен, мы можем ожидать, что реакция не будет происходить самопроизвольно. Это действительно так. Теперь посмотрим, что произойдет, если концентрация ионов H^+ уменьшится настолько, что концентрация ионов OH^- будет равна 1 *М*. Если реакция протекает в щелочной среде, то в уравнении реакции записывают ионы OH^-, а не H^+. Поэтому в случае взаимодействия иода в щелочной среде реакция (16) сводится к реакции

$$I_2 + 12OH^- \longrightarrow 2IO_3^- + 6H_2O + 10e \tag{18}$$

В соответствии с принципом Ле Шателье мы можем предсказать, как будет влиять увеличение концентрации ионов OH^- на способность I_2 отдавать электроны по уравнению (18). Увеличение концентрации реагирующего вещества (иона OH^-) благоприятствует образованию продуктов реакции. Поэтому потенциал E_0 реакции (18) (1 *М* OH^-) будет более положительным, чем E_0 реакции (16) (1 *М* H^+). В 1 *М* растворе ионов OH^- $E_0 = 0{,}23$ *в*. Теперь этот потенциал E_0 более положителен, чем E_0 реакции (15) ($E_0 = -0{,}53$ *в*), поэтому может происходить суммарная реакция

$$6I_2 + 12OH^- \longrightarrow 2IO_3^- + 10I^- + 6H_2O \tag{19}$$

Эта реакция имеет потенциал E_0 = (—0,23 *в*) — (—0,53 *в*) = +0,30 *в*. Мы можем ожидать, что в щелочном растворе реакция с таким положительным значением E_0 *будет* протекать самопроизвольно (если скорость ее достаточно велика). Это и наблюдается в действительности.

Такое влияние концентрации ионов водорода на направление самопроизвольной реакции используется при промышленном получении брома. Хлорированием раствора бромистой соли получают разбавленный раствор брома:

$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 \downarrow + 2Cl^- \qquad (20)$$

Далее пары брома переносятся струей воздуха в щелочной раствор карбоната натрия (соды), в котором они растворяются с образованием бром-ионов Br^- и бромат-ионов BrO_3^- [аналогично реакции (19)]. На этой последней стадии происходит концентрирование брома. Свободный бром получают затем подкислением раствора по реакции

$$6H^+ + 5Br^- \downarrow + BrO_3^- \longrightarrow 3Br_2 \downarrow + 3H_2O \qquad (21)$$

Другой метод — получение брома из морской воды — начинается также с реакции (20). Бром получается в очень разбавленном состоянии, поэтому необходимо его дальнейшее концентрирование. Это осуществляют по реакции между SO_2 и Br_2:

$$Br_2\,(г) + SO_2\,(г) + 2H_2O\,(г) \longrightarrow 2HBr\,(г) + H_2SO_4\,(г) \qquad (22)$$

Образующиеся пары HBr имеют большое сродство к воде, поэтому они быстро растворяются в ней. При этом концентрация HBr достигает 0,5 *моль/л* — в 1000 раз больше, чем в исходной морской воде. Через этот раствор снова пропускают хлор Cl_2 для выделения брома Br_2 по реакции (20).

19-2.5. Реакция самоокисления — самовосстановления, или диспропорционирование

Иод в левой части уравнения реакции (19) имеет степень окисления нуль. В результате реакции у одних атомов иода степень окисления оказывается равной 5+, у других 1—. Иначе говоря, в реакции (19) степень окисления иода и уменьшается, и увеличивается. Такая реакция — пример самоокисления — самовосстановления, иногда называемого *диспропорционированием*. Реакции диспропорционирования типичны для галогенов.

Когда газообразный хлор пропускают через раствор NaOH, происходит реакция самоокисления — самовосстановления. В результате образуются гипохлорит-ион ClO^- и хлор-ион Cl^-:

$$Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- \downarrow + ClO^- + 2H_2O \qquad (23)$$

УПРАЖНЕНИЕ 19-6

Покажите, что при электролизе водного раствора NaCl при энергичном перемешивании может происходить реакция (23).

Если же нагреть щелочной раствор, содержащий гипохлорит-ион, то может произойти дальнейшее диспропорционирование:

$$3ClO^- \longrightarrow 2Cl^- + ClO_3^- \qquad (24)$$

В этом случае образуется хлорат-ион ClO_3^-.

19-2.6. Особенности химии фтора

В группе галогенов фтор занимает особое место из-за малого размера атома. Мы уже отмечали, что в водном растворе фтор является очень сильным окислителем и что окислительная способность обусловлена в основном большой энергией гидратации иона фтора. Другая характерная особенность фтора заключается в том, что фтористый водород по свойствам отличается от других галогеноводородов. Это объясняется особым характером взаимодействия между фтор-ионом и протонами, называемого водородной связью (см. раздел 17-2.6).

Сильное взаимодействие протонов с фтор-ионом проявляется и в другом. В водном растворе HF является слабой кислотой, в то время как HCl, HBr и HI — сильные кислоты. Константа диссоциации HF равна $6{,}7 \cdot 10^{-4}$, т. е. в 0,1 *M* растворе HF диссоциирует меньше чем на 10%.

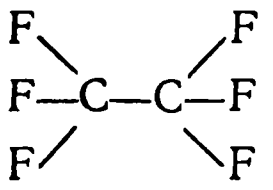
Еще одно различие между HF и другими галогеноводородами — HCl, HBr и HI — состоит в том, что фтористый водород реагирует со стеклом. Фтористоводородную (плавиковую) кислоту нельзя хранить в стеклянных бутылях, так как она реагирует с двуокисью кремния SiO_2, содержащейся в стекле. Хлористоводородную (соляную) кислоту любой концентрации можно хранить в стеклянных бутылях длительное время, и при этом реакции со стеклом не наблюдается. Фтористоводородную кислоту следует хранить в полиэтиленовой посуде или в стеклянной посуде, покрытой слоем парафина. Связь Si — F более прочная, чем Si — O, поэтому двуокись кремния растворяется в водном растворе HF в соответствии с реакцией

$$SiO_2 + 6HF \longrightarrow SiF_6^{2-} + 2H_3O^+ \qquad (25)$$

Фтористоводородная кислота, как и вода,— полярное вещество; тщательно обезвоженная кислота ведет себя как полярный растворитель. В жидкой HF легко растворяются такие соли, как LiF, NaF, KF, AgF, $NaNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, Na_2SO_4, K_2SO_4 и Ag_2SO_4. Жидкая HF растворяет также органические соединения. Она используется как растворитель в некоторых реакциях.

Углерод образует очень прочную связь с фтором. Прочность связи C — F сравнима с прочностью связи C — H. Существует даже целый ряд соединений, называемых *фторуглеродами*, которые аналогичны углево-

дородам и могут быть представлены как производные углеводородов, в которых все атомы водорода замещены атомами фтора. Например,



представляет собой фторуглерод, аналогичный этану. Он называется перфторэтаном. Многие из фторуглеродов совершенно инертны химически, и их применение основано именно на этом свойстве. Фреон CCl_2F_2— легколетучее, нетоксичное и не вызывающее коррозии вещество, используемое в холодильных установках. Кроме того, все большее значение приобретают такие полимерные фторуглероды, как тефлон, который получают полимеризацией перфторэтилена $CF_2 = CF_2$. Эти полимеры используют для изготовления прокладок, вентилей и труб, применяемых при работе с очень агрессивными веществами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Изобразите электронные конфигурации F^-, Ne, Na^+. Чем отличаются электронные конфигурации в рядах Cl^-, Ar, K^+ и Br^-, Kr, Rb^+ от электронных конфигураций приведенного выше ряда?
2. В табл. 19-II приведены значения ковалентных и ионных радиусов галогенов. Нанесите эти значения на график зависимости от номера периода. Какие закономерности наблюдаются в обоих случаях?
3. Используя данные табл. 19-II, постройте график зависимости температур плавления и температур кипения галогенов от номера периода.
4. Используйте графики, полученные в задачах 2 и 3, для предсказания ковалентного радиуса, ионного радиуса для аниона с зарядом 1—, температуры кипения и температуры плавления астатина.
5. Предскажите структуры молекул и длины связей для соединений SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$ и SiI_4, принимая ковалентный радиус кремния равным 1,16 Å.
6. Основываясь на величине заряда ядра, объясните, почему ион K^+ имеет меньший размер, чем ион Cl^-, несмотря на то что эти ионы изоэлектронны (т. е. имеют одинаковое число электронов).
7. Можно ли применять водный раствор брома для окисления иона железа Fe^{2+} в ион Fe^{3+}? Можно ли применять для этой цели водный раствор I_2? (Используйте приложение 3.)
8. Что произойдет, если через 1 *M* раствор NaBr пропустить ток фтора F_2? Обоснуйте ответ, пользуясь соответствующими значениями E_0.
9. Используйте значение E_0 для предсказания процессов, происходящих при пропускании галогена в 1 *M* раствор, содержащий ион следую-

щего в ряду галогена: Cl_2 в Br_2, Br_2 в I_2. Какой из галогенов при этом окисляется, а какой восстанавливается?

10. Напишите полное уравнение реакции между бихромат-ионами и иод-ионами в кислом растворе. Определите E_0 для реакции

$$Cr_2O_7^{2-}\ (\text{водн}) + I^-\ (\text{водн}) + H^+\ (\text{водн}) \longrightarrow Cr^{3+}\ (\text{водн}) + I_2 + H_2O$$

11. Уравняйте реакцию иода с тиосульфат-ионом:

$$I_2 + \underset{\text{Тиосульфат-ион}}{S_2O_3^{2-}}\ (\text{водн}) \longrightarrow \underset{\text{Тетратионат-ион}}{S_4O_6^{2-}}\ (\text{водн}) + I^-\ (\text{водн})$$

Какова степень окисления серы в тетратионат-ионе?

12. Сколько граммов иода можно получить из 20,0 *г* KI при окислении его хлорным железом $FeCl_3$? Определите E_0.
13. Напишите полное уравнение реакции между SO_2 и I_2 в кислом растворе, приводящей к образованию ионов SO_4^{2-} и I^-. Вычислите E_0. В соответствии с принципом Ле Шателье определите влияние изменения концентрации ионов водорода H^+ от 1 до $1 \cdot 10^{-7}$ *M* на величину E_0 этой реакции.
14. Какова степень окисления галогенов в HF, $HBrO_2$, HIO_3, ClO_3^-, F_2, ClO_3^-?
15. Ниже сравниваются электрохимические реакции для иода и хлора:

$$^1/_2I_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 5e \qquad E_0 = -1{,}195\ в$$

$$^1/_2Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 6H^+ + 5e \qquad E_0 = -1{,}47\ в$$

а) Какой ион является более сильным окислителем — иодат IO_3^- или хлорат ClO_3^-?

б) Напишите уравнение реакции между хлорат-ионом ClO_3^- и I^-, в результате которой образуются I_2 и Cl_2.

16. Для хлора известны такие электрохимические реакции:

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e \qquad E_0 = -1{,}36\ в$$

$$Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HOCl + 2H^+ - 2e \qquad E_0 = -1{,}63\ в$$

а) Уравняйте реакцию самоокисления — самовосстановления Cl_2, в результате которой образуются хлор-ион и хлорноватистая кислота HOCl.

б) Какова степень окисления хлора в каждом из этих соединений?
в) Определите потенциал E_0 этой реакции.
г) На основании принципа Ле Шателье объясните, почему эта реакция идет в 1 *M* растворе OH^-, а не в 1 *M* растворе H^+.

17. Сколько граммов двуокиси кремния будет реагировать с $5{,}0 \cdot 10^2$ *мл* 1,0 *M* раствора HF с образованием SiF_4?

18. Водный раствор, содержащий 0,10 *моль/л* HF, диссоциирован на 8%. Каково значение K_{HA} этого раствора?

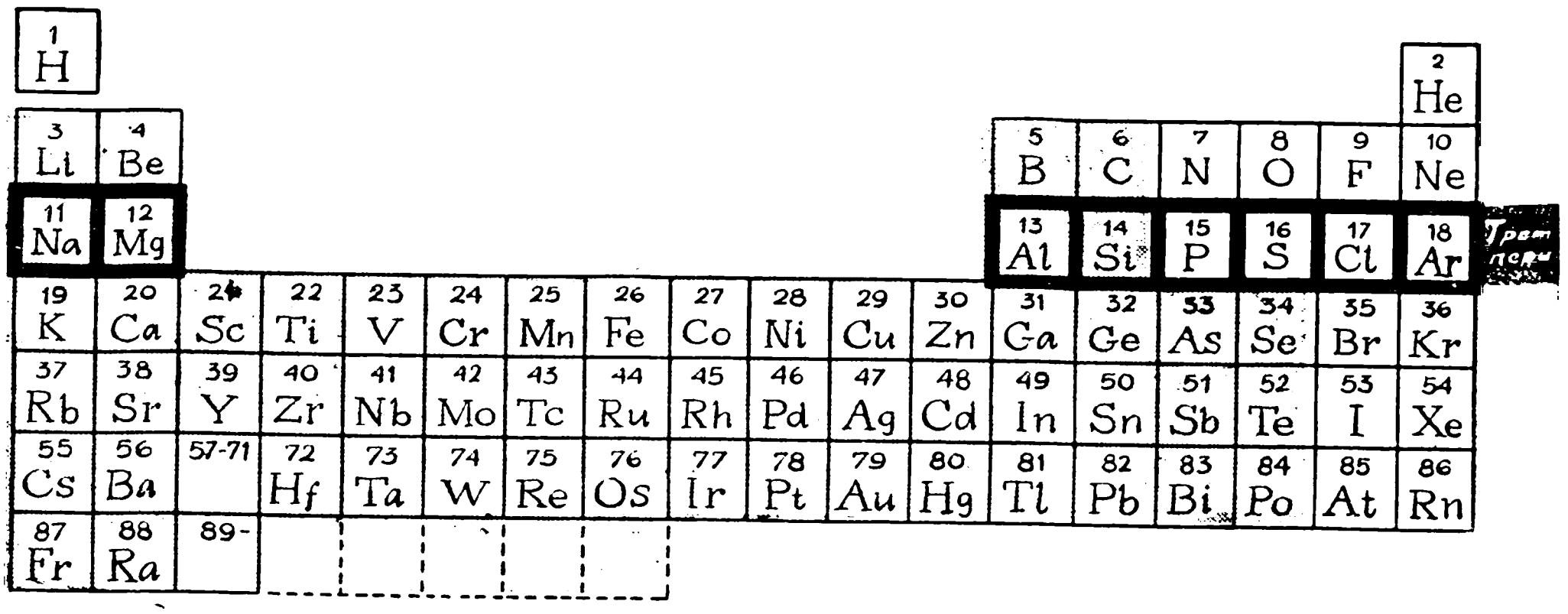
19. Выберите из приведенных рядов вещество, соответствующее указанному требованию:

а) Самая сильная кислота	HOCl, HOClO, $HOClO_2$
б) Самый большой атом	F, Cl, Br, I
в) Минимальная энергия ионизации	F, Cl, Br, I
г) Самый сильный восстановитель	Fe^-, Cl^-, Br^-, I^-
д) Самая слабая кислота	HF, HCl, HBr, HI
е) Наиболее прочная связь между галогеном и водородом	HF, HCl, HBr, HI

20. Приведите два свойства, общие для всех галогенов, и объясните, почему галогены имеют одинаковые свойства.

ГЛАВА **20**

Третий период периодической таблицы



Из предыдущих глав мы узнали, что у элементов, находящихся в одной группе периодической таблицы, обнаруживается большое сходство в химическом поведении. Свойства, характерные для хлора и других галогенов, отражают сходство электронных конфигураций атомов этих элементов. С другой стороны, свойства элементов, расположенных в правой и в левой частях периодической таблицы, очень сильно различаются между собой. Кроме того, в главе 15 показано, что при переходе от одного элемента к другому по периоду слева направо наблюдается систематическое изменение свойств атомов, например энергии ионизации. В этой главе мы рассмотрим и сравним химические свойства элементов третьего периода. Помимо физических свойств элементов, мы проследим за изменением их окислительной и восстановительной способности, а также исследуем отношение к кислотам и щелочам их гидроокисей.

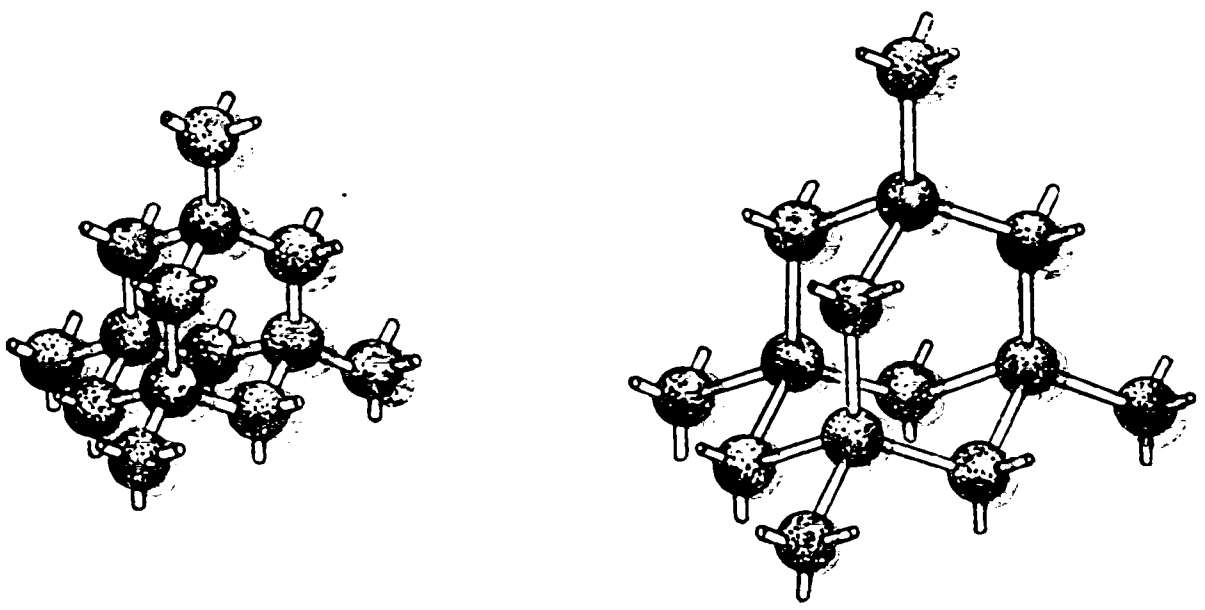
20-1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Все элементы третьего периода доступны в промышленном масштабе или легко могут быть получены в лаборатории. По мере ознакомления с этой главой попытайтесь отыскать элементы, имеющиеся в вашей лабора-

тории. Расположим элементы в порядке возрастания атомного веса и сравним их, что мы часто будем делать в этой главе. Вы едва ли сможете представить себе более разнообразные по внешнему виду вещества. Мы видим такие металлы, как натрий, магний и алюминий. Свежий срез образцов этих элементов имеет типичный металлический блеск. Металлы эти мягки, особенно натрий — его обычно режут ножом. Магний и алюминий можно сгибать руками, твердые предметы оставляют на них след. Кремний тоже имеет металлический блеск, но он гораздо тверже магния и алюминия. Одна из модификаций фосфора, называемая белым фосфором,— бледно-желтое, похожее на воск твердое вещество с ярко выраженными неметаллическими свойствами. Черный фосфор, в который превращаются все другие формы фосфора под большим давлением, представляет собой темно-серое твердое вещество с металлическим блеском. Завершают период два газа — хлор и аргон, которые по внешнему виду, безусловно, совсем не похожи на металлы.

20-1.1. Натрий, магний и алюминий. Твердые вещества — металлы

Можно ли объяснить большие различия во внешнем виде и физических свойствах элементов третьего периода? Из главы 17 мы уже знаем, что металлы расположены в левой части периодической таблицы. Низкая энергия ионизации и свободные валентные орбиты у атомов одного из этих элементов являются причиной существования газового облака подвижных валентных электронов. Подвижные электроны удерживают атомы в кристалле металла и одновременно обусловливают высокую проводимость тепла и электрического тока. Мы отмечали также, что металлическая связь становится более прочной с увеличением числа валентных электронов в атоме и энергии ионизации.



Алмаз
Расстояние C-C 1,54 Å

Кремний
Расстояние Si-Si 2,35Å

Рис. 20-1. Кристаллические структуры кремния и алмаза.

Общая тенденция в изменении физических свойств металлов третьего периода объясняется увеличением числа и энергии ионизации валентных электронов.

Таблица 20-I

Теплоты испарения и температуры кипения натрия, магния и алюминия

	Na	Mg	Al
Теплота испарения, *ккал/моль*	23,1	31,5	67,9
Температура кипения, °С	889	1120	2327

УПРАЖНЕНИЕ 20-1

Изобразите электронные конфигурации натрия, магния и алюминия и найдите значения энергии ионизации для их валентных электронов (табл. 20-IV, стр. 558). Проследите закономерности в изменении теплот испарения и температур кипения этих элементов (табл. 20-I). Сравните сделанные вами выводы с выводами, приведенными в разделе 17-1.3.

20-1.2. Кремний — сетчатое твердое вещество

Хотя кремний по внешнему виду похож на металл, к металлам его обычно не относят. Электропроводность кремния настолько меньше электропроводности обычных металлов, что его называют полупроводником. Кремний является образцом сетчатых твердых веществ (рис. 20-1): атомы в его кристалле расположены так же, как и в алмазе. Каждый атом кремния окружен четырьмя другими атомами кремния и связан с ними ковалентными связями. Следовательно, кристалл кремния можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

Почти все валентные электроны в кристалле кремния локализованы в ковалентных связях и не могут свободно проводить тепло или электрический ток через кристалл. С другой стороны, в твердом веществе всегда имеется небольшое число валентных электронов, которые обладают достаточной энергией и поэтому не локализованы. Эти электроны и обусловливают небольшую, но заметную электропроводность кремния. Поведение кремния мы вновь можем объяснить на основе строения его атома и величины энергии ионизации. В атоме кремния — четыре валентных электрона $3s^2 3p^2$, поэтому он стремится образовать четыре ковалентные связи. Увеличение локализации валентных электронов в ковалентных связях и почти полное исчезновение электропроводности объясняются увеличением энергии ионизации и отсутствием свободных валентных орбит у элементов, находящихся в конце периода.

20-1.3. Фосфор, сера и хлор. Молекулярные кристаллы

Энергия ионизации атома фосфора еще выше, чем у кремния. Поэтому неудивительно, что обычные формы фосфора представляют собой молекулярные кристаллы. Белый фосфор состоит из отдельных молекул P_4 (рис. 20-2), соединенных в твердом кристалле слабыми вандерваальсовыми силами. На основании электронной конфигурации атома фосфора можно объяснить состав и строение молекулы P_4. Фосфор имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, и, так как $3p$-орбиты заполнены лишь наполовину, можно предположить, что фосфор будет образовывать три ковалентные связи. Геометрически такая связь должна быть похожа на связь в аммиаке NH_3, в котором три связи N—H образуют пирамиду с треугольным основанием (см. стр. 438). Как показано на рис. 20-2, в молекуле P_4 каждый атом фосфора действительно образует три связи, и каждый атом находится в одной из вершин пирамиды.

Электронная конфигурация атома серы ($3s^2 3p^4$) предполагает, что каждый атом должен образовывать две ковалентные связи, используя две заполненные наполовину $3p$-орбиты. Такое строение действительно обнаружено в молекулах S_8, из которых состоят обычные модификации твердой серы. Молекулы S_8, по-видимому, имеют форму изогнутого кольца, как показано на рис. 20-3. Так же как и в случае фосфора, устойчивость кристалла, построенного из молекул серы такой циклической формы, обусловлена действием вандерваальсовых сил между отдельными молекулами.

Электронное строение атома хлора ($3s^2 3p^5$) удовлетворительно объясняет также существование основной формы этого вещества. Единственная заполненная наполовину $3p$-орбита может быть использована для образования одной ковалентной связи, поэтому хлор существует в виде двухатомных молекул. Наконец, у атома аргона все валентные орбиты с низкой энергией заняты электронами, и возможность образования химических связей между атомами отсутствует.

УПРАЖНЕНИЕ 20-2

Используя принципы, изложенные в главе 17, попытайтесь расположить элементы третьего периода от кремния до аргона в порядке увеличения температуры кипения, начиная с элемента, который, как вы считаете, имеет самую низкую температуру кипения. Проверьте ваши предположения.

20-2. ЭЛЕМЕНТЫ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА КАК ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

В предыдущем разделе мы обратили внимание на разнообразие физических свойств и различный внешний вид элементов третьего периода. Данный раздел мы начнем с подобного анализа в отношении пове-

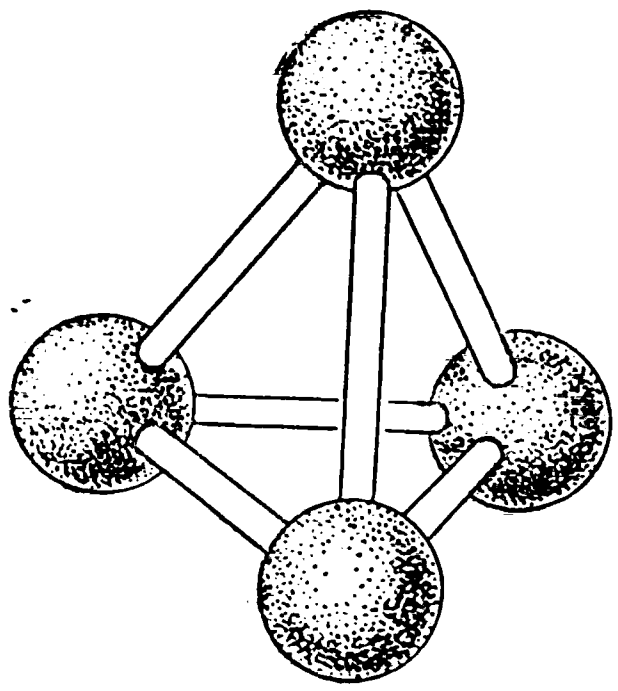


Рис. 20-2. Структура молекулы P_4.

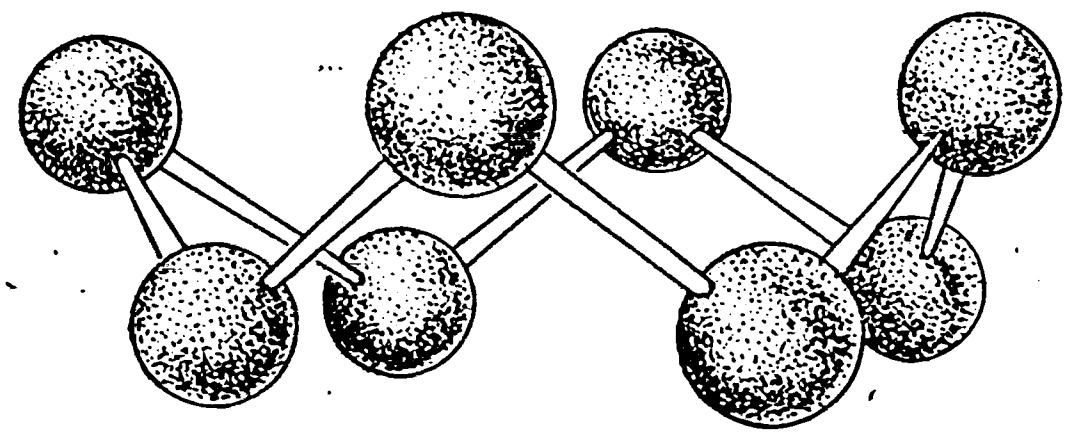


Рис. 20-3. Структура молекулы S_8.

дения элементов как окислителей и восстановителей. Хорошо известным химическим свойством, общим для металлических натрия, магния и алюминия, является их сильная восстановительная способность. Склонность этих металлов к отдаче электронов и взаимодействию с другими элементами настолько велика, что в природе они встречаются только в виде соединений, но не свободных элементов. Все три металла реагируют с водой, выделяя водород. В случае натрия эта реакция протекает очень быстро, и прореагировать может все количество натрия, если имеется достаточное количество воды. При реакции с магнием и алюминием на поверхности этих металлов образуется тонкая окисная пленка. Эта окисная пленка очень плохо растворяется в воде. Она плотно прилегает к поверхности металла, образуя защитный слой, предохраняющий металл от дальнейшего соприкосновения с водой (или воздухом). Наличием такого защитного слоя объясняются превосходная устойчивость алюминия к атмосферным воздействиям и возможность его использования в качестве конструкционного материала. Если же магний или алюминий привести в контакт с ртутью, то защитный слой удаляется и реакция с водой протекает быстро.

Как отмечалось в главе 19, хлор проявляет противоположную химическую активность. Его самое характерное химическое свойство — способность присоединять электроны, образуя отрицательно заряженные ионы, и, следовательно, окислять некоторые другие вещества. Поскольку склонность к отдаче или присоединению электронов зависит от электронного строения атома, попытаемся на этой основе объяснить химические свойства элементов третьего периода.

20-2.1. Натрий, магний и алюминий — сильные восстановители

Даже беглый просмотр приложения 3 — таблицы электродных потенциалов E_0 — убедит вас в том, что натрий, магний и алюминий — наиболее сильные восстановители. Значения E_0 для этих металлов приведены

Таблица 20-II

Электродные потенциалы металлов третьего периода

Электродная реакция	Электродный потенциал E_0, *в*
$Na\ (тв) \rightarrow Na^+ + e$	2,71
$Mg\ (тв) \rightarrow Mg^2 + 2e$	2,37
$Al\ (тв) \rightarrow Al^{3+} + 3e$	1,66

также в табл. 20-II. Такая склонность к отдаче электронов этими металлами и превращению в водных растворах в положительные ионы объясняется тем, что валентные электроны их атомов не очень прочно связаны с атомным ядром, о чем свидетельствуют низкие значения энергии ионизации.

Однако это неполное объяснение восстановительных свойств натрия, магния и алюминия. Рассмотрим, из чего складывается энергия, необходимая для реакции

$$Na\ (тв) \longrightarrow Na^+\ (водн) + e \qquad (1)$$

точно так же, как мы сделали это в разделе 19-2.2 для реакций галогенов. Реакцию (1) можно представить как сумму ряда гипотетических стадий:

$$Na\ (тв) \longrightarrow Na\ (г) \qquad \text{Испарение} \qquad (2)$$

$$Na\ (г) \longrightarrow Na^+\ (г) + e\ (г) \qquad \text{Ионизация} \qquad (3)$$

$$Na^+\ (г) \longrightarrow Na^+\ (водн) \qquad \text{Гидратация} \qquad (4)$$

На стадии (2) происходит испарение твердого натрия, при этом расходуется некоторая энергия; теплота этой реакции ΔH положительна. На стадии (3) в газовой фазе от атома отрывается электрон и образуется ион; ΔH также положительна, так как и в этом процессе затрачивается энергия. Стадия (4) представляет собой гидратацию положительного иона; при этом выделяется энергия, поэтому ΔH отрицательна. Металлический натрий является хорошим восстановителем прежде всего потому, что энергия, необходимая для проведения реакции (1), мала. Другими словами, для стадий (2) и (3) требуется небольшое количество энергии, которое частично компенсируется энергией, освобождающейся на стадии (4). Мы можем использовать этот пример для установления общих свойств хорошего металла-восстановителя: а) металл не должен иметь высокую теплоту испарения [иначе для стадии (2) будет необходимо слишком большое количество энергии]; б) энергия ионизации атома в газовой фазе должна быть мала; в) энергия гидратации на стадии (4) должна быть велика.

Мы уже упоминали, что устойчивость металлического кристалла или, другими словами, теплота его испарения и энергия ионизации атома

имеют тенденцию к увеличению в ряду натрий, магний, алюминий. Несмотря на это, алюминий все же является самым сильным восстановителем из них, так как теплота гидратации иона Al^{3+} очень велика (табл. 20-III).

Таблица 20-III

Теплота гидратации ионов некоторых элементов третьего периода

Ион	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Теплота гидратации, *ккал/моль*	97	460	1121

Металлы третьего периода проявляют также сильные восстановительные свойства в тех реакциях, которые протекают в неводных растворах. Например, металлический магний, зажженный на воздухе, реагирует с двуокисью углерода CO_2, восстанавливая ее до элементарного углерода:

$$2Mg\ (тв) + CO_2\ (г) \longrightarrow 2MgO\ (тв) + C\ (тв) \qquad (5)$$

Если металлический алюминий смешать с каким-либо окислом металла, например Fe_2O_3, и зажечь, то окись железа восстанавливается и при этом выделяется большое количество тепла:

$$2Al\ (тв) + Fe_2O_3\ (тв) \longrightarrow 2Fe\ (тв) + Al_2O_3\ (тв)$$
$$\Delta H = -203\ ккал/моль\ Fe_2O \qquad (6)$$

Эти реакции идут благодаря высокой устойчивости (низкой энергии) окиси магния и окиси алюминия. Эти окислы представляют собой ионные соединения, высокая устойчивость которых может быть объяснена наличием сильного электростатического притяжения между небольшим положительно заряженным ионом Mg^{2+} (или Al^{3+}) и отрицательно заряженными ионами кислорода O^{2-}. То, что положительные ионы Mg^{2+} и Al^{3+} очень малы, позволяет им приблизиться к отрицательным ионам кислорода; при этом возникают значительные силы притяжения.

Легкость окисления магния используется в промышленном производстве металлического титана. Титан высокой чистоты может быть превосходным конструкционным материалом, но высокая стоимость пока препятствует этому применению. Один из современных способов получения титана — способ Кроля — состоит в восстановлении жидкого четыреххлористого титана расплавленным металлическим магнием:

$$TiCl_4\ (ж) + 2Mg\ (ж) \longrightarrow Ti\ (тв) + 2MgCl_2\ (ж) \qquad (7)$$

Титан имеет очень высокую температуру плавления (1812° С), поэтому хлористый магний можно испарить и отогнать от твердого титана. Га-

зообразный хлористый магний конденсируют и затем подвергают электролизу с целью регенерации магния и хлора:

$$MgCl_2\ (ж) \xrightarrow{\text{Электролиз}} Mg\ (тв) + Cl_2\ (г) \qquad (8)$$

Регенерированный таким образом металлический магний можно снова вводить в реакцию (7). Хлор, образующийся при реакции (8), используется в производстве четыреххлористого титана. $TiCl_4$ — другого реагента для реакции (7).

20-2.2. Кремний, фосфор и сера — окислители и восстановители средней силы

Сравнивая по свойствам кремний с натрием, магнием и алюминием, можно сделать вывод, что кремний тоже может действовать как восстановитель. Он реагирует с молекулярным кислородом, образуя двуокись кремния SiO_2. В этом твердом веществе сетчатой структуры существуют очень прочные связи. Однако если учесть, что атом кремния имеет довольно высокую энергию ионизации и что кристалл кремния очень устойчив, то станет понятным, почему его восстановительные свойства выражены гораздо слабее, чем у типичных металлов.

Восстановительная способность фосфора еще ниже, чем у кремния. Элементарный фосфор реагирует с сильными окислителями, например с кислородом и галогенами:

$$P_4\ (тв) + 5O_2\ (г) \longrightarrow P_4O_{10}\ (тв) \qquad (9)$$

$$P_4\ (тв) + 6Cl_2\ (г) \longrightarrow 4PCl_3\ (ж) \qquad (10)$$

Но он может реагировать также и с сильными восстановителями, например с магнием, образуя фосфиды:

$$P_4\ (тв) + 6Mg\ (тв) \longrightarrow 2Mg_3P_2\ (тв) \qquad (11)$$

Следовательно, в этих реакциях фосфор проявляет себя и как восстановитель и как окислитель. Такое двойственное поведение можно объяснить на основе электронной конфигурации и энергии ионизации атома фосфора. Тот факт, что энергия ионизации фосфора выше, чем у предыдущих элементов третьего периода, указывает на то, что он является более слабым восстановителем, чем, например, алюминий. Сочетание заметного сродства к электрону с наличием трех заполненных наполовину $3p$-орбит объясняет появление слабых окислительных свойств у фосфора. Поскольку фосфор не может легко терять или приобретать электроны, он не является ни сильным восстановителем, ни сильным окислителем.

Из этого обсуждения вы не должны делать вывод, что фосфор — инертный элемент. Многие реакции с элементарным фосфором протекают очень быстро. Например, если белый фосфор оставить на воздухе, то он

быстро реагирует в соответствии с уравнением (9). Очевидно, эта реакция имеет низкую энергию активации. Этим объясняется, почему фосфор, не будучи сильным восстановителем, быстро реагирует с кислородом.

Энергия ионизации атома серы показывает, что он еще более неохотно, чем атом фосфора, отдает электроны. Обычными соединениями серы являются сульфиды, которые можно получить реакциями элементарной серы с многими металлами. Вот типичные реакции серы:

$$8Zn\ (тв) + S_8\ (тв) \longrightarrow 8ZnS\ (тв) \qquad (12)$$

$$16Ag\ (тв) + S_8\ (тв) \longrightarrow 8Ag_2S\ (тв) \qquad (13)$$

В этих реакциях сера ведет себя как окислитель. На основании свойств таких соединений серы, как ZnS, предполагают, что в них содержится сульфид-ион S^{2-}. Образование этого иона легко можно объяснить тем, что нейтральный атом серы имеет на два электрона меньше, чем нужно для заполнения валентной орбиты. В результате присоединения двух электронов валентная орбита серы заполняется полностью, поэтому можно ожидать образования устойчивых ионных соединений.

Сера реагирует с молекулярным кислородом, образуя соединения SO_2 и SO_3, в которых сера имеет положительные заряды 4+ и 6+ соответственно. На этих реакциях основано производство серной кислоты:

$$^1/_8S_8\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow SO_2\ (г) \qquad (14)$$

$$SO_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \longrightarrow SO_3\ (г) \qquad (15)$$

Из этих двух окислов при нормальных температуре и давлении SO_2 (двуокись серы) представляет собой газ, тогда как SO_3 (трехокись серы) является твердым веществом с довольно высоким давлением пара. Газообразная трехокись серы состоит из отдельных молекул SO_3. Хотя сера образует эти и другие соединения с положительной степенью окисления, она реагирует лишь с самыми сильными окислителями. Поэтому мы делаем вывод, что сера до некоторой степени напоминает фосфор — она является окислителем и восстановителем средней силы.

УПРАЖНЕНИЕ 20-3

Вода, насыщенная газообразной двуокисью серы SO_2, является относительно мягким, но очень ценным восстановителем. Какие из следующих гидратированных ионов можно восстановить этим водным раствором?

а) Fe^{3+} до Fe^{2+}
б) Cu^{2+} до Cu^{+}
в) Sn^{4+} до Sn^{2+}
г) Hg^{2+} до Hg (ж)

20-2.3. Хлор — сильный окислитель

Существование нескольких степеней окисления типично для элементов правой части периодической таблицы. Как мы уже отмечали в главе 19, хлор может иметь степени окисления 1+, 3+, 5+ и 7+, а также 1—. В своих соединениях хлор чаще всего находится в виде Cl^-. Преобладание состояния со степенью окисления 1— свидетельствует о том, что элементарный хлор в большинстве реакций проявляет себя как сильный окислитель.

Если сделать обзор окислительно-восстановительных свойств элементов третьего периода, то можно заметить плавный переход от сильного восстановителя (натрий) через восстановители и окислители средней силы (фосфор и сера) до сильного окислителя (хлор, восстановительные свойства которого выражены очень слабо). Такой переход полностью согласуется с изменением энергии ионизации и распределением электронов в атоме. Закономерности такого рода помогают запомнить особенности химического поведения элементов и предсказать свойства других элементов периодической таблицы.

УПРАЖНЕНИЕ 20-4

Вода, содержащая растворенный хлор Cl_2,— хороший окислитель, Какие из следующих ионов можно окислить хлорной водой?

а) Fe^{2+} до Fe^{3+}
б) Cu^{+} до Cu^{2+}
в) Sn^{2+} до Sn^{4+}
г) Mn^{2+} до MnO_2 (тв)
д) Mn^{2+} до MnO_4^-

20-3. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРООКИСЕЙ

В предыдущем разделе мы видели, что изменение реакционной способности элементов третьего периода основано на изменении электронных конфигураций атомов. Элементы, имеющие высокую энергию ионизации и свободные валентные орбиты, обычно присоединяют электроны и действуют как окислители. Элементы, у которых энергия ионизации заметно ниже, имеют тенденцию отдавать электроны и действуют как восстановители. Теперь мы попытаемся объяснить кислотно-основные свойства гидроокисей элементов третьего периода также на основе электронного строения атома. Подобную проблему мы уже рассматривали в главе 19 для кислородсодержащих кислот хлора. В этой главе мы опять столкнулись с соединениями, содержащими группу

M—O—H

Здесь M — любой элемент третьего периода. Такие соединения могут, конечно, проявлять себя как основания, отдавая гидроксильные ионы с разрывом связи M—OH. Гидроксильный ион может затем присоединить протон кислоты HA:

$$M—O—H \rightleftarrows M^+ \text{ (водн)} + OH^- \text{ (водн)} \quad (16)$$

$$OH^- \text{ (водн)} + HA \rightleftarrows H_2O + A^- \text{ (водн)} \quad (17)$$

Химикам известен и другой путь, по которому соединения M—O—H реагируют как основания. Основание M—O—H может реагировать непосредственно с HA:

$$M—O—H + HA \rightleftarrows M(OH_2)^+ \text{ (водн)} + A^- \text{ (водн)} \quad (18)$$

В реакции (18) одна из необобщенных пар электронов атома кислорода в MOH присоединяет протон. При этом MOH проявляет основные свойства, не отдавая гидроксильного иона.

С другой стороны, соединения MOH могут действовать как кислоты с разрывом связи MO—H:

$$M—O—H \rightleftarrows M—O^- \text{ (водн)} + H^+ \text{ (водн)} \quad (19)$$

или

$$M—O—H \text{ (тв)} + H_2O \rightleftarrows M—O^- \text{ (водн)} + H_3O^+ \text{ (водн)} \quad (19а)$$

Можно сделать попытку предсказать, какие свойства будет проявлять соединение MOH— кислоты или основания, по величине силы, с которой элемент M удерживает электроны. Если атом M имеет высокую энергию ионизации, то он прочно удерживает электроны, так что нельзя ожидать, чтобы связь M—O разорвалась и образовались ионы M^+ и OH^-. Таким образом, если M прочно удерживает электроны, то следует ожидать, что он будет оттягивать электроны от атома кислорода в MOH. В результате кислород будет удерживать и связывать протон менее прочно, как показывает реакция (18). Поэтому с увеличением энергии ионизации атома M соединение MOH, как полагают, будет проявлять меньшую способность реагировать как основание по реакциям (16) и (18).

Одновременно с увеличением силы, с которой M удерживает электроны, ослабляется связь O—H, поэтому соединения MOH проявляют кислотные свойства.

20-3.1. Гидроокиси натрия и магния — сильные основания

Используем эти рассуждения для рассмотрения свойств гидроокисей элементов третьего периода. В левой части периода находятся сильные восстановители,— металлы натрий и магний, у которых сродство к электрону мало, и поэтому они имеют низкую энергию ионизации и легко окисляются. Неудивительно, что гидроокиси этих элементов — NaOH и $Mg(OH)_2$—

представляют собой твердые ионные вещества, диссоциирующие в водных растворах на гидроксильные ионы и ионы металлов. Гидроокись натрия (едкий натр) очень хорошо растворяется в воде. Его растворы являются щелочными вследствие присутствия ионов OH^-. Едкий натр — сильное основание. Гидроокись магния $Mg(OH)_2$ в воде растворяется недостаточно хорошо, но растворима в кислых растворах в соответствии с реакцией

$$Mg(OH)_2\ (тв) + 2H^+\ (водн) \longrightarrow Mg^{2+}\ (водн) + 2H_2O \qquad (20)$$

Гидроокись магния — сильное основание.

20-3.2. Гидроокись алюминия — кислота и основание

Из величин энергии ионизации алюминия мы можем заключить, что его атом удерживает второй и третий валентные электроны довольно прочно. В соответствии с этим фактом можно полагать, что гидроокись алюминия $Al(OH)_3$ не будет таким сильным основанием, как NaOH или $Mg(OH)_2$. Гидроокись алюминия очень плохо растворима в нейтральных водных растворах, но хорошо растворяется в сильных кислотах по уравнению

$$Al(OH)_3\ (тв) + 3H^+\ (водн) \longrightarrow Al^{3+}\ (водн) + 3H_2O \qquad (21)$$

$$Al(OH)_3\ (тв) + 3H_3O^+\ (водн) \longrightarrow Al(OH_2)_6^{3+}\ (водн) \qquad (22)$$

Эти уравнения описывают один и тот же процесс, только в уравнении (22) подчеркивается, что ион Al^{3+} в водных растворах гидратирован. В обоих случаях $Al(OH)_3$ реагирует с кислотой, т. е. является основанием.

Гидроокись алюминия реагирует также и с гидроксильными ионами, растворяясь по реакции

$$Al(OH)_3\ (тв) + OH^-\ (водн) \longrightarrow Al(OH)_4^-\ (водн) \qquad (23)$$

Реакция (23) показывает, что $Al(OH)_3$ обладает свойствами кислоты, так как она реагирует с основанием OH^-. *Вещество, которое в одних условиях реагирует как кислота, а в других — как основание, называется* ***амфотерным***. Распределение электронов в $Al(OH)_3$, таково, что она может либо присоединять протон (действует как основание), либо реагировать с OH^- (действует как кислота). В главе 22 мы увидим, что гидроокиси некоторых других элементов также имеют амфотерные свойства.

20-3.3. Кислородсодержащие кислоты кремния, фосфора, серы и хлора

Вывод о влиянии величины энергии ионизации на кислотно-основные свойства и тенденции в их изменении, наблюдаемые для гидроокисей первых трех элементов третьего периода, позволяют предположить, что гидроокись и двуокись кремния не должны проявлять основных свойств, но, возможно, они будут иметь слабые кислотные свойства. Это действительно так. Двуокись кремния SiO_2 может существовать в виде гидратированного твердого вещества с различным содержанием воды $SiO_2 \cdot xH_2O$. Эта гидратированная окись реагирует с ионами гидроксила, образуя растворимые силикат-ионы:

$$\underset{\text{Гвердый гидрат}}{SiO_2 \cdot xH_2O} + 2OH^- \text{ (водн)} \longrightarrow SiO_3^{2-} \text{ (водн)} + H_2O \qquad (24)$$

Эта реакция показывает, что гидратированная окись $SiO_2 \cdot xH_2O$ — кислота, так как она реагирует с основанием.

Как упоминалось ранее, фосфор может существовать в четырех различных состояниях окисления. «Гидроокиси» фосфора со степенями окисления 1+, 3+ и 5+ представляют собой кислоты — фосфорноватистую кислоту H_3PO_2, фосфористую кислоту H_3PO_3 и фосфорную кислоту H_3PO_4. Структуры этих кислот приведены на рис. 20-4. Как показывают их названия, эти соединения имеют различный кислотный характер, причем они являются кислотами средней силы. Константа равновесия однократной ионизации каждой кислоты составляет приблизительно 10^{-2}.

Фосфорноватистая кислота:

$$H_3PO_2 \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + H_2PO_2^- \text{ (водн)} \quad K = 1 \cdot 10^{-2} \qquad (25)$$

Фосфористая кислота:

$$H_3PO_3 \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + H_2PO_3^- \text{ (водн)} \quad K = 1{,}6 \cdot 10^{-2} \qquad (26)$$

Фосфорная кислота:

$$H_3PO_4 \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + H_2PO_4^- \text{ (водн)} \quad K = 0{,}71 \cdot 10^{-2} \qquad (27)$$

Следует отметить, что кислородсодержащие кислоты фосфора отличаются от кислородсодержащих кислот хлора, приведенных на рис. 19-6. В кислородсодержащих кислотах хлора атомы кислорода добавляются постепенно и константы однократной ионизации возрастают. В кислородсодержащих кислотах фосфора OH-группы постепенно замещают атомы водорода, но при этом константы однократной ионизации изменяются незначительно.

Наиболее важная кислородсодержащая кислота серы — серная кислота H_2SO_4. В разбавленных водных растворах H_2SO_4 почти полностью диссоциирует на ионы:

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + HSO_4^- \text{ (водн)} \qquad (28)$$

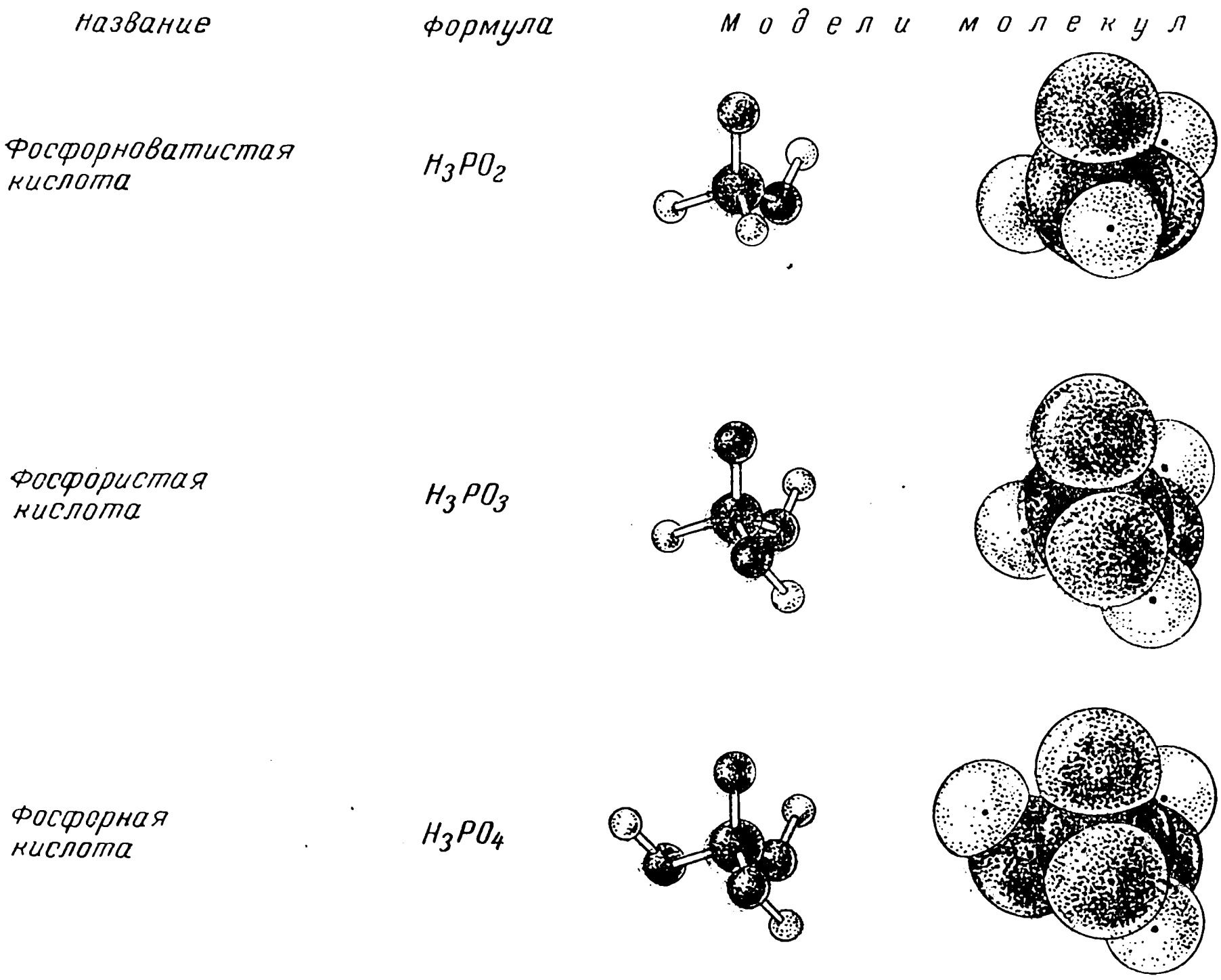


Рис. 20-4. Предполагаемые структуры кислородсодержащих кислот фосфора.

Поэтому серная кислота относится к сильным кислотам. Бисульфат-ион HSO_4^- — тоже кислота, так как константа равновесия реакции

$$HSO_4^- \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + SO_4^{2-} \text{ (водн)} \qquad (29)$$

равна приблизительно 10^{-2}. Из сравнения приведенных констант равновесия следует, что сера со степенью окисления 6+ является более «кислой», чем кремний и фосфор.

Сера со степенью окисления 4+ также образует кислородсодержащую кислоту — сернистую кислоту H_2SO_3. Эта кислота слабее серной кислоты. Константа равновесия реакции

$$H_2SO_3 \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + HSO_3^- \text{ (водн)} \qquad (30)$$

равна приблизительно 10^{-2}. Ион HSO_3^-, называемый бисульфит-ионом, является слабой кислотой, диссоциирующей в воде с образованием сульфит-иона SO_3^{2-}:

$$HSO_3^- \longrightarrow H^+ \text{ (водн)} + SO_3^{2-} \text{ (водн)} \qquad (31)$$

Таким образом, мы видим, что кислородсодержащие кислоты серы проявляют общую тенденцию — сила кислоты возрастает при перемещении слева направо по периоду.

Кислородсодержащие кислоты (или гидроокиси) хлора рассматривались в главе 19, где было дано также объяснение изменения силы этих кислот. Аргументы, приведенные для объяснения увеличения силы кислот хлора с увеличением степени окисления, согласуются с аргументами, приведенными в этой главе для объяснения последовательного увеличения кислотности кислородсодержащих соединений элементов третьего периода. Если к атому галогена присоединяются атомы кислорода, то электроны оттягиваются от атома галогена. Это в свою очередь приводит к ослаблению связи O—H. Сила кислоты увеличивается. При перемещении слева направо по периоду периодической таблицы энергия ионизации возрастает, поэтому сила притяжения электронов центральным атомом тоже увеличивается. Электроны оттягиваются также и от связи O—H, и связь становится менее прочной. Сила кислоты увеличивается.

20-4. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДА

Элементы третьего периода (кроме аргона) составляют большую часть (около 30%) всей земной коры. Кремний и алюминий занимают второе и третье места по распространенности в природе (на первом месте находится кислород). Распространенность в природе и методы получения элементов связаны с их химическими свойствами, описанными в этой главе.

20-4.1. Распространенность в природе

Натрий (пятый элемент по распространенности) встречается в основном в виде иона Na^+ в отложениях растворимых в воде солей (например, NaCl) и в морской воде. Натрий бурно реагирует с водой и кислородом воздуха, поэтому в свободном состоянии в природе не встречается.

Магний (восьмой элемент по распространенности) встречается в основном в соляных отложениях в виде иона Mg^{2+}, особенно в слабо растворимом карбонате $MgCO_3$, и в морской воде. Магний окисляется кислородом воздуха и в природе не встречается в свободном состоянии.

Алюминий (третий элемент по распространенности) встречается в природе в виде иона Al^{3+} в окислах и в виде комплексного иона AlF_6^{3-}. Важнейшими его минералами являются боксит, состав которого лучше всего описывается формулой $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, и криолит Na_3AlF_6. Алюминий легко окисляется, поэтому в свободном состоянии в природе не встречается.

Кремний — второй элемент по распространенности в земной коре. Он содержится в песке в виде двуокиси кремния SiO_2 и в сложных силикатах, состоящих из кислотного окисла SiO_2 и различных основных окислов, например CaO, MgO и K_2O. Глина, слюда и гранит, из которых состоит большинство почв и горных пород, также являются силикатами. Все они очень плохо растворяются в воде, и даже сильные кислоты растворяют их с трудом. Кремний в элементарном состоянии в природе не встречается.

Фосфор (двенадцатый элемент по распространенности) встречается в природе в основном в виде фосфат-иона PO_4^{3-} в таких минералах, как фосфорит, представляющий собой сложную смесь $Ca_3(PO_4)_2$ и CaF_2. Большинство фосфатов плохо растворяется в воде. В свободном состоянии фосфор в природе не встречается.

Сера (четырнадцатый элемент по распространенности) встречается в минералах в окисленном состоянии в виде сульфат-аниона SO_4^{2-} и в восстановленном состоянии в виде сульфид-аниона S^{2-}. Наиболее распространенные сульфатные минералы — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, плохо растворимый в воде, и сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, хорошо растворимый в воде. Широко распространены также сульфидные минералы — галенит PbS, железный колчедан FeS_2 и цинковая обманка ZnS. Найдены крупные подземные месторождения элементарной серы.

Хлор (шестнадцатый элемент по распространенности) встречается в виде аниона Cl^- в отложениях солей, растворимых в воде (например, NaCl), и в морской воде. Элементарный хлор Cl_2 в природе не обнаружен.

Аргон обнаружен лишь в элементарном состоянии. Воздух содержит около 1% аргона.

20-4.2. Методы получения элементов

Натрий получают электролизом расплавленного хлористого натрия NaCl (при этом образуется также хлор) или расплавленного едкого натра NaOH.

Магний — важнейший конструкционный материал. Он может быть получен следующим образом. Mg^{2+} осаждают из морской воды в виде $Mg(OH)_2$, затем из $Mg(OH)_2$ получают хлористый магний $MgCl_2$. Расплавленный $MgCl_2$ подвергают электролизу.

Алюминий, хотя и занимает третье место по распространенности в земной коре, до 1886 г. был очень дорогим металлом. В 1886 г. молодой американский химик К. М. Холл разработал промышленный способ получения алюминия электролизом раствора боксита $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ в расплавленном криолите Na_3AlF_6 при 1000 °С.

Кремний в элементарном состоянии в последнее время нашел широкое применение в электронике в качестве полупроводника. Это стало возможно лишь после получения кремния очень высокой чистоты. Один

из способов получения кремния состоит в восстановлении SiO_2 углеродом в электропечах. Очень чистый кремний получается при разложении $SiCl_4$. Дальнейшую его очистку осуществляют методом «зонной плавки», по которому кремниевый стержень нагревают до плавления в узкой зоне. Примеси растворяются в жидком металле и перемещаются вдоль стержня вместе с зоной, а металл становится сверхчистым.

Фосфор получают нагреванием смеси $Ca_3(PO_4)_2$, песка и углерода (кокса). Образовавшийся белый фосфор P_4 отгоняют и охлаждают. Хранят белый фосфор под водой.

Серу расплавляют водой, нагретой под давлением до 170° С, в природных подземных месторождениях и затем откачивают ее в расплавленном состоянии насосами.

Хлор получают электролизом расплава или водного раствора хлористого натрия NaCl.

Аргон можно получить фракционированной перегонкой жидкого воздуха.

20-4.3. Некоторые свойства элементов второго и третьего периодов

В табл. 15-III приведены значения энергии ионизации элементов с порядковыми номерами от 1 до 19. В табл. 20-IV приведены значения энергии ионизации атомов Na, Mg и Al в газообразном состоянии.

Таблица 20-IV

Значения энергии ионизации[a] натрия, магния и алюминия

Элемент	Энергия ионизации, *ккал/моль*			
	E_1	E_2	E_3	E_4
Na	118	1091	1653	—
Mg	175	345	1838	2526
Al	138	434	656	2767

[a] Приведены значения энергии, необходимые для отрыва первого, второго, третьего и четвертого электронов.

В табл. 20-V сравниваются теплоты испарения и температуры кипения элементов второго и третьего периодов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Постройте график в следующих координатах: на оси ординат отложите энергию от 0 до 3000 *ккал/моль*, а на оси абсцисс через равные промежутки укажите символы Na, Mg и Al. Теперь нанесите на гра-

фик значения энергии однократной ионизации E_1 для этих элементов (см. табл. 20-IV) и соедините точки сплошной линией. Нанесите на график значения E_2 и соедините точки пунктирной линией, соответствующие точки для значений E_3 — точечной линией, а для E_4 — сплошной линией. Обведите кружком те значения энергии ионизации, которые соответствуют отрыву валентных электронов.

Таблица 20-V

Теплоты испарения и температуры кипения элементов второго и третьего периодов

Элемент	Теплота испарения, *ккал/моль*	Температура кипения, °С	Элемент	Теплота испарения, *ккал/моль*	Температура кипения, °С
Li	32,2	1326	Na	23,1	889
Be	53,5	2970	Mg	31,5	1120
B	128,8	~3900	Al	67,9	2327
C	170	~4000	Si	(105)	2355
N	0,67	—196	P	3,0	280
O	0,81	—183	S	2,5	445
F	0,78	—188	Cl	4,9	—34,1
Ne	0,42	—246	Ar	1,6	—186

2. Нанесите на график значения энергии ионизации первого электрона, удаленного из атомов элементов второго и третьего периодов, в зависимости от их порядкового номера (ось абсцисс) Какая закономерность наблюдается при этом?
3. Кремний плавится при 1410° С, а белый фосфор — при 44° С. Объясните такое большое различие в температурах плавления на основании структур этих элементов
4. По аналогии с химией азота напишите формулы для соединений фосфора, соответствующих аммиаку, гидразину и иодистому аммонию.
5. Напишите формулы наиболее устойчивых фторидов элементов третьего периода.
6. Теплота реакции образования MgO (тв) из элементов равна —144 *ккал/моль* MgO (тв) Какое количество тепла выделяется при восстановлении CO_2 до свободного углерода магнием? См. табл. 7-II
7. Окись магния — ионное твердое вещество, которое кристаллизуется по типу кристаллической решетки NaCl.
   а) Объясните, почему MgO — ионное вещество.
   б) Сколько калорий потребуется для разложения 8,06 *г* MgO? (Используйте данные задачи 6.)
   в) Изобразите строение кристалла MgO

8. Предполагается, что окись алюминия Al_2O_3 диссоциирует при высокой температуре (1950° С) в соответствии с уравнением

$$2Al_2O_3\ (тв) \longrightarrow 4AlO\ (г) + O_2\ (г)$$

Общее давление пара при 1950 С° равно $1 \cdot 10^{-6}$ *атм*.

а) Какой элемент окисляется и какой восстанавливается при этой реакции?

б) Напишите выражение для константы равновесия.

в) Вычислите значение константы равновесия, используя парциальное давление в качестве единицы «концентрации» газов.

9. Объясните, почему фосфор может действовать как слабый восстановитель и как слабый окислитель.

10 а) Каковы степени окисления фосфора в фосфористой кислоте H_3PO_3 и фосфорной кислоте H_3PO_4?

б) Используя значение E_0 из приложения 3, определите, какие из следующих веществ можно восстановить фосфористой кислотой: Fe^{2+}, Sn^{4+}, I_2, Cr^{3+}.

$$H_2O + H_3PO_3 \longrightarrow H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \qquad E_0 = 0{,}276\ в$$

в) Напишите уравнение реакции между фосфористой кислотой H_3PO_3 и Fe^{3+} и вычислите E_0 для реакции.

11. Ответьте на следующие вопросы, используя знание электронных конфигураций атомов и их энергию ионизации:

а) Какой из элементов второго и третьего периодов является самым сильным окислителем и какой — самым сильным восстановителем?

б) Какими свойствами обладают сильные окислители и сильные восстановители?

12. Какой из элементов (Na, Mg и Al) образует с хлором молекулярное твердое вещество и какой — ионное твердое вещество?

13. 1 *кг* морской воды содержит 0,052 моля ионов магния. Сколько килограммов (самое меньшее) морской воды нужно обработать, чтобы получить 1 *кг* $Mg(OH)_2$?

14. Почему гидроокись алюминия называют амфотерным соединением?

15. Одни хорошо известные соединения элементов третьего периода называют гидроокисями, другие — кислотами:

$NaOH$ — гидроокись натрия (едкий натр),
$Mg(OH)_2$ — гидроокись магния,
$Al(OH)_3$ — гидроокись алюминия,
$Si(OH)_4$ — кремневая кислота (обычно записывается H_4SiO_4),
$P(OH)_3$ — фосфористая кислота (обычно записывается H_3PO_3),
$S(OH)_2$ — неизвестна,
$Cl(OH)$ — хлорноватистая кислота (обычно записывается $HOCl$).

а) Объясните, почему закономерно изменяются кислотно-основные свойства этих соединений.

б) Для каждого соединения напишите уравнения реакций, характеризующих его как кислоту и как основание.

16. Раствор содержит 0,20 *моль/л* фосфористой кислоты H_3PO_3; концентрация ионов H^+ (водн), определенная с помощью индикатора, равна $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ *М*. Вычислите константу диссоциации H_3PO_3, предполагая, что второй протон не удаляется.

17. Элементарный фосфор получают восстановлением фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ коксом в присутствии песка SiO_2. Продуктами реакции являются фосфор, силикат кальция $CaSiO_3$ и окись углерода CO.

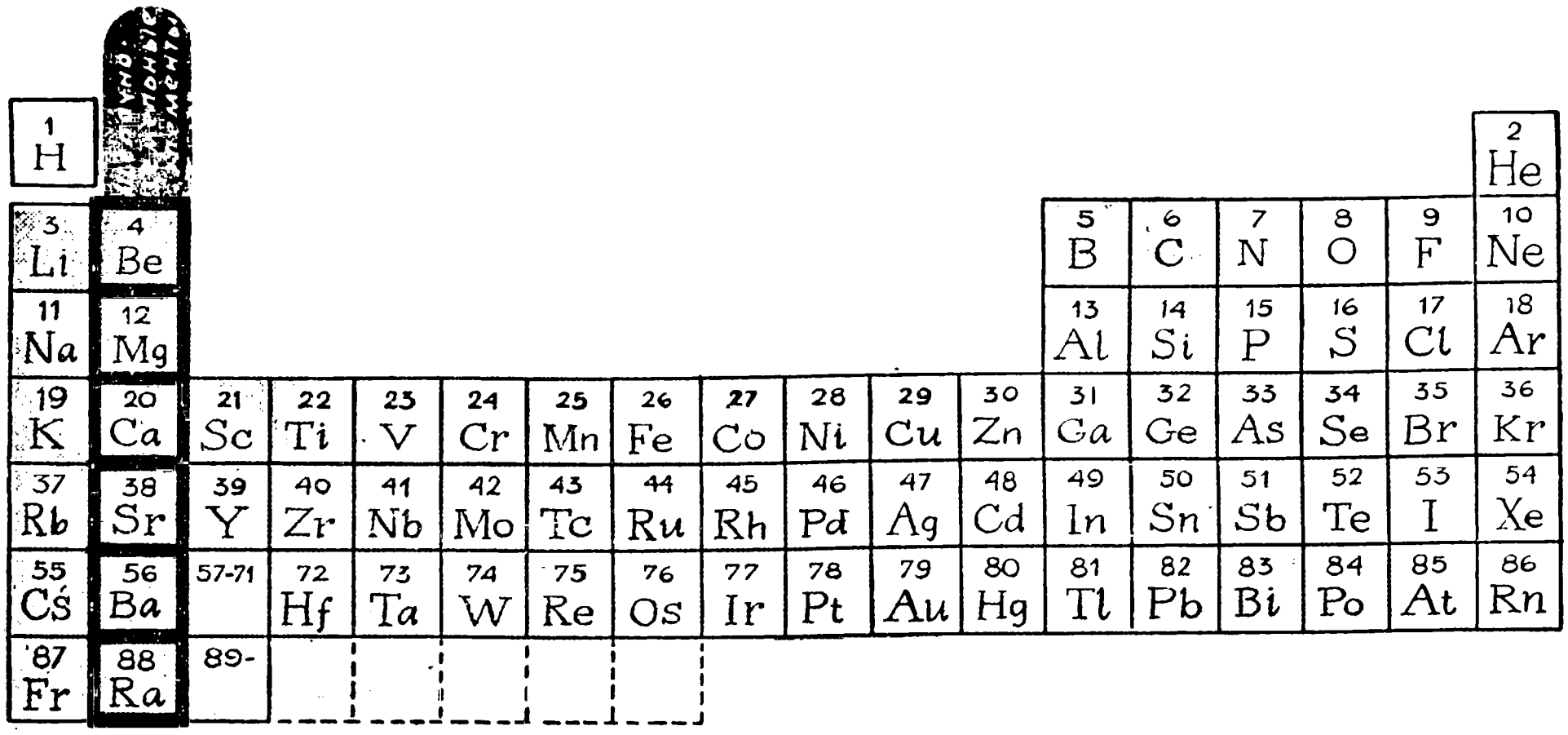
а) Напишите уравнение реакции.

б) Вычислите, сколько можно получить фосфора P_4 из 75,0 *кг* руды (фосфата кальция) и сколько граммов кокса (предполагается, что он представляет собой чистый углерод) потребуется для этого.

ГЛАВА

21

Вторая группа периодической таблицы. Щелочноземельные элементы



В предыдущей главе мы видели на примере элементов третьего периода периодической таблицы, как изменяются свойства при добавлении электронов на внешнюю электронную оболочку атома. Мы установили, что существует определенная связь между увеличением числа электронов и переходом от металлических свойств элементов к неметаллическим, от основных свойств гидроокисей к кислотным, от простых ионных соединений к простым молекулярным соединениям. Эти закономерности обсуждались в свете величин энергии ионизации и электронных конфигураций внешнего слоя.

Подобная тенденция, но менее резко выраженная, наблюдается и в изменении свойств элементов одной группы периодической таблицы. Хотя элементы одной группы обладают сходными химическими свойствами, всегда существуют также важные и интересные различия. Многие из таких различий объясняются изменением размеров атомов.

21-1. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Электронные конфигурации атомов элементов второй группы приведены в табл. 21-I. Нейтральный атом каждого элемента имеет на два электрона больше, чем инертный газ. Можно ожидать, что эти два электрона будут легко удаляться и образующийся ион будет приобретать устойчивую электронную конфигурацию инертного газа.

Таблица 21-I

Электронные конфигурации атомов щелочноземельных элементов

Элемент	Символ	Заряд ядра	Электронная конфигурация			
			внутренние орбиты			внешние орбиты
Бериллий	Be	4+			$1s^2$	$2s^2$
Магний	Mg	12+	$1s^2$		$2s^22p^6$	$3s^2$
Кальций	Ca	20+	$\ldots 2s^22p^6$		$3s^23p^6$	$4s^2$
Стронций	Sr	38+	$\ldots 3s^23p^6$	$3d^{10}$	$4s^24p^6$	$5s^2$
Барий	Ba	56+	$\ldots 4s^24p^6$	$4d^{10}$	$5s^25p^6$	$6s^2$
Радий	Ra	88+	$\ldots 4f^{14}5s^25p^6$	$5d^{10}$	$6s^25p^6$	$7s^2$

УПРАЖНЕНИЕ 21-1

Основываясь на электронных конфигурациях и на положении в периодической таблице, ответьте на следующие вопросы:

а) Является кальций металлом или неметаллом?

б) Какой элемент напоминает кальций по химическим свойствам — магний или калий?

в) Какую температуру кипения имеет кальций — выше или ниже, чем калий и скандий?

УПРАЖНЕНИЕ 21-2

Напишите химические формулы и предскажите физическое состояние при комнатной температуре наиболее устойчивых соединений, образованных щелочноземельными элементами с хлором, кислородом и серой

В упражнениях 21-1 и 21-2 поставлено несколько простейших вопросов, касающихся щелочноземельных элементов. В периодической таблице в одну группу помещены элементы с одинаковыми электронными конфигурациями. Можно ожидать, что элементы, находящиеся в левой части периодической таблицы, будут металлами (как, например, магний). Кроме того, элементы одной и той же группы должны быть больше похожи друг на друга, чем на элементы соседних групп. Таким образом, если мы нашли,

что химические свойства магния почти полностью обусловлены устойчивостью двухвалентного иона Mg^{2+} с электронной конфигурацией инертного газа, то можно ожидать, что то же самое будет наблюдаться для кальция, стронция и любого другого щелочноземельного элемента. Многочисленными опытами доказано, что это действительно так.

Помня, что щелочноземельные элементы объединены в одну группу из-за их общего сходства, мы теперь подробно изучим различия, существующие между ними.

21-2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

21-2.1. Атомные радиусы элементов в кристаллическом состоянии

Размер атома определяется межатомными расстояниями в молекулах твердых и газообразных соединений, содержащих этот атом. Для элементов левой части периодической таблицы газообразные молекулы известны лишь при очень высоких температурах. При обыкновенных температурах существуют два важных типа твердых веществ: металлические твердые вещества и ионные твердые вещества. В табл. 21-II приведены кратчайшие

Таблица 21-II

Межатомные расстояния для щелочноземельных элементов

Элемент	Ближайшее расстояние до соседнего атома, Å			Атомный размер, Å		
	в чистом металле	в газообразном окисле	в твердом окисле	радиус в металлическом состоянии	радиус для газообразной молекулы	ионный радиус
Be	2,23	1,33	1,64	1,11	0,73	0,32
Mg	3,20	1,75	2,10	1,60	1,15	0,78
Ca	3,95	1,82	2,40	1,97	1,22	1,08
Sr	4,30	1,92	2,57	2,15	1,32	1,25
Ba	4,35	1,94	2,76	2,17	1,34	1,44

расстояния между соседними атомами в чистых металлах, в молекулах газообразных окислов и в твердых окислах (которые, за исключением BeO, имеют кристаллическую структуру хлористого натрия, изображенную на рис. 5-10, стр. 122). В этой таблице приведены также величины атомных радиусов, принятые для щелочноземельных элементов в металлическом состоянии, для газообразных молекул этих элементов (предполагается,

что размер атома кислорода такой же, как и в молекуле O_2) и для иона с зарядом 2+ (предполагается, что ион кислорода O^{2-} имеет радиус 1,32 Å).

Мы видим, что независимо от типа связи рассматриваемых соединений существует закономерность в изменении размеров атомов при переходе от одного элемента к другому сверху вниз по группе в периодической таблице. Размеры атомов щелочноземельных элементов увеличиваются в ряду Be < < Mg < Ca < Sr < Ba. Такая последовательность в изменении размеров атомов позволяет объяснить многие свойства этих элементов и их соединений.

21-2.2. Энергия ионизации

В табл. 21-III приводятся первые три значения энергии ионизации щелочноземельных элементов.

Таблица 21-III

Энергия ионизации[a] щелочноземельных элементов

Элемент	Энергия ионизации, *ккал/моль*		
	E_1	E_2	E_3
Be	214	420	3533
Mg	175	345	1838
Ca	140	274	1173
Sr	132	253	986
Ba	120	230	811

[a] Приведены значения энергии, необходимой для отрыва первого, второго и третьего электронов.

УПРАЖНЕНИЕ 21-3

Вычислите отношение E_2/E_1 для каждого щелочноземельного элемента. Объясните полученный результат, учитывая, что при последовательной ионизации образуются положительные ионы.

УПРАЖНЕНИЕ 21-4

Если энергию ионизации E_1 рассматривать как величину, позволяющую оценить расстояние между внешними электронами и ядром, то что можно сказать об относительной величине атомов Be и Ba по их значениям энергии ионизации?

Из упражнения 21-4 мы видим, что уменьшение значений энергии ионизации, наблюдаемое для атомов щелочноземельных элементов, легко объясняется увеличением размеров атомов при переходе от одного элемента к дру-

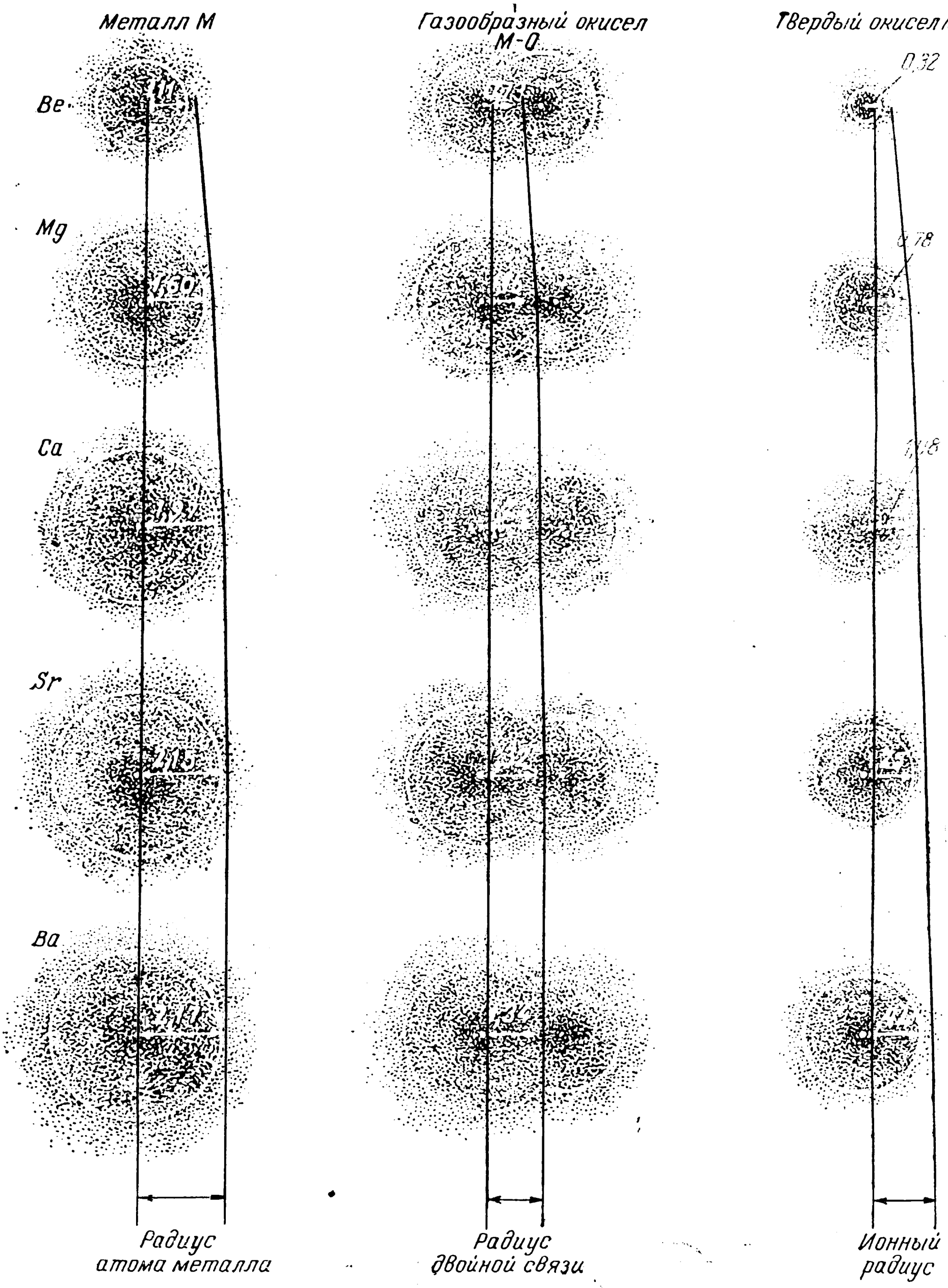


Рис. 21-1. Размеры атомов щелочноземельных элементов в соединениях с различными типами связи, выраженные в ангстремах.

гому сверху вниз по группе в периодической таблице. Следует отметить, что тенденция к уменьшению энергии ионизации существует при переходе как *вниз* по группе периодической таблицы, так и *справа налево* по периодической таблице.

УПРАЖНЕНИЕ 21-5

Используя значения энергии ионизации, предскажите, в каких из перечисленных твердых веществ связь имеет ионный характер: $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Какие вещества имеют типичные ковалентные связи?

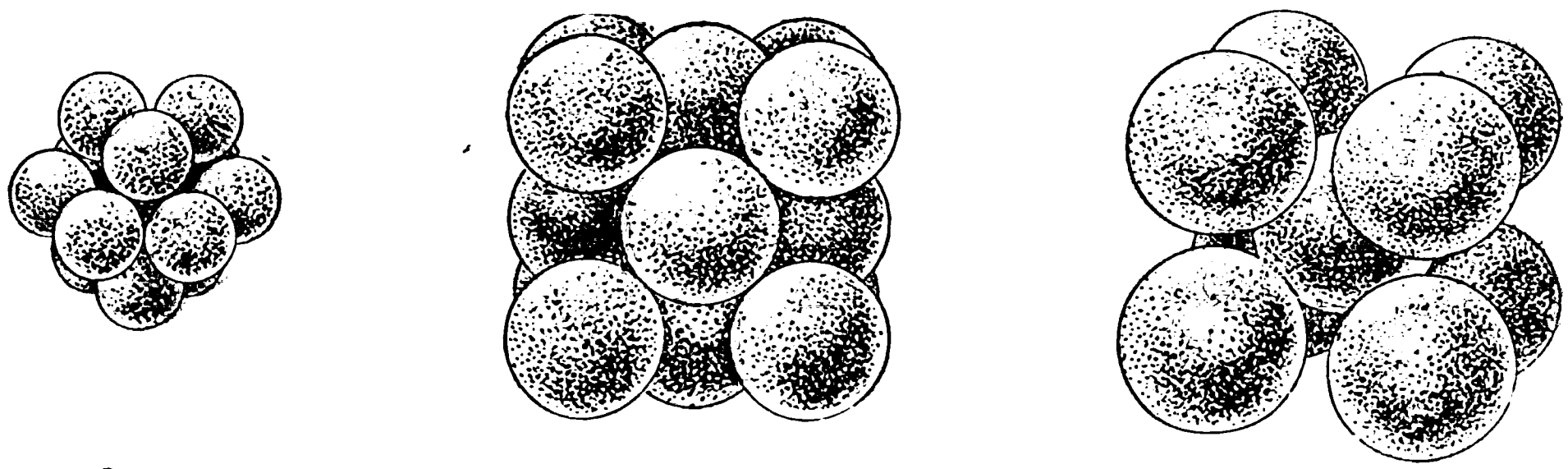
21-2.3. Металлические свойства

В табл. 21-IV приведены некоторые свойства металлов и характеристика их кристаллических решеток. Поскольку металлы этой группы

Таблица 21-IV

Свойства щелочноземельных элементов в металлическом состоянии

Элемент	Кристаллическая решетка	Плотность, *г/см²*	Температура плавления, °С	Теплота испарения, *ккал/моль*	Электропроводность, $(ом \cdot см)^{-1}$
Be	Гексагональная	1,85	1283	54	$1,69 \cdot 10^5$
Mg	Гексагональная	1,75	650	32	$2,24 \cdot 10^5$
Ca	Гранецентрированная кубическая	1,55	850	42	$2,92 \cdot 10^5$
Sr	Гранецентрированная кубическая	2,6	770	39	$0,43 \cdot 10^5$
Ba	Объемноцентрированная кубическая	3,5	710	42	$0,16 \cdot 10^5$



Be
Гексагональная

Ca
Гранецентрированная кубическая

Ba
Объемноцентрированная кубическая

Рис. 21-2. Типы кристаллических решеток бериллия, кальция и бария.

имеют различную кристаллическую структуру, свойства изменяются незакономерно. На рис. 21-2 показаны кристаллические решетки бериллия, кальция и бария.

УПРАЖНЕНИЕ 21-6

Вычислите объем, занимаемый 1 молем каждого элемента второй группы в металлическом состоянии (плотность приведена в табл. 21-IV). Сравните закономерности в изменении этих молярных объемов с закономерностями в изменении радиусов атомов в металлическом состоянии (см. табл. 21-II).

21-3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В упражнении 21-2 мы уже отмечали, что элементы второй группы имеют сходные химические свойства. Как видно из табл. 21-I, они имеют одинаковые электронные конфигурации. Табл. 21-II показывает, что каждый элемент имеет два валентных электрона. Учитывая все это, мы приступаем к исследованию основных закономерностей в изменении химических свойств щелочноземельных элементов.

21-3.1. Окисление и восстановление

Все щелочноземельные элементы — сильные восстановители, так как они легко отдают электроны. Нормальные электродные потенциалы E_0 приведены в табл. 21-V.

Таблица 21-V

Нормальные электродные потенциалы щелочноземельных элементов

Электродная реакция	E_0, *в*
$Be \longrightarrow Be^{2+} + 2e$	+1,85
$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e$	+2,37
$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e$	+2,87
$Sr \longrightarrow Sr^{2+} + 2e$	+2,89
$Ba \longrightarrow Ba^{2+} + 2e$	+2,90

УПРАЖНЕНИЕ 21-7

Энергия ионизации — работа, затрачиваемая на отрыв электрона от атома в газовой фазе,— важный фактор в определении E_0. Вернитесь к табл. 21-III и по значениям энергии ионизации предскажите изменение нормальных электродных потенциалов.

21-3.2. Кислотные и основные свойства

Мы уже знаем, как изменяются кислотно-основные свойства окислов элементов при переходе по периодам периодической таблицы. Если атом M в соединении M—O—H все сильнее притягивает электроны, то наблюдается усиление кислотных свойств. При уменьшении энергии ионизации атома M усиливаются основные свойства.

Переход вниз по группе элементов во многих отношениях эквивалентен переходу справа налево по периодической таблице. Поскольку мы знаем, что энергия ионизации оказывается наименьшей у элементов, расположенных в левой части периодической таблицы, можно ожидать, что основные свойства будут усиливаться при переходе сверху вниз по группе. Таким образом, основные свойства должны быть выражены наиболее резко у бария и стронция. Наоборот, кислотные свойства должны проявляться сильнее у бериллия.

Экспериментально найдено, что гидроокиси бария и стронция действительно являются сильными основаниями. Гидроокиси всех элементов второй группы легко растворяются в кислотах, что свидетельствует об их основных свойствах:

$$Be(OH)_2\ (тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Be^{2+} + 2H_2O \qquad (1)$$

$$Mg(OH)_2(тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Mg^{2+} + 2H_2O \qquad (2)$$

$$Ca(OH)_2\ (тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Ca^{2+} + 2H_2O \qquad (3)$$

$$Sr(OH)_2\ (тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Sr^{2+} + 2H_2O \qquad (4)$$

$$Ba(OH)_2\ (тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Ba^{2+} + 2H_2O \qquad (5)$$

В сильнощелочных растворах заметно растворяется только гидроокись бериллия:

$$Be(OH)_2\ (тв) + 2OH^- \rightleftarrows BeO^{2-} + 2H_2O \qquad (6)$$

Все эти гидроокиси, за исключением гидроокиси бериллия, могут быть получены из соответствующих окислов. Например, окись кальция (или негашеная известь) реагирует с водой по реакции

$$CaO\ (тв) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows Ca(OH)_2\ (тв) \qquad (7)$$

$$\Delta H = -15{,}6\ ккал$$

Этот процесс, называемый гашением извести, используется штукатурами при приготовлении известкового раствора. При реакции негашеной из-

вести с водой выделяется большое количество тепла. Это легко заметить по струйкам пара, поднимающимся над реакционной смесью.

Окислы всех щелочноземельных элементов реагируют с водой с образованием основных гидроокисей, поэтому они называются ***основными окислами.*** При этом протекают следующие реакции:

$$BeO\ (тв) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows Be(OH)_2\ (тв)$$
$$\Delta H = -2{,}5\ ккал \qquad (8)^*$$

$$MgO\ (тв) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows Mg(OH)_2\ (тв)$$
$$\Delta H = -8{,}9\ ккал \qquad (9)$$

$$CaO\ (тв) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows Ca(OH)_2\ (тв)$$
$$\Delta H = -15{,}6\ калл \qquad (10)$$

$$SrO\ (тв) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows Sr(OH)_2\ (тв)$$
$$\Delta H = -19{,}9\ ккал \qquad (11)$$

$$BaO\ (тв) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows Ba(OH)_2\ (тв)$$
$$\Delta H = -24{,}5\ ккал \qquad (12)$$

Обратите внимание на то, что количество тепла, выделяющееся при этой реакции, увеличивается сверху вниз в этом ряду.

УПРАЖНЕНИЕ 21-8

Какое количество тепла выделится при гашении 100 *г* извести по реакции (10)? Сколько граммов воды испарится при этом? (Теплота испарения воды равна примерно 10 *ккал/моль*.)

21-3.3. Растворимость соединений щелочноземельных элементов в воде

Мы уже встречались с растворимостью солей щелочноземельных элементов в главе 10 и обнаружили ряд интересных свойств. Прежде чем посмотреть на рис. 10-5 и 10-6, давайте вспомним, что мы знаем о растворимости соответствующих солей.

УПРАЖНЕНИЕ 21-9

Заполните пропуски следующими ответами:
1) Ионы щелочноземельных элементов не ...
2) Все ионы щелочноземельных элементов ...
3) Be^{2+}, Mg^{2+} и Ca^{2+}, но не Sr^{2+}, Ba^{2+} или Ra^{2+}...
4) Sr^{2+}, Ba^{2+} и Ra^{2+}, но не Be^{2+}, Mg^{2+} или Ca^{2+}...

---

*Теплота гидратации окиси бериллия получена на основании косвенных данных. — *Прим. ред.*

а) ... образуют плохо растворимые соединения с ионами Cl^-, Br^- и I^-.

б) ... образуют плохо растворимые соединения с сульфат-ионом SO_4^{2-}.

в) ... образуют плохо растворимые соединения с сульфид-ионом S^{2-}.

г) ... образуют плохо растворимые соединения с гидроксилом OH^-.

д) ... образуют плохо растворимые соединения с карбонат-ионом CO_3^{2-}.

Теперь сравните ваши ответы с рис. 10-5 и 10-6.

Гидроокиси. Если поместить в воду достаточное количество гидроокиси щелочноземельного элемента, например гидроокиси кальция, то получится насыщенный раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и OH^- в равновесии с избытком нерастворившейся твердой гидроокиси. Равновесие

$$Ca(OH)_2\ (тв) \rightleftarrows Ca^{2+}\ (водн) + 2OH^-\ (водн) \qquad (13)$$

можно также установить, если смешивать ионы Ca^{2+} (например, из раствора $CaCl_2$) с ионами OH^- (например, из раствора NaOH), пока не образуется осадок $Ca(OH)_2$. В любом из этих случаев равновесная концентрация ионов Ca^{2+} и OH^- подчиняется следующему выражению:

$$[Ca^{2+}]\,[OH^-]^2 = ПР \qquad (14)$$

В табл. 21-VI приведены числовые значения $[M^{2+}][OH^-]^2$ для некоторых

Таблица 21-VI

Произведения растворимости гидроокисей щелочноземельных элементов

Соединение	ПР
$Mg(OH)_2$	$8{,}9\cdot10^{-12}$
$Ca(OH)_2$	$1{,}3\cdot10^{-6}$
$Sr(OH)_2$	$3{,}2\cdot10^{-4}$
$Ba(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-3}$

гидроокисей щелочноземельных металлов. Низкие значения произведения растворимости указывают на то, что в растворе содержится сравнительно мало ионов; более высокие значения соответствуют более высокой концентрации ионов в насыщенном растворе, т. е. большей растворимости.

УПРАЖНЕНИЕ 21-10

Предположим, вы имеете раствор с концентрацией гидроксильных ионов 1 *М*. Сколько молей на литр ионов различных щелочноземельных элементов, приведенных в табл. 21-VI, будет содержать этот раствор при равновесии? Как изменится ваш ответ, если концентрация ионов OH^- уменьшится до 0,5 *М*?

Из ответа на упражнение 21-10 следует, что растворимость гидрооки-сей щелочноземельных элементов изменяется в определенной последователь-ности.

Карбонаты и сульфаты. Растворимость в воде гидроокисей щелочно-земельных элементов увеличивается при переходе сверху вниз по груп-пе. Для сульфатов и карбонатов наблюдается обратный порядок увеличения растворимости в воде. В табл 21-VII приведены произведения раствори-мости сульфатов щелочноземельных элементов.

Таблица 21-VII

Произведения растворимости сульфатов щелочноземельных элементов

Соединение	ПР
$MgSO_4$	$\gg 10^{-2}$ (растворим)
$CaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
$SrSO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$
$BaSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$

Растворимость карбоната кальция такова, что произведение концент-раций ионов в насыщенном раствора $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ равно $5 \cdot 10^{-9}$. Ка-залось бы, это очень небольшое количество, но и этого более чем доста-точно для того, чтобы вода становилась жесткой. Особенно это относится к тем районам, где имеются большие залежи известняка. Карбонат кальция может растворяться в воде, особенно если она содержит большое количест-во CO_2. Однако это нежелательно, так как в воде, содержащей даже незна-чительное количество Ca^{2+}, на мыле образуется слой нерастворимого стеа-рата кальция. Такой же налет остается на ванне и очень плохо смывается.

Растворение известняка в подземных водах представляет другой пример подобного химического равновесия. Поведение системы, состоящей из карбоната кальция, двуокиси углерода и воды, определяется химичес-ким равновесием между $CaCO_3$ и его ионами в растворе, а также равнове-

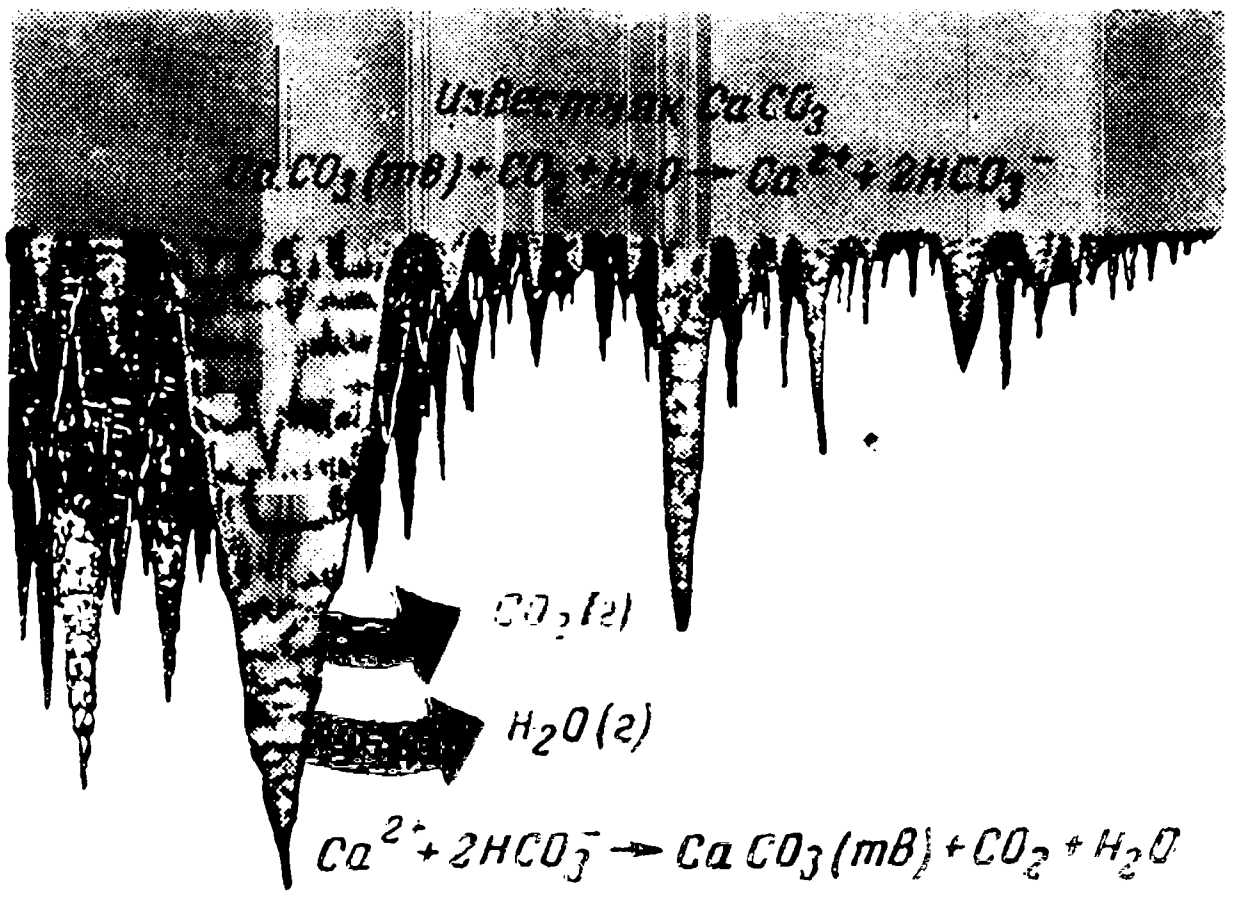


Рис. 21-3. Сталактиты, образовавшиеся в результате установления равновесия в процессе растворения.

сием между карбонат-ионами и CO_2, растворенной в воде. При растворении $CaCO_3$ в воде достигается равновесие

$$CaCO_3(тв) \rightleftarrows Ca^{2+}(водн) + CO_3^{2-}(водн) \qquad (15)$$

Карбонат-ион (основание) может присоединить протон из воды (кислоты):

$$CO_2^{2-}(водн) + H_2O(ж) \rightleftarrows HCO_3^-(водн) + OH^-(водн) \qquad (16)$$

Таким образом, растворы карбонатов имеют основной характер. С другой стороны, водные растворы двуокиси углерода являются кислотой. Равновесные реакции таковы:

$$CO_2(г) + H_2O(ж) \rightleftarrows H_2CO_3(водн) \qquad (17)$$

$$H_2CO_3(водн) \rightleftarrows HCO_3^-(водн) + H^+(водн) \qquad (18)$$

Объединив уравнения реакций (16) и (18), мы можем убедиться в том, что двуокись углерода повышает растворимость карбоната кальция, переводя карбонат-ион в бикарбонат-ион:

$$H_2CO_3(водн) + CO_3^{2-}(водн) \rightleftarrows 2HCO_3^-(водн) \qquad (19)$$

Суммарная реакция записывается так:

$$CaCO_3(тв) + CO_2(г) + H_2O(ж) \rightleftarrows Ca^{2+}(водн) + 2HCO_3^-(водн) \qquad (20)$$

В результате этих реакций в воде появляется заметное количество ионов Ca^{2+}. Такая вода называется жесткой. В результате этих же равновесных реакций происходит образование пещер в известняковых породах. Наоборот, причудливые, напоминающие громадные сосульки сталактиты на потолках таких пещер образуются при обратных реакциях. При стоянии из капли насыщенного раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и HCO_3^-, может испариться некоторая часть CO_2 и H_2O. При потере CO_2 и H_2O по уравнению (20) равновесие смещается влево, вызывая осаждение частиц $CaCO_3$. Такие же изменения происходят при кипячении жесткой воды. Появление белой пены на поверхности кипящей воды объясняется образованием нерастворимой $CaCO_3$.

21-4. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как и в предыдущей главе, в заключение мы приведем некоторые сведения, касающиеся распространенности в природе и методов получения щелочноземельных элементов.

21-4.1. Распространенность в природе

Все щелочноземельные элементы существуют в природе в виде катионов M^{2+}.

Бериллий (сорок четвертый элемент по распространенности) встречается довольно редко и в основном в виде алюминиево-бериллиевого силиката (берилла) $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Берилл, содержащий следы хрома, имеет красивую зеленую окраску и называется изумрудом.

Магний (восьмой элемент по распространенности) встречается в основном в отложениях солей в виде плохо растворимого карбоната и в морской воде. Природные отложения карбоната магния с карбонатом кальция называются доломитом. Магний присутствует в виде катиона в асбестовых силикатах.

Кальций (шестой элемент по распространенности) содержится в известняке $CaCO_3$ и гипсе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В костях имеется фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$.

Стронций (тридцать восьмой элемент по распространенности) встречается довольно редко и в основном в виде минерала стронцианита — карбоната стронция $SrCO_3$.

Барий (восемнадцатый элемент по распространенности) встречается также относительно редко; основной минерал — барит $BaSO_4$.

Радий — радиоактивный элемент, встречается крайне редко. Следы радия ($1 \cdot 10^{-8}$ вес. %) содержатся в урановых рудах, например в урановой смолке (главным образом U_3O_8).

УПРАЖНЕНИЕ 21-11

Назовите общее для всех приведенных соединений свойство, объясняющее их присутствие в природных минералах: $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaSO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$ (в костях).

УПРАЖНЕНИЕ 21-12

Почему щелочноземельные элементы не встречаются в природе в свободном состоянии?

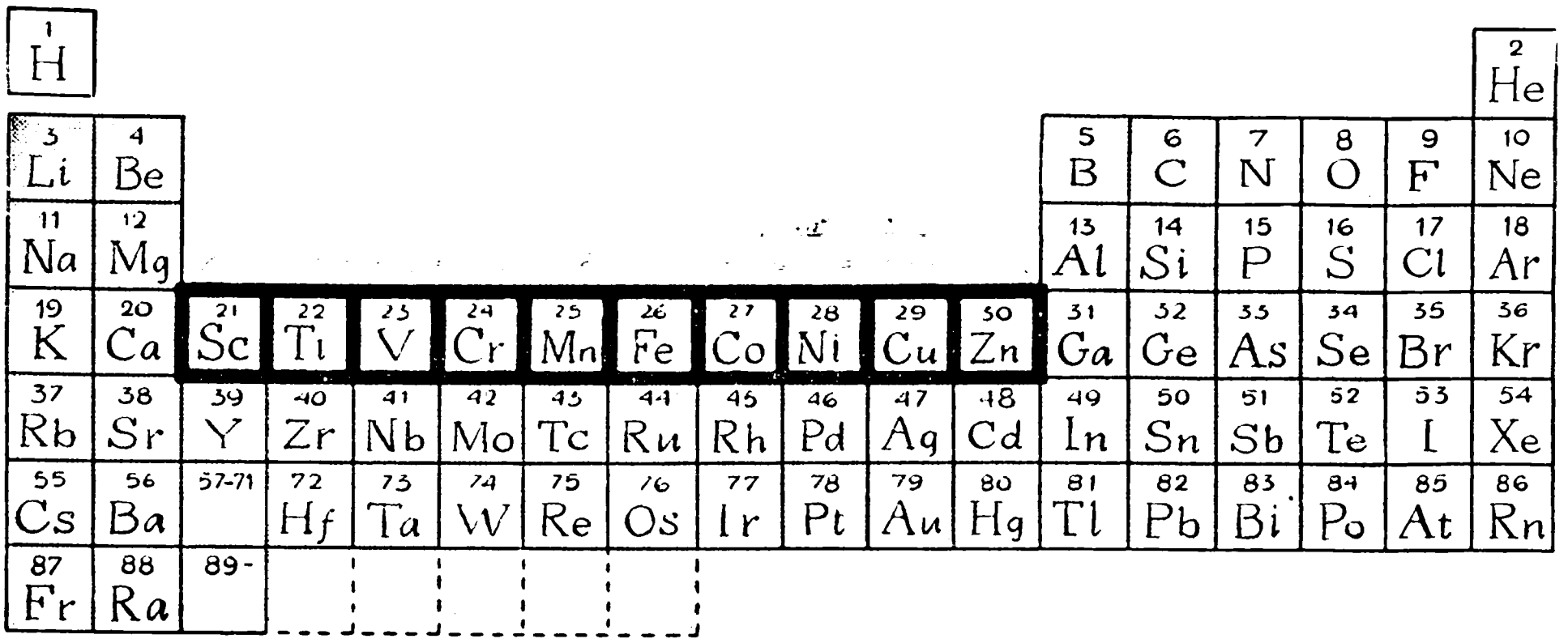
21-4.2. Методы получения

В элементарном состоянии в больших количествах получают только магний. Метод его получения описан в разделе 20-4.2.

Основной метод получения щелочноземельных элементов заключается в их извлечении из минералов в виде хлоридов или фторидов путем обработки соответственно HCl и HF. Затем расплавленные соли подвергают электролизу или, как в случае BeF_2, восстанавливают химическим путем, например металлическим магнием.

ГЛАВА **22**

Переходные элементы четвертого периода



В предыдущих главах мы изучали химические свойства элементов вдоль горизонтальных рядов (малых периодов) и сверху вниз по двум крайним группам элементов периодической таблицы. Теперь мы рассмотрим элементы средней части периодической таблицы. Эти элементы обычно относят к *переходным элементам*, так как химиками обнаружено, что они обладают свойствами, промежуточными между свойствами элементов правой и левой частей таблицы. В настоящее время термин «переходные элементы» остался в основном как удобное обозначение элементов в средней части периодической таблицы, хотя мы не можем точно указать четкие границы этих свойств и утверждать, что все переходные элементы обладают всеми этими особенностями

22-1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

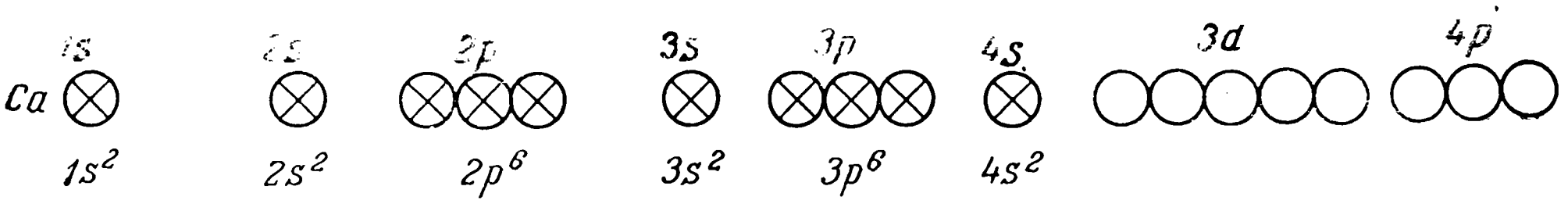
Среди химиков существуют разногласия по поводу того, какие элементы относить к переходным. Для наших целей к ним удобно отнести все элементы, начиная от скандия и кончая цинком.

В верхней части области, занимаемой переходными элементами, расположены скандий Sc, титан Ti, ванадий V, хром Cr, марганец Mn, железо Fe, кобальт Co, никель Ni, медь Cu и цинк Zn. Слева в группе, начинающейся со скандия, находятся иттрий (Y 39), лантан (La 57) и актиний (Ac 89). По причинам, которые будут изложены в следующей главе, в одну клетку с лантаном мы помещаем еще четырнадцать элементов, которые следуют за лантаном (с порядкового номера 58 до 71); эти элементы называются *лантанидами*. В правой части в группу, которая начинается с цинка, входят также кадмий (Cd 48) и ртуть (Hg 80). В дальнейшем целесообразно чаще пользоваться периодической таблицей, чтобы ясно представлять себе положение каждого рассматриваемого элемента.

22-1.1. Электронные конфигурации

Как только мы установили расположение переходных элементов в периодической таблице, сразу возникают два вопроса: 1) почему мы рассматриваем эти элементы вместе, 2) какими характерными свойствами они обладают? Эти два вопроса взаимосвязаны, так как, отвечая на них, мы должны основываться на электронных конфигурациях соответствующих атомов. Каковы же эти электронные конфигурации?

Для того чтобы ответить на этот вопрос, нам нужно вспомнить некоторые основные принципы, положенные в основу представлений о строении электронных оболочек атома. В главе 15 мы видели, что при последовательном присоединении электронов к атому каждый новый электрон занимает уровень с минимальной энергией, который в тот момент свободен. Пользуясь этим принципом, рассмотрим электронные конфигурации атомов переходных элементов от скандия до цинка. Известно, что скандий следует за кальцием. Двадцать электронов атома кальция расположены следующим образом:



(1)

Элемент с порядковым номером 21 должен иметь на один электрон больше. На первый взгляд, можно было бы ожидать, что двадцать первый электрон займет $4p$-орбиту как следующий за $4s$-орбитой более высокий уровень энергии. Но между 4s- и $4p$-орбитами, находятся пять $3d$-орбит, которым соответствуют значения энергии, промежуточные между $4s$- и $4p$-уровнями. Поэтому двадцать первый электрон попадает на одну из $3d$-орбит, как это показано на рис. 22-1

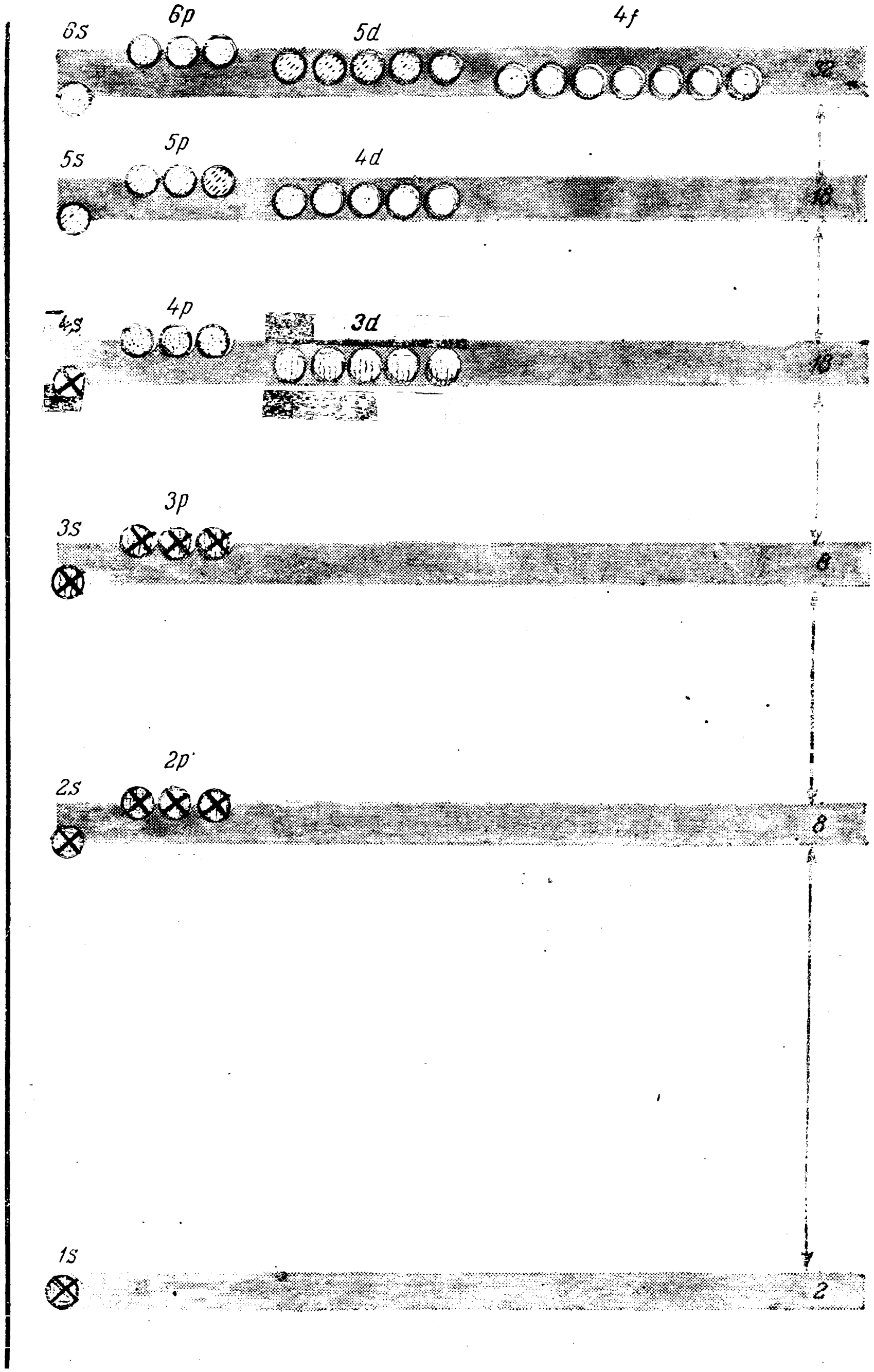


Рис. 22-1. Диаграмма уровней энергии переходных элементов четвертого периода

УПРАЖНЕНИЕ 22-1

Изобразите кружками орбиты от 1*s* до 4*d*. Покажите распределение электронов по орбитам для Al, Sc и Y. Объясните тот факт, что иттрий по свойствам имеет большее сходство со скандием, чем с алюминием.

Возможно существование 3*d*-орбит с более или менее одинаковой энергией. Поэтому для перехода к следующему, более высокому уровню энергии необходимо сначала разместить десять электронов на пяти 3*d*-орбитах. Не только скандий, но и следующие девять элементов «строятся» путем размещения электронов на 3*d*-орбитах. И только с элемента с порядковым номером 31 — галлия — начинают заполняться орбиты с более высокой энергией

Таблица 22-1

Электронные конфигурации переходных элементов четвертого периода

Элемент	Символ	Порядковый номер *Z*	Электронная конфигурация
Скандий	Sc	21	$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6$ $3d^1\ 4s^2$
Титан	Ti	22	$3d^2\ 4s^2$
Ванадий	V	23	$3d^3\ 4s^2$
Хром	Cr	24	$3d^5\ 4s^1$
Марганец	Mn	25	$3d^5\ 4s^2$
Железо	Fe	26	$3d^6\ 4s^2$
Кобальт	Co	27	$3d^7\ 4s^2$
Никель	Ni	28	$3d^8\ 4s^2$
Медь	Cu	29	$3d^{10}\ 4s^1$
Цинк	Zn	30	$3d^{10}\ 4s^2$

У каждого переходного элемента четвертого периода эти уровни заполнены

УПРАЖНЕНИЕ 22-2

Пользуясь рис. 22-1, определите, какие орбиты будут заполняться после заполнения всех пяти 3*d*-орбит. Какие орбиты будут заполняться после заполнения 4*d*-орбит? Какому элементу это будет соответствовать в периодической таблице?

По такому принципу вы сможете изобразить электронные конфигурации атомов большинства переходных элементов. Однако неизбежны некоторые ошибки, так как существует несколько исключений, обусловленных особой устойчивостью электронных оболочек атома, у которого определенные уровни заполнены целиком или наполовину. Электронные конфигурации переходных элементов четвертого периода приведены в табл. 22-1

Следует отметить, что в случае хрома (порядковый номер 24) и меди (порядковый номер 29) установленный нами порядок заполнения орбит нарушается. Атом хрома обладает более низкой энергией, если один из 4*s*-электронов переходит на 3*d*-орбиту, образуя заполненные наполовину 4*s*- и 3*d*-орбиты. В случае атома меди энергия уменьшается, если пять 3*d*- орбит заполнены целиком, а 4*s*-орбита — наполовину, вместо того чтобы на 3*d*-орбитах было девять электронов, а на 4*s*-орбите — два электрона.

УПРАЖНЕНИЕ 22-3

Составьте таблицу электронных конфигураций переходных элементов пятого периода от иттрия (Y 39) до кадмия (Cd 48). В элементах с 41 до 45 один из 5*s*-электронов переходит на 4*d*-орбиту. У элемента 46 оба 5*s*-электрона переходят на 4*d*-орбиту.

Для переходных элементов шестого периода (от лантана до ртути) возникают дополнительные осложнения. Здесь появляются семь 4*f*-орбит, энергии которых очень близки к значениям для 5*d*-орбит. Это означает, что при заполнении этих семи орбит в шестом периоде появляются еще четырнадцать элементов. По химическим свойствам эти элементы очень похожи друг на друга. Эти элементы рассматриваются в следующей главе.

22-1.2. Основные особенности переходных элементов

Какими же свойствами обладают эти элементы? Какие соединения они образуют? Как объясняются свойства этих соединений на основании электронных конфигураций атомов?

Взглянув на образцы переходных элементов четвертого периода, легко убедиться, что все они — металлы. В чистом виде эти элементы имеют характерный блеск и хорошо проводят электрический ток и тепло (в особенности медь, серебро и золото). При нормальных условиях только ртуть является жидкостью, остальные металлы — твердые.

Реакционная способность переходных металлов весьма разнообразна. Некоторые переходные металлы чрезвычайно пассивны. Например, золото и платина могут длительное время находиться на воздухе или в воде, и при этом не наблюдается никаких изменений. Одни металлы, например железо, можно отполировать до блеска, но на воздухе или в воде они медленно корродируют. Другие металлы настолько реакционноспособны, что самовозгораются на воздухе. Так, лантан и церий, особенно в тонкоизмельченном состоянии, окисляются на воздухе мгновенно (в некоторых зажигалках используется кремень, содержащий эти металлы).

Установить закономерности изменения реакционной способности этих металлов очень трудно, так как она зависит по крайней мере от двух факторов: а) относительной устойчивости продуктов реакции по сравнению с

исходными веществами и б) скорости реакции. В иных случаях появляются дополнительные обстоятельства. Например, металлический хром (применяемый в виде хромового покрытия) очень активен по отношению к кислороду. Однако хорошо отполированный кусок хрома сохраняет свой блеск на воздухе длительное время. Это объясняется тем, что на поверхности металла быстро образуется очень тонкая, невидимая пленка окиси хрома, которая защищает его от дальнейшего окисления на воздухе. Другими словами, хром неустойчив по отношению к кислороду воздуха, но защитный слой окисла снижает скорость окисления настолько, что реакция прекращается.

Что можно сказать о соединениях переходных металлов? Предположим, что мы находимся на складе химических реактивов и смотрим, какие же соединения определенного элемента, скажем хрома, имеются на полках. Сначала мы найдем склянку с зеленым порошком окиси трехвалентного хрома Cr_2O_3. Рядом с ней будет стоять, вероятно, склянка с красным порошком — хромовым ангидридом CrO_3. На полке мы можем найти также немного черного порошка — закиси хрома CrO — и некоторые другие простые соединения, например чешуйчатое вещество красно-фиолетового цвета — хлорид хрома $CrCl_3$ и фторид двухвалентного хрома CrF_2 зеленого цвета. В другом месте мы заметим ярко-желтый порошок хромата калия K_2CrO_4, а рядом — оранжевый бихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Очень скоро мы придем к выводу, что в своих соединениях (по крайней мере наиболее распространенных) хром имеет степени окисления 2+ (CrO и CrF_2), 3+ (Cr_2O_3 и $CrCl_3$) и 6+ (CrO_3, K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$).

УПРАЖНЕНИЕ 22-4

Какова степень окисления хрома в $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $Cr(OH)_3$, CrO_2Cl_2?

Среди соединений хрома мы можем найти и более сложные. Например, рядом с $CrCl_3$ могут находиться также ярко окрашенные твердые вещества $CrCl_3 \cdot 6NH_3$, $CrCl_3 \cdot 5NH_3$, $CrCl_3 \cdot 4NH_3$ и $CrCl_3 \cdot 3NH_3$. Напомним, что точка в этих формулах означает, что с 1 молем $CrCl_3$ соединено определенное число молей NH_3. В этих соединениях степень окисления хрома также равна 3+. Если посмотреть внимательнее, то можно будет найти и другие сложные соединения, такие, как K_3CrF_6, $Na_3Cr(CN)_6$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Во всех этих соединениях степень окисления хрома равна 3+. Итак, в результате посещения химического склада мы можем сделать три вывода: 1) хром образует простые и сложные соединения, 2) хром образует много устойчивых твердых соединений, большинство из которых окрашено, 3) степень окисления хрома может быть разной: 2+, 3+ и 6+. *Подобные выводы можно сделать и для других переходных металлов.*

Существует ли какая-либо закономерность в образовании различных соединений переходных элементов четвертого периода? В табл. 22-II приведены имеющиеся данные.

Таблица 22-II

Степени окисления переходных элементов четвертого периода[a]

Элемент	Соединения	Степени окисления	Число валентных 3*d*- и 4*s*-электронов
Sc	Sc_2O_3	**3+**	3
Ti	TiO, Ti_2O_3, TiO_2	2+, **3+**, 4+	4
V	VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5	2+, 3+, 4+, **5+**	5
Cr	CrO, Cr_2O_3, CrO_3	2+, **3+**, **6+**	6
Mn	MnO, Mn_2O_3, MnO_2, K_2MnO_4, $KMnO_4$	2+, 3+, 4+, **6+**, **7+**	7
Fe	FeO, Fe_2O_3	2+, **3+**	8
Co	CoO, Co_2O_3	2+, 3+	9
Ni	NiO, Ni_2O_3	2+, 3+	10
Cu	Cu_2O, CuO	1+, 2+	11
Zn	ZnO	2+	12

[a] Наиболее характерные степени окисления выделены другим шрифтом.

УПРАЖНЕНИЕ 22-5

Найдите в химическом справочнике основные соединения для каждой степени окисления элементов, приведенной в табл. 22-II.

Особенности, которые необходимо подчеркнуть:

1) Для большинства переходных элементов возможно несколько степеней окисления.

2) Если для элемента существует несколько степеней окисления, то они обычно отличаются друг от друга на одну единицу. Например, степени окисления ванадия образуют непрерывный ряд: 2+, 3+, 4+ и 5+. Сравните их со степенями окисления галогенов (глава 19). Степени окисления хлора изменяются так: 1—, 1+, 3+, 5+ и 7+ (т. е. каждый раз увеличиваются не на одну единицу, а на две).

3) *Максимальная* степень окисления, наблюдаемая для каждого элемента переходного периода, сначала возрастает, а затем уменьшается. Так, скандий имеет максимальную степень окисления 3+, титан 4+, ванадий 5+, хром 6+, марганец 7+. Самая высокая степень окисления переходных элементов равна 7+. У элементов, следующих за марганцем, максимальная степень окисления уменьшается. Как можно объяснить такое изменение? Почему изменяется реакционная способность в ряду переходных элементов? Способность атома к образованию химического соединения зависит от того, сколько электронов использует он для связи с другими атомами. Основной особенностью переходных элементов является то, что их атомы имеют несколько удаленных от ядра *d*- и *s*-электронов, энергия ионизации которых относительно мала.

Поэтому для таких элементов, как ванадий, возможно образование ряда соединений, в которых либо отрывается, либо обобщается с электронами других атомов от двух до пяти электронов. Рассмотрим, например, окислы VO и V_2O_3, которые содержат ионы V^{2+} и V^{3+} соответственно. Для образования иона V^{3+} требуется большая энергия, чем для иона V^{2+}, из-за более высокого заряда V^{3+}. С другой стороны, ион V^{3+} притягивает ионы O^{2-} сильнее, чем ион V^{2+}. Это дополнительное притяжение компенсирует энергию, необходимую для образования иона V^{3+}. Поэтому оба окисла — VO и V_2O_3 — являются устойчивыми соединениями. Следует отметить также, что максимальная степень окисления переходных элементов никогда не превышает общего числа валентных *s*- и *d*-электронов. Максимальная степень окисления достигается все с большим трудом при переходе вдоль периода от одного элемента к другому, так как энергия ионизации *d*- и *s*-электронов возрастает с увеличением заряда ядра.

22-2. КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ

Переходные металлы образуют множество сложных ионов, в которых другие молекулы или ионы связаны с центральным ионом переходного металла и образуют более сложную частицу. Такие сложные ионы называются *комплексными ионами*. Возьмем ряд уже упоминавшихся соединений: $CrCl_3 \cdot 6NH_3$, $CrCl_3 \cdot 5NH_3$, $CrCl_3 \cdot 4NH_3$ и $CrCl_3 \cdot 3NH_3$. Как объяснить их существование? Ответ можно получить на основании некоторых данных об этих соединениях, полученных экспериментально. Например, если растворить 1 моль каждого из этих соединений в воде и добавить раствор азотнокислого серебра [попытаться осадить AgCl по реакции

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\ (тв)], \qquad (2)$$

то можно заметить, что иногда большая часть хлор-ионов не осаждается. Результаты наблюдения таковы:

Соединение	Число молей осажденных ионов Cl^-	Число молей неосажденных ионов Cl^-
$CrCl_3 \cdot 6NH_3$	3 из 3	0
$CrCl_3 \cdot 5NH_3$	2 из 3	1 из 3
$CrCl_3 \cdot 4NH_3$	1 из 3	2 из 3
$CrCl_3 \cdot 3NH_3$	0	3 из 3

Очевидно, в этих соединениях атомы хлора связаны двумя различными способами, один из которых позволяет ионам Cl^- осаждаться в виде AgCl, а другой не позволяет. В молекуле $CrCl_3 \cdot 6NH_3$, можно осадить все хлор-ионы, а в $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ — ни одного. Другие данные также свидетельствуют о различных типах связей. Например, понижение температуры замерзания водного раствора $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ указывает на то, что из 1 моля $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ в растворе образуются 4 моля частиц и что раствор

является хорошим проводником*. С другой стороны, понижение температуры замерзания раствора $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ указывает на то, что из 1 моля $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ в растворе образуется также 1 моль частиц; кроме того, полученный раствор совсем не проводит электрического тока.

В начале 1900-х годов Альфред Вернер объяснил особенность поведения комплексных соединений. Он предположил, что каждый атом хрома в комплексных соединениях Cr^{3+} связан с шестью ближайшими соседями. В $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ катион состоит из центрального атома Cr^{3+}, окруженного шестью молекулами NH_3 по вершинам октаэдра, а три атома хлора существуют в виде анионов Cl^-. В $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ катион состоит из центрального атома хлора, окруженного пятью молекулами NH_3 и одним атомом хлора. Остальные два атома хлора являются анионами. В $CrCl_3 \cdot 4NH_3$ хром связан с четырьмя молекулами NH_3 и двумя атомами хлора, поэтому анионом является только один атом хлора. В $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ все три атома хлора и три молекулы NH_3 находятся вокруг центрального атома хлора. Формулы этих комплексов можно записать так:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$$
$$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$$
$$[Cr(NH_3)_4Cl]_2Cl$$
$$[Cr(NH_3)_3Cl_3]$$

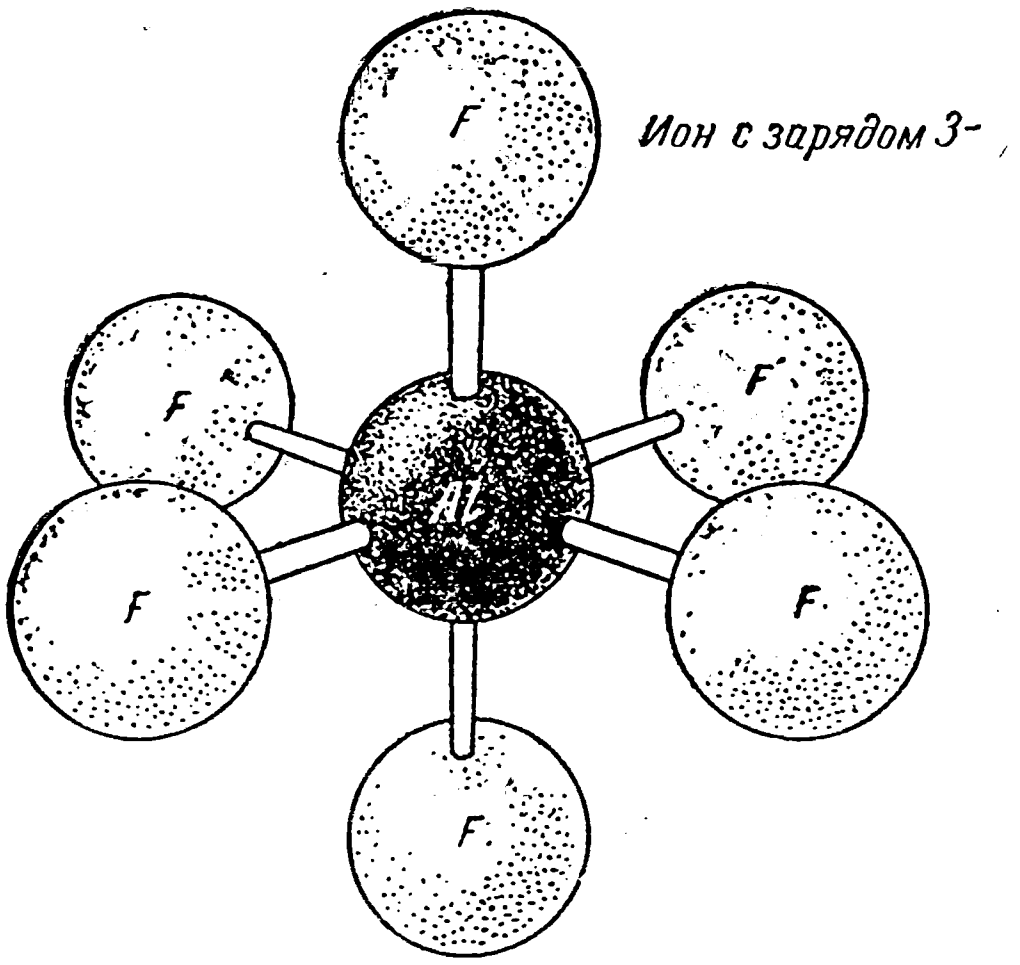
22-2.1. Геометрия комплексных ионов

Характер расположения атомов или молекул в пространстве вокруг центрального атома оказывает большое влияние на устойчивость образующегося комплекса. Каково расположение атомов в комплексном ионе? Какова форма этого иона? Существует ли у переходных элементов определенная закономерность в строении комплексных ионов?

Во-первых давайте введем некоторые понятия, необходимые для пространственного описания комплексного иона; *число атомов или атомных групп, расположенных около центрального атома, называется* ***координационным числом.*** Например, в комплексном ионе AlF_6^{3-} (этот анион содержится в твердом минерале криолите) каждый атом алюминия окружен шестью атомами фтора, расположенными в вершинах октаэдра, как показано на рис. 22-2. Мы говорим, что координационное число алюминия по отношению к фтору равно 6. В комплексном анионе $AlBr_4^-$, который промежуточно образуется при различных реакциях органических соединений с $AlBr_3$ в качестве катализатора, четыре атома брома расположены вокруг атома алюминия в вершинах правильного тетраэдра, как показано на рис. 22-3. Координационное число алюминия по отношению к брому равно 4.

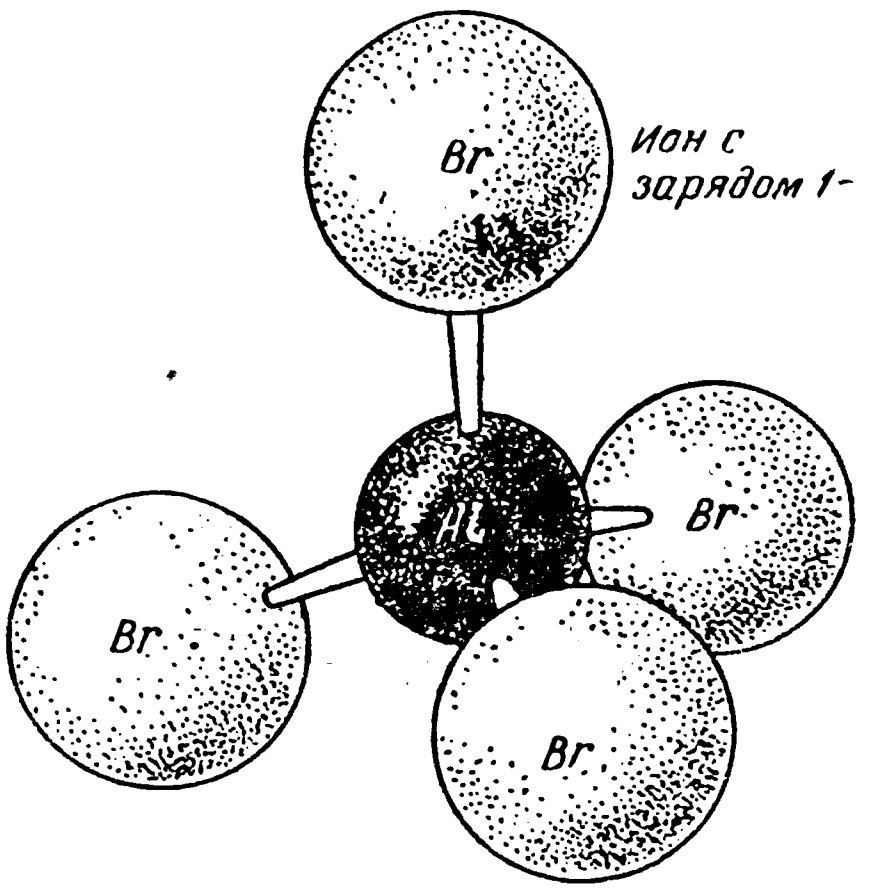
---

* Опыты, проведенные с простыми солями (как NaCl), показывают, что «частицы» являются ионами; электропроводность раствора подтверждает это.



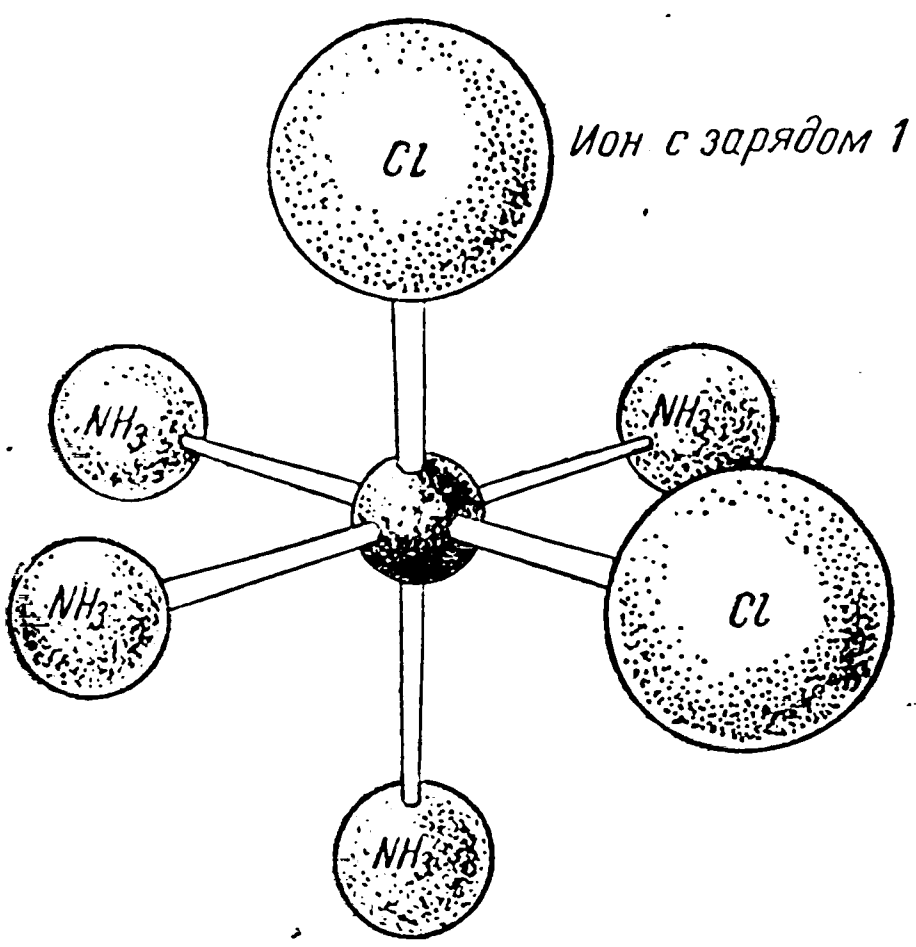
Ион с зарядом 3-

Рис. 22-2. Комплекс октаэдрического строения; координационное число центрального атома алюминия равно 6.



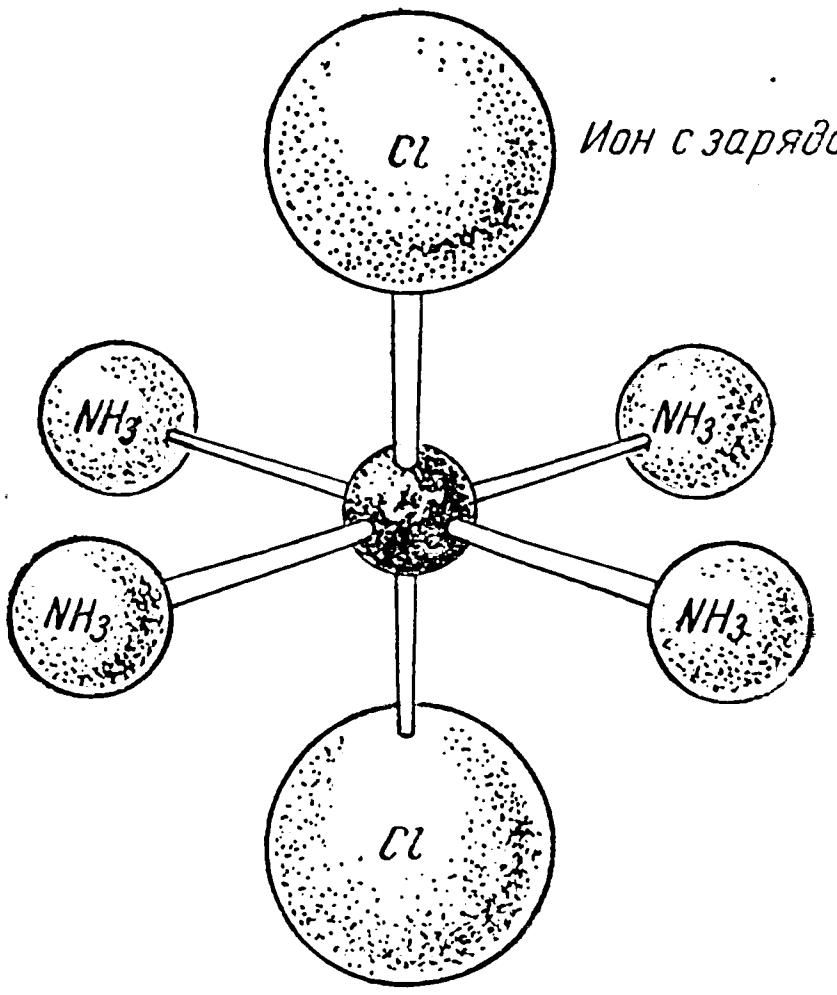
Ион с зарядом 1-

Рис. 22-3. Комплекс тетраэдрического строения, координационное число центрального атома алюминия равно 4.



Ион с зарядом 1+

цис-Изомер



Ион с зарядом 1+

транс-Изомер

Рис. 22-4. Изомеры $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$.

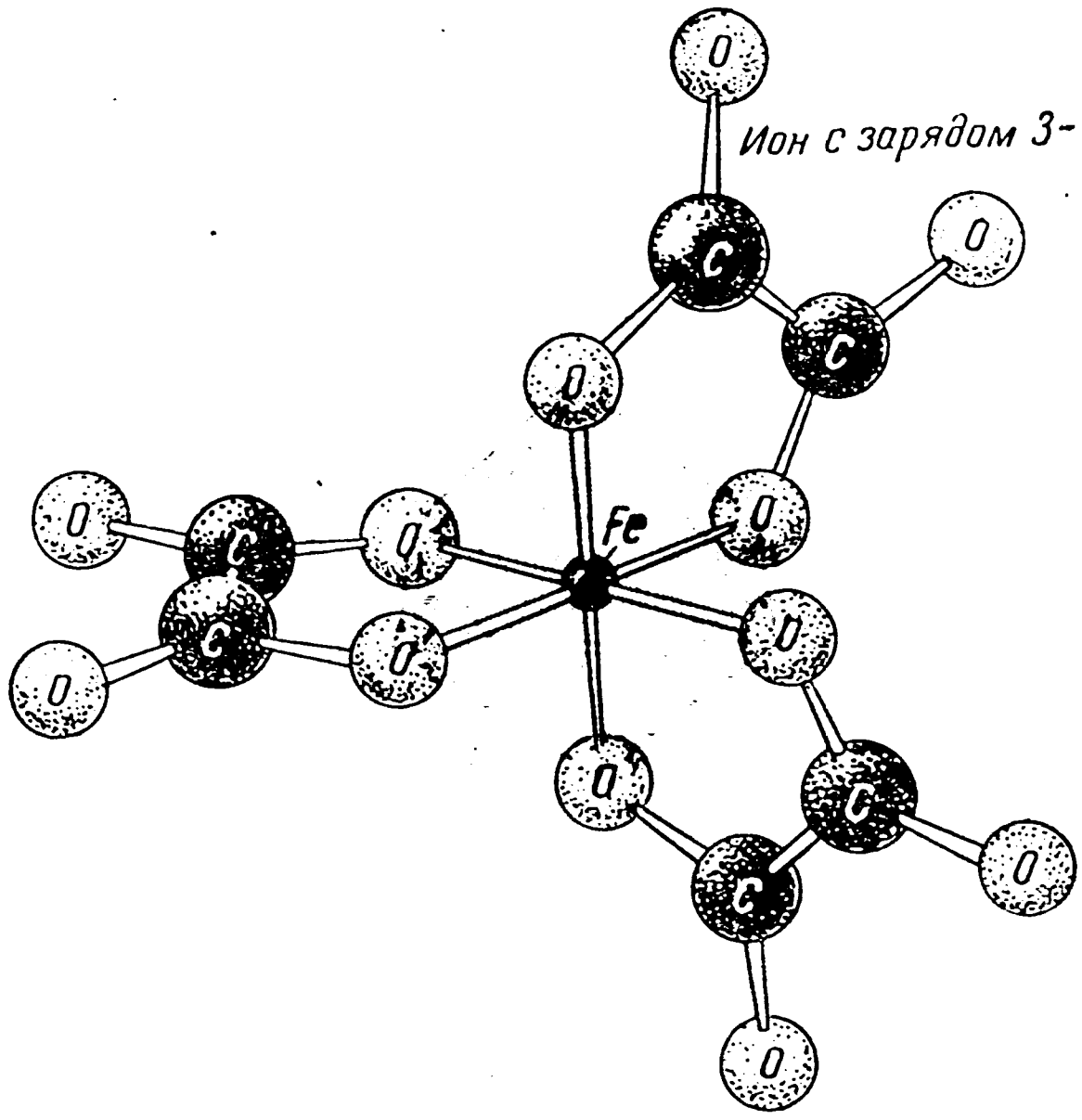


Рис. 22-5. Структура $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Если с центральным атомом связаны более сложные группы атомов или молекулы, то координационное число и в этом случае показывает количество расположенных вокруг центрального атома соседей. Например, в кристаллических хромовокалиевых квасцах $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а также в их свежеприготовленных водных растворах катион, содержащий хром, представляет собой $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Он содержит вокруг центрального атома Cr шесть молекул H_2O, точно так же, как в AlF_6^{3-} вокруг атома Al находятся шесть атомов фтора (рис. 22-2).

Каждая молекула H_2O повернута к центральному атому хрома своим атомом кислорода. Шесть молекул воды располагаются в вершинах октаэдра, в центре которого находится атом хрома. Координационное число хрома по отношению к воде равно 6.

Следует отметить, что в случае октаэдрического комплексного иона $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ существует возможность образования изомеров. Два атома хлора могут располагаться либо по одну сторону от центрального атома хрома, либо по разные стороны, как показано на рис. 22-4. Изомер, в котором атомы хлора располагаются по одну сторону от атома хрома, называется *цис*-изомером, а изомер, в котором атомы хлора находятся по разные стороны от центрального атома, — *транс*-изомером.

Комплексный ион $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ образуется в процессе удаления ржавчины раствором щавелевой кислоты. В этом ионе также содержится атом

переходного элемента с координационным числом 6, несмотря на то что вокруг атома железа находятся только три $C_2O_4^{2-}$-группы. На рис. 22-5 показана структура этого иона. Каждая $C_2O_4^{2-}$-группа (оксалат-анион) использует для связи с атомом железа два атома кислорода. Поэтому фактически вокруг центрального атома железа располагаются шесть атомов кислорода в вершинах октаэдра. Можно сказать, что такие ионы, как оксалат, которые при образовании координационной связи используют одновременно два атома, занимают сразу как бы два координационных места.

Помимо уже упомянутых тетраэдрических и октаэдрических комплексных ионов, существуют еще две часто встречающиеся конфигурации — плоскостная и линейная. В плоскостном комплексе центральный атом окружен четырьмя соседями, расположенными в одной плоскости. Координационное число равно 4, т. е. такое же, как и в тетраэдрическом комплексе. Примером плоскостного комплекса является никель-цианидный анион $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

В линейном комплексе с координационным числом 2 каждая группа расположена по разные стороны от центрального атома на одной прямой. Аммонийно-серебряный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$, с помощью которого переводят в раствор такие труднорастворимые соли серебра, как AgCl,— пример линейного комплекса (рис. 22-6). $[Ag(CN)_2]^-$ — это другой пример линейного комплекса, который образуется в процессе обработки серебряной руды раствором NaCN.

22-2.2. Связь в комплексных ионах

Что удерживает атомы в комплексном ионе? Существуют два возможных ответа. В некоторых комплексах, например AlF_6^{3-}, связь между атомами обусловлена взаимным притяжением положительного иона Al^{3+} и отрицательно заряженных ионов F^-. Следовательно, связь ионная. В других комплексных ионах, таких, как $[Fe(CN)_6]^{3-}$, налицо заметное обобщение электронов центрального атома-комплексообразователя и окружающих его групп. Следовательно, связь в основном ковалентная. При таком обобщении электрон или электронная пара присоединяющейся группы часть времени находится на орбите, принадлежащей центральному атому. В других случаях электронная пара образуется обоими атомами, участвующими в образовании химической связи, как это уже отмечалось в главе 16.

Ион с зарядом 1+

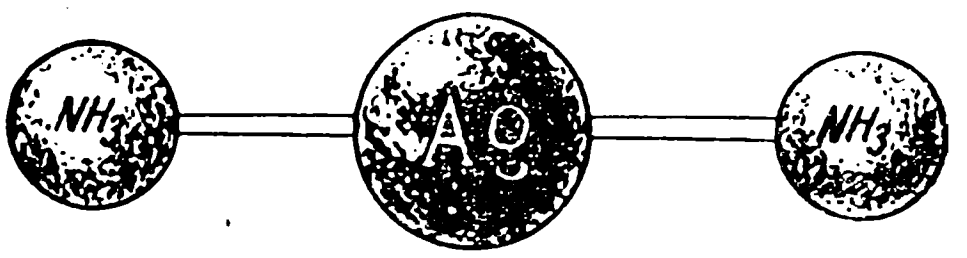


Рис. 22-6. Линейный комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Для переходных металлов характерно наличие свободных *d*-орбит, на которых обычно и располагаются электроны присоединяющихся групп. Однако это не необходимое условие, так как, например, Zn^{2+} является очень хорошим комплексообразователем, несмотря на то что все его 3*d*-орбиты заполнены. Для образования комплексов могут использоваться и другие орбиты с достаточно низкой энергией.

Геометрию комплексных ионов часто можно объяснить, учитывая, какие группы центрального атома занимают электроны присоединяющихся групп. Если используются только одна *s*- и одна *p*-орбиты, то связь называют *sp*-связью. В главе 16 (раздел 16-4.5) мы уже отмечали, что такая связь линейна. Это объясняет факт существования таких линейных комплексов, как $[Ag(NH_3)_2]^+$. Если для связи используются одна *s*- и три *p*-орбиты, то в комплексе образуется связь sp^3-типа. В этом случае комплекс имеет тетраэдрическую структуру (например, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$). Если же в образовании связи участвуют *d*-орбиты, то возникает другая структура (например, dsp^2 — плоскостная, d^2sp^3 — октаэдрическая).

22-2.3. Значение комплексных ионов

Комплексные ионы встречаются не только в твердых веществах. Как мы уже упоминали, они могут образовываться и в других реакциях — с их помощью можно определить, какие частицы присутствуют в водных растворах, некоторые из них чрезвычайно важны для биологических процессов и т. д.

В качестве примера определения строения частиц в растворе приведем случай растворения в воде хромовокалиевых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. При проверке оказалось, что раствор имеет кислую реакцию. Для объяснения наблюдаемого факта обычно предполагают, что в водном растворе ион Cr^{3+}, ассоциированный с шестью молекулами воды в комплексный ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, может действовать как слабая кислота, образуя при диссоциации протон (или ион гидроксония). Этот процесс можно представить как передачу протона от одной молекулы воды в $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ к соседней молекуле H_2O, в результате чего образуется ион гидроксония H_3O^+. Следует отметить, что при отрыве одного протона от молекулы H_2O, связанной с хромом, на этом месте остается группа OH^-. Реакция обратима, и существует равновесие

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \qquad (3)$$

Мы видим, что комплексный ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ является донором протона, т. е. кислотой.

22-2.4. Амфотерные комплексы

Химики используют реакцию, описанную выше для комплексного иона, для объяснения амфотерного характера гидроокисей. Возьмем в качестве примера амфотерную гидроокись хрома $Cr(OH)_3$. Гидроокись хро-

ма плохо растворима в воде, но очень хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Очевидно, $Cr(OH)_3$ реагирует с ними. Как можно объяснить этот факт с точки зрения образования комплексных ионов?

Во-первых, рассмотрим равновесие, представленное уравнением реакции (3), в момент добавления раствора щелочи. Введенный ион OH^-, взаимодействуя с ионом гидроксония H_3O^+, образует молекулы воды. Это способствует смещению равновесия при реакции (3) вправо, в сторону образования $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$. Следовательно, добавление OH^- к иону $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ благоприятствует отрыву протона от $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Что произойдет, если к раствору добавить такое количество щелочи, которое способно «оторвать» все три протона от всех ионов $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$? В этом случае образуется нейтральное вещество $Cr(H_2O)_3(OH)_3$, или $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$. Отсутствие заряда у частицы приводит к тому, что она не может отталкиваться от подобных молекул и поэтому осаждается. Однако по мере добавления NaOH к твердому осадку может произойти отрыв от нейтральной молекулы еще одного протона, и образуется ион $[Cr(H_2O)_2(OH)_4]^-$; осадок при этом растворяется. (В принципе от нейтральной молекулы можно оторвать и большее число протонов, вплоть до $[Cr(OH)_6]^{3-}$, но пока существование такого иона не доказано.)

Ниже приводятся последовательные стадии, протекающие при медленном приливании раствора NaOH к раствору, содержащему ионы хрома. Стадия (4в) соответствует образованию осадка гидратированной гидроокиси хрома, стадия (4г) — ее растворению в избытке раствора NaOH.

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \quad (4а)$$

$$[Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_2O \quad (4б)$$

$$[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + OH^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_3(OH)_3](тв) + H_2O \quad (4в)$$

$$[Cr(H_2O)_3(OH)_3](тв) + OH^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_2O \quad (4г)$$

Если в раствор (4 г) добавить кислоту, то реакция будет протекать в обратном порядке: сначала выпадает осадок гидроокиси хрома, а затем при постепенном добавлении кислоты он растворяется.

22-2.5. Комплексы, существующие в природе

Комплексные ионы играют важную роль в определенных физиологических процессах роста растений и животных. Это гемин — составная часть гемоглобина, красный пигмент крови — и хлорофилл — зеленое вещество растений. Гемоглобин содержит железо, поэтому вполне естественно, что это вещество рассматривается в разделе о комплексных соединениях переходных элементов. Хлорофилл представляет собой комплексное соединение магния. Магний — не переходный элемент, но мы говорим здесь о хлорофилле потому, что он имеет некоторое сходство с гемоглобином. К тому же, это опровергает мнение, будто бы комплексные соединения образуют только переходные элементы.

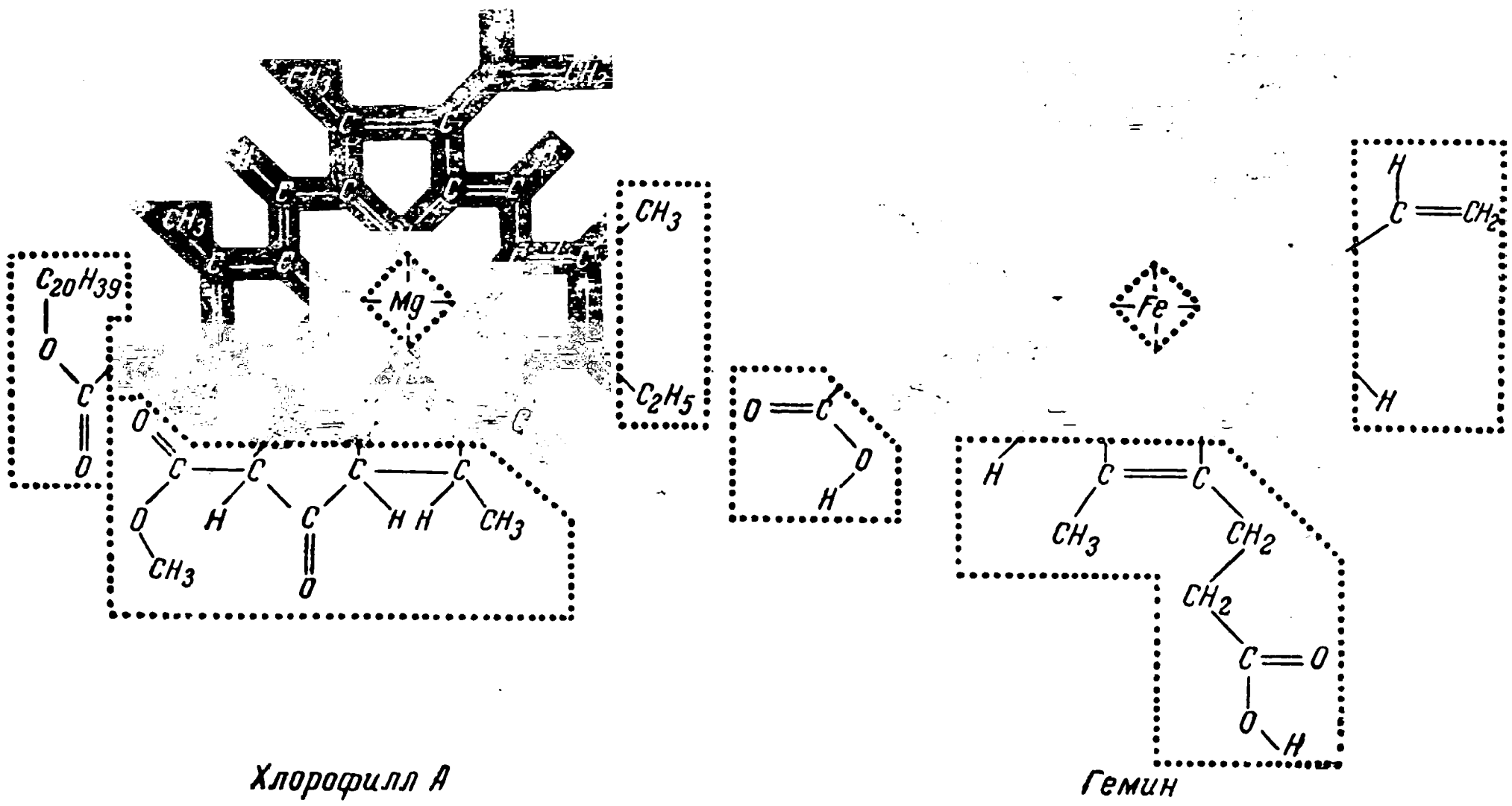


Рис. 22-7. Структуры хлорофилла А и гемина.

Хлорофилл, экстрагированный из растений, на самом деле состоит из двух очень похожих друг на друга соединений — хлорофилла А и хлорофилла Б. Они не совсем одинаковы по структуре и могут быть разделены, так как в различной степени адсорбируются на тонкоизмельченных твердых веществах.

УПРАЖНЕНИЕ 22-6

Если вы хотите получить немного хлорофилла, нарвите свежих листьев и экстрагируйте его спиртом. Спирт растворяет хлорофилл, что заметно по окраске раствора.

Чтобы показать, насколько сложны эти важнейшие биологические вещества, на рис. 22-7 приводятся структурные формулы хлорофилла А и гемина. Запоминать эти формулы не нужно. Следует отметить только то, что хлорофилл А и гемин — это большие органические молекулы с атомами Mg и Fe в центре. У хлорофилла вокруг атома магния находятся четыре атома азота N, каждый из которых входит в состав пятичленного цикла. Представьте себе, сколько опытов надо было провести и сколько накопить знаний, чтобы с уверенностью установить формулу хлорофилла.

УПРАЖНЕНИЕ 22-7

В обычном листе содержится 40,0 *мг* хлорофилла А. Сколько магния находится в нем? Молекулярный вес хлорофилла А равен 893.

В правой части рис. 22-7 показан гемин. Его структурная формула приведена рядом с формулой хлорофилла для того, чтобы можно было лишний раз видеть их поразительное сходство. Обведенные части молекул отличаются друг от друга. Помимо центрального атома, различие заключается лишь в концевых периферийных группах этих очень больших молекул. Вероятно, люди никогда не перестанут удивляться тому, как природа справляется с задачей создания совершенно одинакового скелета для молекул со столь различными функциями. Наиболее важная функция гемоглобина в крови — перенос кислорода от легких к клеткам тканей. Этот перенос осуществляется с помощью комплекса, который образуют атом железа гемина и молекула кислорода. Как именно связывается кислород с гемином, пока неясно, но это должна быть слабая связь, так как кислород O_2 легко освобождается в клетках. Комплекс имеет ярко-красную окраску, характерную для артериальной крови. Когда кислород отрывается от гемина, окраска становится пурпурно-красной, что свойственно венозной крови.

С атомом железа гемоглобина могут связываться не только молекулы кислорода. В частности, окись углерода CO также связывается с железом крови, причем CO удерживается прочнее, чем O_2. Этот процесс представляет собой часть механизма отравления окисью углерода. Если мы будем дышать смесью CO и O_2, то молекулы CO будут связываться красными кровяными тельцами (эритроцитами) лучше, чем O_2. Таким образом, клетки тканей заполнятся молекулами CO и будут испытывать кислородное голодание. Если не упустить время, то отношение O_2 к CO в легких можно увеличить (т. е. направить в легкие свежий воздух или кислород). Тогда из двух реакций

$$O_2(г) + \text{Гемоглобин} \rightleftarrows \text{Комплекс}_1 \qquad (5а)$$

$$CO(г) + \text{Гемоглобин} \rightleftarrows \text{Комплекс}_2 \qquad (5б)$$

будет преобладать первая, если, конечно, удастся создать значительный избыток O_2 по сравнению с CO. Другой возможный вариант — введение непосредственно в кровь красителя метиленового голубого, так как окись углерода связывается с ним прочнее, чем с гемином. При этом гемин освободится от CO и снова будет способен выполнять функции переносчика кислорода.

22-3. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОГО ПЕРИОДА

До сих пор мы рассматривали переходные элементы в достаточно общей форме. Теперь мы займемся рассмотрением свойств отдельных элементов и их соединений.

В табл. 22-III приведены некоторые данные, которые полезно знать о переходных элементах четвертого периода. Отметим ряд закономерностей

Таблица 22-III

Некоторые свойства переходных элементов четвертого периода

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Порядковый номер	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Атомный вес	45,0	47,9	51,0	52,0	54,9	55,9	58,9	58,7	63,5	65,4
Распространенность[а], вес. %	0,005	0,44	0,015	0,020	0,10	5,0	0,0023	0,008	0,0007	0,01
Температура плавления, °С	1400	1812	1730	1900	1244	1535	1493	1455	1083	419
Температура кипения, °С	3900	3130[в]	3530[в]	2480[в]	2087	2800	3520	2800	2582	907
Плотность, *г/см*^{3}	2,4	4,5	6,0	7,1	7,2	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
Энергия однократной ионизации, *ккал/моль*	154	157	155	155	171	180	180	175	176	216
Ионный радиус (M^{2+}), Å	—	0,90	0,88	0,84	0,80	0,76	0,74	0,72	0,72	0,74
Ионный радус (M^{3+}), Å	0,81	0,76	0,74	0,69	0,66	0,64	0,63	0,62	—	—
$M \longrightarrow M^{2+} + 2e$	2,1[б]	1,6	1,2	0.90	1,18	0,44	0,28	0,25	—0,34	0,76

[а] В земной коре.
[б] $M \longrightarrow M^{3+} + 3e$.
[в] Приблизительно

Атомный вес возрастает последовательно при переходе вдоль периода от одного элемента к другому, за исключением значений для кобальта и никеля. Следует ожидать, что атомный вес Ni будет выше, чем у кобальта, так как в ядре атома никеля содержится больше протонов, чем в ядре атома кобальта (28 и 27). Причиной обратного значения является распространенность изотопов Co и Ni в природе. Природный кобальт состоит целиком из изотопов $_{27}Co^{59}$ природный никель — главным образом из изотопов $_{23}Ni^{58}$ и $_{28}Ni^{60}$, причем изотопа 58 втрое больше, чем изотопа 60.

Распространенность в земной коре. Все переходные металлы четвертого периода распространены довольно мало, за исключением железа и титана. Однако некоторые из них (например, медь) широко известны. Медь — один из немногих элементов, которые встречаются в природе в свободном состоянии. Существованием месторождений металлической меди, несомненно, объясняется тот факт, что сначала был так называемый Бронзовый Век и только потом — Железный Век. Для меди, которая является основным компонентом бронзы, не требуется применять столь сложные процессы выплавки, как для железа.

Температура плавления. Температуры плавления переходных металлов, за исключением цинка, довольно высокие. Это естественно, так как эти элементы имеют большое число валентных электронов и свободных валентных орбит. Ближе к концу периода, у цинка, 3*d*-орбиты заполняются и температура плавления падает.

Плотность. При переходе по периоду от одного элемента к другому наблюдается постоянное увеличение плотности элементов с некоторым выравниванием ее в правом конце периода. Эта тенденция связана с размерами атома, поэтому объясняется увеличением массы ядра с увеличением плотности.

Энергия ионизации. Значения энергии ионизации переходных элементов занимают промежуточное положение между значениями для металлов начала периода и неметаллов конца периода. Все они приблизительно одинаковы по величине. Последовательное возрастание заряда ядра, которое ведет обычно к повышению энергии ионизации, почти полностью компенсируется внешним экранированием ядра, осуществляемым присоединяющимися электронами.

Ионный радиус. Ионный радиус мало изменяется при переходе от одного элемента к другому. В значительной степени причиной этого является равновесие двух эффектов: 1) с возрастанием заряда ядра электроны должны притягиваться сильнее, поэтому размеры ионов должны уменьшаться; 2) по мере заполнения 3*d*-орбит число электронов возрастает, поэтому они должны отталкиваться друг от друга, т. е. размеры ионов должны увеличиваться. Эти два эффекта взаимно компенсируют друг друга. Как и следовало ожидать, размер иона с зарядом 3+ меньше, чем у соответствующего иона с зарядом 2+. Для одного и того же заряда ядра отрыв каждого 3*d*-электрона уменьшает отталкивание между остальными 3*d*-электронами, что позволяет им приблизиться к ядру.

Цвет. Водные растворы многих твердых соединений переходных элементов окрашены. Окраска раствора означает, что поглощается излучение определенной длины волны. Уровни энергии, ответственные за эти поглощения, расположены относительно близко друг к другу и включают свободные орбиты. Внешняя среда, в которой находится ион, изменяет расположение этих уровней, влияя тем самым на окраску. Характерным примером является ион Cu^{2+} (водн), который изменяет окраску от ярко-голубой до темно-синей при добавлении в раствор NH_3. Образование аммонийного комплекса изменяет расположение уровней энергии центрального иона Cu^{2+}, вызывая изменение окраски.

Нормальный потенциал E_0. В последнем ряду табл. 22-III приводятся значения нормального электродного потенциала E_0. Эти значения (кроме E_0 скандия, который переходит в состояние 3+) для всех металлов определяются реакцией

$$M\ (тв) \longrightarrow M^{2+}\ (водн) + 2e \qquad (6)$$

Как видно из таблицы, все металлы, кроме меди, имеют положительное значение E_0; это означает, что эти металлы окисляются легче, чем газо-

образный водород, для которого E_0 равен нулю. Например, металлический марганец легко растворяется в кислотах, выделяя из них водород. E_0 для реакции

$$Mn\ (тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Mn^{2+}\ (водн) + H_2\ (г) \qquad (7)$$

равен +1,18 *в*, поэтому реакция происходит самопроизвольно слева направо. (Следует отметить, что это уравнение описывает лишь состояние равновесия и ничего не говорит о скорости реакции.) Реакция меди с кислотой

$$Cu\ (тв) + 2H^+\ (водн) \rightleftarrows Cu^{2+}\ (водн) + H_2(г) \qquad (8)$$

имеет отрицательное значение E_0, поэтому эта реакция слева направо не идет.

Потенциал E_0 цинка, находящегося в конце периода, равен +0,76 *в*; этот потенциал является промежуточным между значениями E_0 для элементов начала и конца периода. Судя по этому значению, мы можем предсказать, что Zn будет восстанавливать ионы Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} до соответствующих металлов, но не будет восстанавливать ионы Sc^{3+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+} и Mn^{2+}.

22-3.1. Скандий

Скандий до сих пор трудно доступен, поэтому больших экспериментальных работ с ним проводить не удается. Химию этого элемента еще предстоит изучить.

22-3.2. Титан

В настоящее время проявляется большой интерес к титану. Этот интерес вызван поразительной комбинацией ценных свойств в одном металле. Этот металл прочен, имеет малую плотность, очень устойчив к коррозии. Трудности связаны с получением титана из его природных минералов рутила TiO_2 и ильменита $FeTiO_3$. Эта трудность частично разрешима: двуокись титана TiO_2 хлорируют при нагревании, а затем образовавшийся четыреххлористый титан $TiCl_4$ восстанавливают металлическим магнием. Необходимо решить еще две проблемы, чтобы этот довольно распространенный элемент нашел широкое применение: 1) на свойства металлического титана влияют даже следы примесей (особенно H, O, C и N) и 2) металлический титан с большим трудом поддается обработке.

22-3.3. Ванадий

Этот элемент важен главным образом потому, что используется как добавка к сталям. Ванадий, добавленный к железу в количестве нескольких процентов, «упрочняет» его кристаллическую решетку при высокой температуре так, что эти свойства сохраняются даже при комнатной температуре.

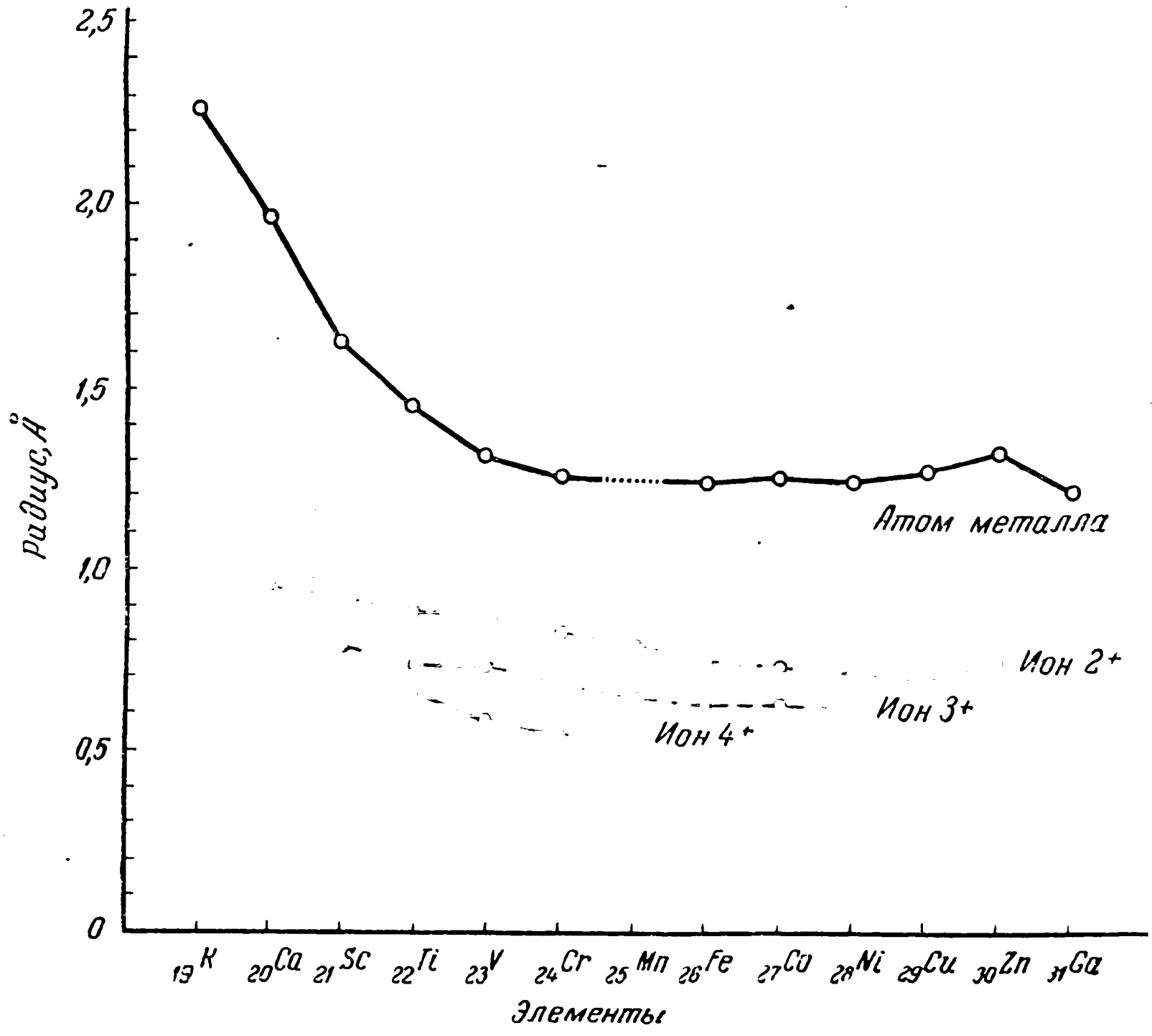


Рис. 22-8. Размеры атомов переходных элементов

При этом образуется сплав, который имеет гораздо большие модуль упругости и предел прочности и более устойчив к коррозии, чем чистое железо. Например, из ванадиевой стали изготовляют автомобильные рессоры.

Пятиокись ванадия V_2O_5 — порошок оранжевого цвета — имеет большое значение как катализатор для многих реакций, проводимых в промышленных условиях. Например, в производстве серной кислоты H_2SO_4 катализатор V_2O_5 используется на стадии окисления SO_2 в SO_3. Принцип его действия пока еще не выяснен окончательно, но большинство химиков склоняется к тому, что каталитическая активность зависит от способности ванадия существовать в различных валентных состояниях. Согласно одной из предложенных схем, V_2O_5 поглощает на поверхности молекулы SO_2, отдает им свой атом кислорода, окисляя SO_2 в SO_3 и восстанавливаясь до V_2O_4, а V_2O_4 вновь окисляется до V_2O_5 кислородом, присутствующим в газовой смеси. В настоящее время каталитические реакции, идущие на поверхности раздела газ — твердое вещество, еще недостаточно изучены.

22-3.4. Хром

Хром замечателен своей инертностью к атмосферной коррозии. Кроме того, он очень прочен и поэтому образует превосходные защитные покрытия. Нормальный электродный потенциал хрома E_0 равен $+1{,}18\,в$, поэтому мы должны ожидать, что хром будет очень реакционноспособным. Действительно, этот металл энергично взаимодействует с некоторыми веществами, например с хлором. На воздухе его инертность объясняется, вероятно, образованием защитной окисной пленки. Другие металлы (например, щелочные и щелочноземельные) на воздухе тоже образуют защитную окисную пленку, но она является плохим покрытием для защищаемых металлов. Основное различие состоит в том, что при переходе хрома в окись хрома наблюдается увеличение объема поверхностного слоя, так как возрастает объем, приходящийся на атом хрома (за счет атомов кислорода). В результате образуется сплошная защитная пленка. С другой стороны, при окислении такого металла, как кальций, слой окисла имеет меньший объем на атом Ca, чем сам металл. В результате поверхностный слой сжимается и растрескивается; образуются трещины, через которые молекулы кислорода (и пары воды) проникают к металлу и реагируют с ним. Многие переходные металлы, как и хром, обладают способностью «к самозащите».

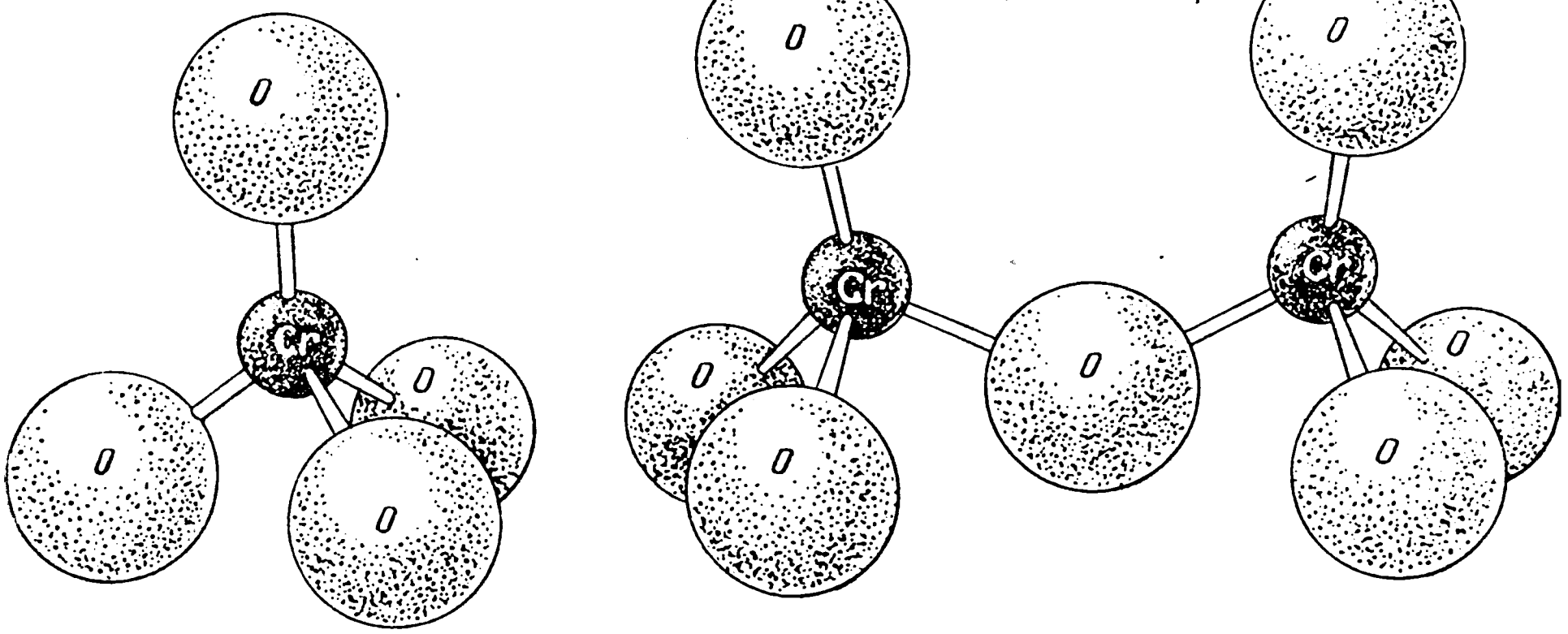
Большая часть хрома используется для нанесения тонкого защитного покрытия на железо и другие металлы. Это покрытие получают в результате электролиза солей хрома, помещая в электролизер в качестве катода покрываемый предмет. Такой процесс называется хромированием. Обычно электролит состоит в основном из окиси хрома CrO_3 и H_2SO_4 или сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$.

Большое количество чистого металлического хрома получить трудно. Для этой цели используется реакция, называемая *реакцией Гольдшмидта*, в которой в качестве восстановителя применяют алюминий. При образовании Al_2O_3 из элементов выделяется настолько большое количество тепла, что даже такие устойчивые окислы, как Cr_2O_3, могут восстанавливаться алюминием. Смесь порошка Al. с Cr_2O_3 при воспламенении реагирует очень бурно, образуя Al_2O_3 и металлический хром.

УПРАЖНЕНИЕ 22-8

Напишите уравнение реакции Cr_2O_3 с Al. Если для разложения Al_2O_3 требуется 399 *ккал/моль*, а для разложения Cr_2O_3 270 *ккал/моль*, то какое количество тепла выделяется при только что написанной вами реакции?

Металлический хром является компонентом многих сплавов. Некоторые сорта нержавеющей стали содержат до 12% Cr. Нихром, используемый обычно в нагревательных приборах, содержит 15% Cr, 60% Ni и 25% Fe. Эти сплавы очень устойчивы к действию химических окислителей.



Хромат-ион *Бихромат-ион*

Рис. 22-9. Структуры хромат- и бихромат-ионов.

В различных соединениях хром встречается со степенями окисления 2+, 3+ и 6+. Все ионы хрома окрашены; свое название элемент хром получил из-за этого свойства его соединений (*chroma* по-гречески означает цвет). Соединения с ионом Cr^{2+} довольно редки, но этот ион очень легко можно получить, приливая по каплям раствор, содержащий ион Cr^{3+}, к металлическому цинку. При этом раствор приобретает красивую голубую окраску. Необходимо только удалить воздух, растворенный в воде, так как кислород быстро окисляет Cr^{2+} в Cr^{3+}.

Степень окисления 3+ имеет ион хрома в окиси хрома Cr_2O_3. Эта окись представляет собой зеленый порошок и используется как зеленый краситель. Окись хрома можно получить очень эффектным способом, нагревая бихромат аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7\ (тв) \longrightarrow N_2\ (г) + 2H_2O\ (г) + Cr_2O_3\ (тв) \qquad (9)$$

Начавшись эта реакция протекает самопроизвольно. Выделяющиеся газообразный азот и пары воды поднимаются светлыми струйками над пушистым Cr_2O_3. По другому способу Cr_2O_3 получают дегидратацией гидроокиси хрома при нагревании:

$$2Cr(OH)_3\ (тв) \longrightarrow Cr_2O_3\ (тв) + 3H_2O\ (г) \qquad (10)$$

Можно спорить о том, как записывать формулу гидроокиси хрома (III). При добавлении основания в раствор соли трехвалентного хрома образуется зеленый студенистый осадок, который содержит большое количество воды. При этом вещество с формулой $Cr(OH)_3$ никогда не получается. Такое поведение характерно для всех переходных элементов. Их гидроокиси не имеют какой-либо определенной формулы в основном из-за того, что молекулы гидратной воды трудно отличить от OH-группы. Мно-

гие химики считают, что гидроокись хрома имеет формулу $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ и что n обычно равно 3, что согласуется с эмпирической формулой $Cr(OH)_3$.

УПРАЖНЕНИЕ 22-9

Вычислите процентное содержание хрома в $Cr(OH)_3$ и $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Какая бы формула ни соответствовала зеленому осадку, он является амфотерным. Этот осадок растворяется в избытке как кислоты,так и щелочи; механизм такого растворения рассматривался выше.

Вероятно, самым распространенным соединением Cr^{3+} являются хромовокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Известно,„ что двенадцать молекул воды распределены между катионами равномерно: шесть находятся вокруг иона Cr^{3+} и шесть — вокруг иона K^+. Хромовокалиевые квасцы — представители класса соединений, называемых квасцами, в состав которых входят одно- и трехвалентные ионы, два сульфат-иона и двенадцать молекул воды. В крашении хромовые квасцы используются для закрепления красителей на волокнах.

Хром со степенью окисления 6+ содержится в хромат- и бихромат-ионах. Хромат-ион имеет тетраэдрическую структуру, атом Cr находится в центре. Бихромат-ион можно представить в виде двух таких тетраэдров, имеющих общий атом кислорода, как показано на рис. 22-9. Хромат-ион при добавлении кислоты легко превращается в бихромат-ион:

$$2CrO_4^{2-}\ (\text{водн}) + 2H^+\ (\text{водн}) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}\ (\text{водн}) + H_2O \qquad (11)$$

Реакция сопровождается изменением окраски от желтой, характерной для иона CrO_4^{2-}, до оранжевой, которая соответствует иону $Cr_2O_7^{2-}$. При введении в щелочной раствор бихромат-иона наблюдается обратная картина.

Хромат- и бихромат-ионы— сильные окислители. Пример окислительного действия этих ионов — использование так называемой хромовой смеси, или хромпика, которая состоит из $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной серной кислоты, для мытья стеклянной химической посуды.

22-3.5. Марганец

Марганец применяется главным образом в сталеплавильном производстве. В процессе выплавки он реагирует с кислородом и тем самым предотвращает образование «раковин» в стали при затвердевании. В природе марганец встречается в основном в виде окислов в смеси с окислами железа. Такую руду можно восстанавливать (без разделения) углеродом в печах при высоких температурах. В результате образуется сплав железа с марганцем. Этот так называемый ферромарганец добавляют к расплавленному необработанному железу и таким образом получают сталь.

Из соединений марганца чаще всего встречается его двуокись MnO_2. используемая в лампах со вспышкой. Что происходит в сухом элементе этой лампы, когда он генерирует электрический ток, сказать с уверенностью еще нельзя. Вероятно, протекает сложная реакция, характер которой зависит от первоначального тока, пропускаемого через элемент. При пропускании слабого тока, для которого и предназначен сухой элемент, вероятно, протекает такая реакция:

На аноде — Металлический цинк, входящий в состав сухого элемента, окисляется до состояния 2+. При этом, возможно, образуется сложный ион цинка, но для простоты мы его запишем как Zn^{2+}

$$Zn\ (тв) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (12)$$

На катоде — В сложной реакции участвует MnO_2; в присутствии NH_4Cl электроны восстанавливают Mn^{4+} до Mn^{3+}

$$2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e \longrightarrow Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O \qquad (13)$$

Назначение остальных компонентов пока неясно. Некоторые из них (например, хлористый аммоний NH_4Cl и хлористый цинк $ZnCl_2$) принимают участие в других реакциях, протекающих при пропускании более сильного тока.

Другое очень важное соединение марганца — перманганат калия $KMnO_4$. Перманганат калия — это твердое вещество с интенсивной фиолетовой окраской, используемое в лабораториях как окислитель (для промышленного применения $KMnO_4$ слишком дорог; в этом случае лучше использовать хлор).

22-3.6. Железо

Железо — очень широко распространенный элемент (занимает четвертое место среди всех элементов и второе — среди металлов).

Производство железа в больших масштабах весьма экономично; железо обладает рядом полезных механических свойств, особенно в сплавах с другими элементами. Сталь — важнейший конструкционный материал — состоит в основном из железа, содержащего небольшие количества углерода и некоторых других элементов.

Распространенность в природе. Основное количество доступного железа находится в соединениях с кислородом или с серой. Кислородсодержащие соединения — гематит Fe_2O_3 и магнетит Fe_3O_4— служат сырьем для получения железа. Другой минерал — железный колчедан FeS_2 — для производства стали непригоден, так как из него очень трудно удалить всю серу. (Примеси серы в стали делают ее хрупкой. Кроме того, сернистые

соединения железа имеют низкую температуру плавления и при охлаждении остаются в жидком состоянии дольше, чем основная масса железа, снижая тем самым общую производительность печи.) В элементарном состоянии железо присутствует в некоторых метеоритах. Поскольку, как полагают, метеориты — это осколки планет, существование метеоритного железа говорит в пользу гипотезы, утверждающей, что земное ядро состоит в основном из железа.

Производство железа. Производство железа — это превосходный пример проведения реакции химического восстановления в крупных масштабах. Процесс выплавки железа ведется в огромных вертикальных реакторах, называемых доменными печами, о которых можно рассказать много интересного. Сырье — железная руда, известь и кокс — загружается сверху, а кислород вдувается снизу. Железная руда (предположим, Fe_2O_3) необходима как источник железа, известь реагирует с двуокисью кремния SiO_2 из руды, переводя ее в расплавленный силикат кальция, называемый шлаком. Кокс поставляет восстановитель — углерод. При реакции углерода с кислородом выделяется тепло, необходимое для поддержания высокой температуры.

Мы приведем упрощенную схему процессов, происходящих в доменных печах. Смесь руды, извести и кокса, перемещаясь сверху вниз по домне, встречается с кислородом и реагирует с ним:

$$2C\ (тв) + O_2\ (г) \longrightarrow 2CO\ (г) + 52{,}8\ ккал \qquad (14)$$

Образующаяся окись углерода CO, поднимаясь вверх, последовательно восстанавливает Fe_2O_3 сначала до Fe_3O_4, затем до FeO и, наконец, до Fe:

$$CO\ (г) + 3Fe_2O_3\ (тв) \longrightarrow 2Fe_3O_4\ (тв) + CO_2\ (г) \qquad (15)$$

$$CO\ (г) + Fe_3O_4\ (тв) \longrightarrow 3FeO\ (тв) + CO_2\ (г) \qquad (16)$$

$$CO\ (г) + FeO\ (тв) \longrightarrow Fe\ (ж) + CO_2\ (г) \qquad (17)$$

Для реакций (15), (16) и (17) необходимо подводить тепло, поэтому в нижней части доменной печи поддерживается очень высокая температура. Температура настолько высока, что насыщенное углеродом железо собирается здесь в расплавленном состоянии. SiO_2 удаляется из руды в виде шлака который состоит в основном из силиката кальция:

$$CaCO_3\ (тв) \longrightarrow CaO\ (тв) + CO_2\ (г) \qquad (18)$$

$$CaO\ (тв) + SiO_2\ (тв) \longrightarrow CaSiO_3\ (ж) \qquad (19)$$

Расплавленный $CaSiO_3$ легче, чем расплавленное железо, и поэтому плавает на его поверхности. Домна со средней производительностью 750 тонн железа в сутки дает 410 тонн шлака. Шлак иногда используют в производстве цемента; если же в нем содержится достаточное количество фосфора, из него получают удобрения.

Остывшее железо, содержащее большое количество углерода, называется чугуном. Чугун очень хрупок, поэтому его нельзя использовать для изготовления изделий, которые должны иметь особую прочность. Чугун превращают в сталь, выжигая основную часть углерода, серы и фосфора. В настоящее время существует три типа печей для производства стали: мартеновские печи (85% производства стали в США), электродуговые печи (10%) и конвертеры Бессемера (5%). Эти печи различаются по конструкции, но протекающие в них химические процессы одинаковы.

Процесс выжигания примесей в мартеновских печах наиболее длителен. В процессе работы неоднократно берут пробы расплава и вводят добавки, необходимые для получения стали определенной марки. В качестве добавок используют марганец, ванадий и хром. Свойства стали зависят от количества оставшегося углерода, а также от качества и количества вводимых добавок. *Малоуглеродистая* (или *мягкая*) *сталь* содержит 0,08—0,18 вес. % углерода, *конструкционная сталь* 0,15—0,25 вес. % и *твердая*, или *инструментальная*, *сталь* 1—1,2 вес. %.

Сталь, полученная электродуговым способом, используется для специальных целей. Поскольку в этом случае применяется электронагрев, трудности, связанные с удалением примесей, попадающих из химического топлива, исключаются.

Выплавка стали в конвертере Бессемера — самый старый и быстрый (около 15 *мин* на каждый цикл) из всех трех способов. Однако быстрота процесса здесь мешает делу, так как этого времени недостаточно для проведения анализов и введения желаемых легирующих добавок.

Ржавление железа. Свойство железа при окислении на воздухе превращаться в то соединение, из которого оно было получено, хорошо известно. Действительно, каждому четвертому человеку, занятому в производстве стали, приходится иметь дело с очисткой железа от ржавчины. Это показывает, насколько важно уметь предотвращать ржавление железа. Какова природа ржавления? Во-первых, ржавление — это особый вид коррозии, при которой металлическое железо корродирует, а кислород является элементом, вызывающим этот процесс. Кроме того, установлено, что для этого процесса необходима вода H_2O и что ионы H^+ (водн) ускоряют процесс. Известно, что одни металлы (например, цинк) уменьшают коррозию, тогда как другие (например, медь) увеличивают. Деформация (как, например, при сгибании гвоздя) обычно ускоряет реакцию.

Как объяснить эти факты? Предполагается, что наиболее вероятный механизм состоит из нескольких последовательных стадий: 1) железо служит анодом, теряя по два электрона на каждый атом и образуя ион Fe^{2+}; 2) электроны соединяются с ионами H^+ (водн), в результате чего происходит промежуточное образование нейтрального атома H; 3) атомы H очень быстро окисляются кислородом O_2, и образуются H_2O; 4) ион Fe^{2+} в присутствии воды окисляется, образуя ржавчину. Ржавчина представляет собой

сложное соединение — гидратированные молекулы Fe_2O_3, поэтому ее формулу часто записывают как $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Кислоты, содержащиеся, например, во фруктовом соке, катализируют образование ржавчины. Следовательно, ионы H^+(водн) связывают электроны, отдаваемые железом, и тем самым ускоряют растворение Fe. Присутствие воды способствует удалению ионов Fe^{2+} из реакционных центров. В свою очередь, уменьшение концентрации ионов Fe^{2+} приводит к образованию новых ионов. Эти предположения подтверждаются частыми наблюдениями, что при ограниченном доступе O_2 (как, например, под головкой заклепки) железо разъедается в одном месте (тело заклепки), но при избытке O_2 ржавчина образуется там, где головка заклепки соприкасается с толстым листом металла. Можно предположить, что тело заклепки растворяется по полуреакции

$$Fe\ (тв) \longrightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (20)$$

в кислом растворе, например в дождевой воде, содержащей CO_2. Тогда ионы Fe^{2+} могут вымываться к поверхности, где в результате окисления они превращаются в $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Аналогичным образом можно объяснить наблюдение, что железные трубы, проложенные по земле вблизи скоплений шлака, обычно быстро ржавеют. Шлак часто содержит кислотообразующие окислы, которые способствуют быстрому растворению железа.

Защита от коррозии. Ускорение ржавления в присутствии некоторых металлов также подтверждает эту теорию и в то же время указывает на способ защиты от коррозии. Если железо привести в тесный контакт с цинком, то оно не будет корродировать, но цинк при этом окисляется. Дело в том, что цинк имеет более положительный нормальный потенциал E_0, чем Fe, поэтому он отдает электроны железу, надежно защищая его от растворения. Такого рода защита, называемая катодной, нашла широкое применение. Например, корпуса кораблей, особенно танкеров, защищают таким способом от действия морской воды. Лучше применять не цинк, а магний, но принцип действия один и тот же. Стальной корпус покрывают пластинами магния (которые легко заменяются), и вместо стали окисляется магний. Другим примером является оцинкованное, т. е. покрытое цинком, железо. Цинк окисляется не очень быстро, так как он реагирует с кислородом и водой в присутствии CO_2, образуя защитный слой основного карбоната цинка. Таким образом, цинк создает «самозащищающееся» покрытие и в то же время служит катодной защитой для железа.

Некоторые металлы (например, олово и медь) в контакте с железом ускоряют процесс ржавления. Объясняется это тем, что реакция электронов с H^+ (водн) на этих металлах протекает быстрее, чем на самом железе. Следовательно, их действие заключается в оттягивании электронов от атомов железа, что ускоряет процесс превращения Fe в Fe^{2+}. Олово совершенно инертно к атмосферным воздействиям, поэтому кусок железа, целиком по-

крытый оловом, не ржавеет. Однако, если защитный слой олова в каком-либо месте разрушится, железо будет ржаветь гораздо быстрее, чем без олова.

Один из самых простых способов предотвращения ржавления заключается в изоляции железа от кислорода O_2 и воды H_2O. Для этого предметы нужно либо красить, либо покрывать слоем масла. Эту работу надо выполнять очень тщательно, так как частичная изоляция от O_2 и H_2O может принести столько же вреда, сколько и пользы.

22-3.7. Кобальт

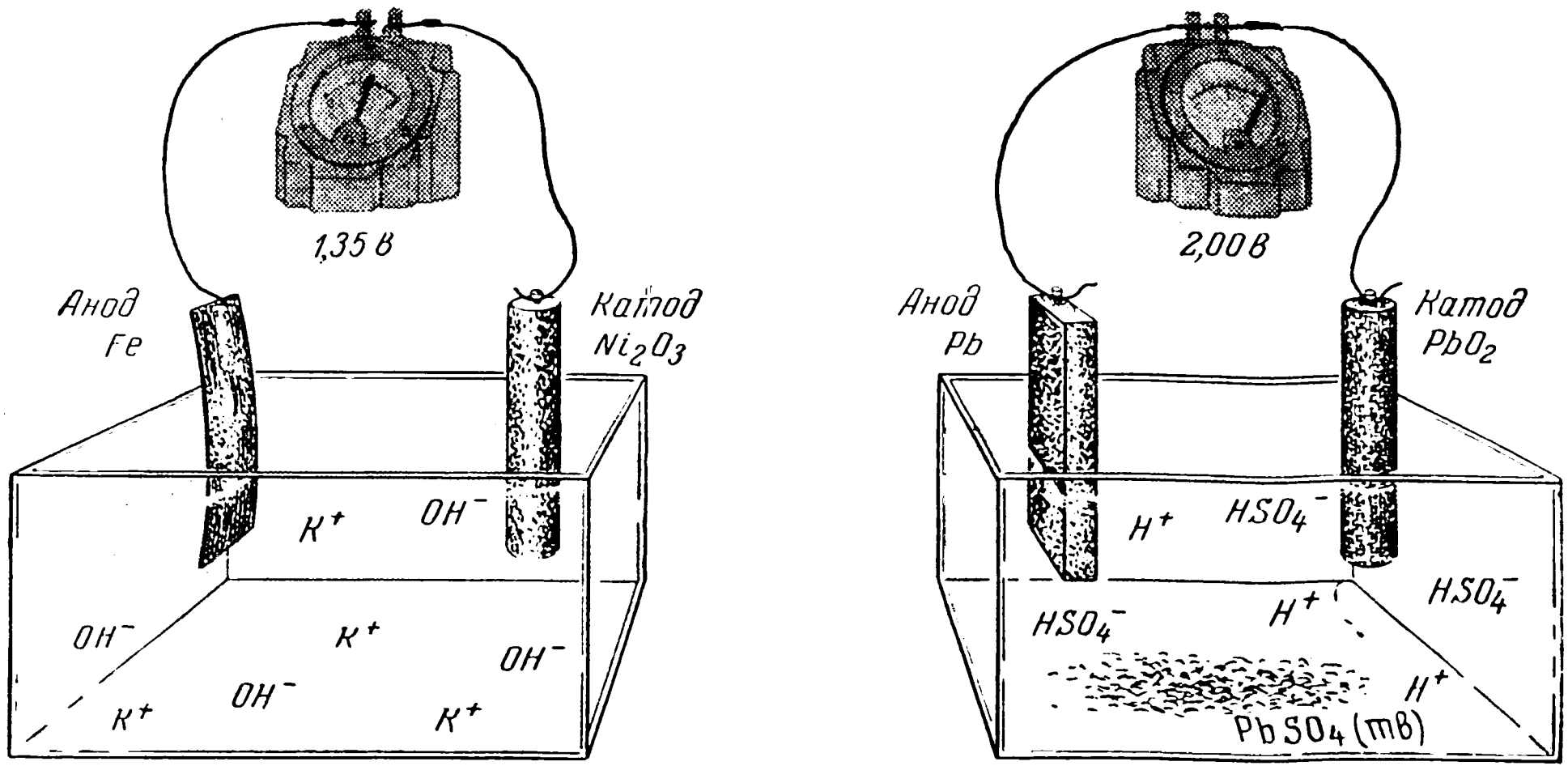
Об этом элементе упоминается не очень часто, но он находит большое практическое применение. Вероятно, основное количество кобальта предназначается для сплавов, в том числе и нержавеющих сталей. Чистый кобальт имеет почти такие же магнитные свойства, что и железо, а сплав алнико (кобальт — алюминий — никель — медь — железо) имеет постоянную намагниченность, которая значительно превышает намагниченность железа.

В большинстве простых соединений кобальт имеет степень окисления 2+. К таким соединениям относится хорошо известный хлорид кобальта $CaCl_2$. Разбавленный водный раствор этой соли обладает очень слабой розовой окраской; при дегидратации он приобретает глубокую синюю окраску. Изменение окраски объясняют замещением части молекул воды, окружающих ион Co^{2+}, ионами хлора Cl^- (с образованием комплексного иона). Эта соль используется для приготовления «бесцветных» чернил. Запись, сделанная такими чернилами, проявляется при нагревании. Это изменение окраски используется также для предсказания погоды: кусок промокательной бумаги, имеющей синий цвет, при повышении влажности воздуха и, следовательно, приближении дождя становится розовым.

Существуют тысячи комплексных соединений, в которых кобальт почти всегда имеет степень окисления 3+. По-видимому, ион Co^{3+}, окруженный шестью соседними группами, особенно устойчив. Комплексы кобальта имеют важное значение в биохимии. Некоторые реакции ферментов протекают через стадию образования комплексов кобальта. Кобальт всегда должен содержаться в продуктах питания, хотя и в очень незначительных количествах.

22-3.8. Никель

Никель входит в состав важнейших сплавов. Из сплава 25% никеля и 75% меди изготовляют монеты; *никелевые стали* прочны и устойчивы к действию воздуха; *монель-металл* (60% Ni и 40% Cu) устойчив по отношению к кислотам; *нихром* (60% Ni, 25% Fe, 15% Cr) упоминался в разделе 22-3.4. Тонкоизмельченный никель используется как катализатор процесса гидрогенизации (гидрирования) — присоединения водорода по двой-



Аккумулятор Эдисона *Свинцовый аккумулятор*

Рис. 22-10. Схемы аккумулятора Эдисона и свинцового аккумулятора.

ным углерод-углеродным связям. Этот процесс имеет большое значение в пищевой промышленности — его осуществляют с целью превращения растительных масел, например хлопкового, в твердые жиры. Углеродные цепи растительных масел содержат двойные связи, которые очень легко окисляются, в результате чего масло приобретает неприятный запах. После присоединения H_2 по двойной связи углеродная цепь становится насыщенной и масло приобретает большую ценность. Пример такого продукта гидрогенизации — маргарин.

В большинстве соединений никель имеет степень окисления 2+. Нагревая $Ni(OH)_2$ с гипохлорит-ионом в щелочном растворе, можно получить и более высокую степень окисления. Гипохлорит-ион ClO^- в щелочном растворе является одним из самых сильных окислителей. При этом образуется черный порошок окиси трехвалентного никеля Ni_2O_3:

$$2Ni(OH)_2\ (тв) + ClO^-\ (водн) \rightleftarrows Ni_2O_3\ (тв) + 2H_2O + Cl^-\ (водн) \qquad (21)$$

Окись трехвалентного никеля является важным окислителем для аккумулятора Эдисона, изображенного на рис. 22-10. В табл. 22-IV сравниваются аккумулятор Эдисона и более распространенный свинцовый аккумулятор. В обоих аккумуляторах на электродах образуются твердые вещества, плотно прилипающие к ним. Аккумуляторы можно перезаряжать, изменяя с помощью специального устройства — генератора постоянного тока — направление электрического тока на обратное. Так называемая перезарядка аккумулятора означает просто, что реакция на каждом электроде начинает идти в обратном направлении. Следует отметить, что при разрядке аккумулятора Эдисона электролит KOH не расходуется, и, следовательно, кон-

Таблица 22-IV

Характеристики аккумулятора Эдисона и свинцового аккумулятора

	Аккумулятор Эдисона	Свинцовый аккумулятор
Окислитель	Ni_2O_3	PbO_2
Восстановитель	Fe	Pb
Электролит	KOH	H_2SO_4
Напряжение (одного элемента)	1,35 *в*	2,0 *в*
Особенности	Легкий	Тяжелый
	Постоянное напряжение	Переменное напряжение при разрядке
	Дорогой	Недорогой
	Необходимость перезарядки установить трудно (концентрация электролита постоянна)	Необходимость перезарядки легко установить по напряжению и удельному весу H_2SO_4

центрация остается постоянной. Наоборот, в свинцовом аккумуляторе электролит — серная кислота — со временем расходуется, и его приходится регенерировать при зарядке. По изменению концентрации H_2SO_4 с помощью ареометра можно определять степень разрядки автомобильного аккумулятора. Измерение удельного веса раствора электролита показывает, сколько серной кислоты израсходовано. К сожалению, в аккумуляторе Эдисона ареометрические измерения проводить нельзя, так как концентрация электролита всегда постоянна.

РАЗРЯДКА АККУМУЛЯТОРА ЭДИСОНА:

Анодная реакция

$$Fe\ (тв) + 2OH^-\ (водн) \longrightarrow Fe(OH)_2\ (тв) + 2e \qquad (22а)$$

Катодная реакция

$$Ni_2O_3\ (тв) + 3H_2O + 2e \longrightarrow 2Ni(OH)_2\ (тв) + 2OH^-\ (водн) \qquad (22б)$$

Суммарная реакция

$$Fe\ (тв) + Ni_2O_3\ (тв) + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2\ (тв) + 2Ni(OH)_2\ (тв) \qquad (22в)$$

РАЗРЯДКА СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА:

Анодная реакция

$$Pb\ (тв) + HSO_4^-\ (водн) \longrightarrow PbSO_4\ (тв) + H^+\ (водн) + 2e \qquad (23а)$$

Катодня реакция

$$PbO_2\ (тв) + HSO_4^-\ (водн) + 3H^+\ (водн) + 2e \longrightarrow PbSO_4\ (тв) + H_2O \qquad (23б)$$

Суммарная реакция

$$Pb\ (тв) + PbO_2\ (тв) + 2H^+\ (водн) + 2HSO_4^-\ (водн) \longrightarrow 2PbSO_4\ (тв) + 2H_2O \qquad (23в)$$

Аккумулятор Эдисона дороже, чем свинцовый аккумулятор, но он дает более яркий свет, поэтому на единицу его веса приходится большее количество электроэнергии. Трудность определения степени разрядки и дороговизна — два недостатка аккумулятора Эдисона.

22-3.9. Медь

Этот элемент встречается в природе в свободном состоянии, а также в виде различных окислов, сульфидов и карбонатов. Основной минерал меди — халькопирит $CuFeS_2$, из которого медь извлекают путем обжига (нагревание на воздухе) и затем восстанавливают до металла. Реакция обжига записывается следующим образом:

$$4CuFeS_2\ (тв) + 9O_2\ (г) \longrightarrow 2Cu_2S\ (тв) + 2Fe_2O_3\ (тв) + 6SO_2\ (г) \qquad (24)$$

При обжиге в качестве важного побочного продукта образуется двуокись серы SO_2, используемая в производстве серной кислоты H_2SO_4. Образующуюся Fe_2O_3 удаляют сплавлением с песком при нагревании в печи. В процессе сплавления образуется шлак — силикат железа с низкой температурой плавления. После удаления шлака Cu_2S нагревают в токе кислорода. При этом протекают такие реакции:

$$2Cu_2S\ (тв) + 3O_2\ (г) \longrightarrow 2Cu_2O\ (тв) + 2SO_2\ (г) \qquad (25)$$

$$Cu_2S\ (тв) + 2Cu_2O\ (тв) \longrightarrow 6Cu\ (тв) + SO_2\ (г) \qquad (26)$$

Медь, получаемая в таком процессе, имеет степень чистоты 99%. Однако для многих изделий, особенно для тех, которые должны иметь высокую электропроводность, такая степень чистоты недостаточна. Для дальнейшей очистки из меди изготовляют анод и помещают его в электролитическую ванну с раствором сульфата меди. Тщательно регулируя напряжение, можно управлять электродными реакциями, так что медь, растворяющаяся с анода (около 99% Cu), будет осаждаться на катоде. Таким путем получают медь со степенью чистоты 99,999%. На аноде происходит окисление меди

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^{2+}\ (водн) + 2e \qquad (27)$$

наряду с окислением любого другого металла (например, Fe), который окисляется легче, чем медь. Элементы, которые окисляются труднее меди (например, серебро и золото), выпадают в осадок в анодном пространстве. Этот так называемый анодный шлам можно затем переработать и выделить из него очень ценные побочные продукты. На катоде происходит восстановление ионов Cu^{2+}; напряжение подбирают так, чтобы восстанавливалась только медь:

$$Cu^{2+}\ (водн) + 2e \longrightarrow Cu\ (тв) \qquad (28)$$

Раствор электролита ($CuSO_4$) с течением времени загрязняется такими нежелательными ионами, как Fe^{2+}. Поэтому его время от времени заменяют.

В соединениях степень окисления меди обычно равна 2+ и иногда 1+. Наиболее известное соединение двухвалентной меди — медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Голубая окраска этого твердого вещества объясняется присутствием гидратированного иона Cu^{2+}, окруженного четырьмя молекулами воды. Этот ион присутствует также в водных растворах, только еще одна молекула воды дополнительно координируется около атома меди на несколько большем расстоянии. Если водные растворы соединений двухвалентной меди обработать избытком аммиака, то окраска изменится на глубокую синюю. Это объясняется образованием комплексного иона тетраамминомеди (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ с координационным числом 4, вероятно, содержащего еще две молекулы H_2O. Ион Cu^{2+} токсичен для низших организмов, поэтому его используют для подавления роста водорослей в прудах и уничтожения вредителей виноградной лозы.

Медь со степенью окисления 1+ содержится только в комплексных соединениях и труднорастворимых соединениях. Причина этого заключается в неустойчивости водных растворов, содержащих ионы Cu^+, которые диспропорционируют, образуя металлическую медь и ионы Cu^{2+}. Ион Cu^+, который превращается в Cu^{2+}, является более сильным восстановителем, чем медь, переходящая в Cu^+:

$$Cu\ (тв) \longrightarrow Cu^+\ (водн) + e$$

$$E_0 = -0{,}52\ в \qquad (29)$$

$$Cu^+\ (водн) \longrightarrow Cu^{2+} + e$$

$$E_0 = -0{,}15\ в \qquad (30)$$

Поскольку реакция (30) имеет более положительный нормальный электродный потенциал E_0, чем реакция (29), реакция (29) может идти в обратном направлении. Электрон для этой реакции отдает второй ион Cu^+:

$$2Cu^+(водн) \rightleftarrows Cu\ (тв) + Cu^{2+}\ (водн) \qquad (31)$$

Для реакции (31) $E_0 = (-0{,}15) - (-0{,}52) = +0{,}37$ *в*. Положительные значения E_0 суммарных реакций означают, что эта реакция может протекать самопроизвольно слева направо.

22-3.10. Цинк

Мы уже охарактеризовали цинк как элемент, расположенный в конце ряда переходных металлов четвертого периода. Как мы уже упоминали в разделе 17-2.3, цинк является важнейшим компонентом многих сплавов, называемых латунями. Он используется также для защиты железа от коррозии (оцинкованное железо). Оцинкованное железо получают погружением железа в расплавленный цинк, в результате чего образуется тонкий слой Zn на Fe. При длительном хранении на воздухе, содержащем CO_2, цинк образует тонкий защитный слой основного карбоната. Если слой цинка поврежден, то железо не ржавеет, как это наблюдается в случае оловян-

ного покрытия. Наоборот, цинк со свежей поверхностью реагирует с O_2, CO_2 и H_2O, образуя основной карбонат цинка, закрывающий повреждение в покрытии.

Другое интересное и важное соединение цинка — это сульфид ZnS. Он содержится в минерале цинковая обманка — основном источнике цинка. Сульфидом цинка покрывают внутреннюю поверхность телевизионных трубок. ZnS является полупроводником, и, когда пучок электронов ударяется об экран, электроны твердого вещества приобретают такую энергию, что могут проходить через ZnS, который ведет себя в этих условиях подобно металлу. Когда эти электроны приблизятся к узлу кристаллической решетки, обычно занимаемому атомами специально добавленной примеси, они замедляются и отдают энергию в виде света. Это явление, называемое флуоресценцией, делает возможным превращение световой энергии одной частоты в световую энергию другой частоты. Наблюдаемый цвет флуоресценции зависит от способа получения ZnS и от природы загрязнений в ZnS.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Почему элементы с порядковыми номерами от 21 до 30 объединены в одну группу и рассматриваются вместе в этой главе?
2. Запишите распределение электронов по орбитам для хрома, молибдена и вольфрама.
3. Какие свойства переходных элементов позволяют считать их металлами?
4. Ион Fe^{2+} образует комплексный ион с шестью цианид-ионами CN^-; октаэдрический комплекс называется ферроцианидом. Ион Fe^{3+} образует комплексный ион с шестью цианид-ионами CN^-; октаэдрический комплекс называется феррицианидом. Напишите структурные формулы этих комплексных ионов.
5. Изобразите различные структуры для октаэдрического комплекса кобальта Co с четырьмя молекулами аммиака NH_3 и двумя нитрогруппами NO_2.
6. Изобразите структуры следующих соединений:

$$Cr(NH_3)_6(SCN)_3$$

$$Cr(NH_3)_3(SCN)_3$$

(ион SCN^- называется тиоцианат- или роданид-ионом). В обоих соединениях степень окисления хрома равна 3+, координационное число — 6. Предскажите:
а) Растворимость этих соединений в воде.
б) Их относительные температуры плавления.
в) Их относительную электропроводность в жидкой фазе.
7. Почему NH_3 легко образует комплексы, а NH_4^+ — нет?

8. Положите лист бумаги выше рис. 15-13, продолжите абсциссу и добавьте значения энергии ионизации переходных элементов. Дополните ряд следующими значениями энергии ионизации: Ga 138; Ge 187; As 242; Se 225; Br 273; Kr 322; Rb 96 *ккал/моль*.
9. Объем 1 моля атомов элементов четвертого периода (в твердом состоянии) следующий: K 45,3; Ca 25,9; Sc 18,0; Br 23,5; Kr 32,2 $см^3/моль$. Вычислите атомные объемы (объем 1 моля атомов) каждого переходного металла четвертого периода. Нанесите полученные атомные объемы и атомные объемы указанных выше элементов на график в зависимости от порядкового номера.
10. Окись хрома Cr_2O_3, используемую как зеленый пигмент, часто получают реакцией между $Na_2Cr_2O_7$ (тв) и NH_4Cl (тв), которая приводит к образованию Cr_2O_3 (тв), NaCl (тв), N_2 (г) и H_2O (г). Напишите полное уравнение реакции и рассчитайте, сколько пигмента можно получить из $1{,}0 \cdot 10^2$ *кг* бихромата натрия.
11. Гидроокись хрома $Cr(OH)_3$ плохо растворяется в воде. Она обычно гидратирована и поэтому не имеет определенного состава. Гидроокись хрома достаточно хорошо растворяется в сильных кислотах и щелочах.
    а) Напишите уравнение, показывающее ионы, которые присутствуют в насыщенном растворе $Cr(OH)_3$.
    б) Используя принцип Ле Шателье, объясните, почему $Cr(OH)_3$ лучше растворяется в сильной кислоте, чем в воде.
    в) Почему $Cr(OH)_3$ растворяется и в кислотах, и в щелочах?
12. Какова степень окисления марганца в следующих соединениях:
    MnO_4^- (водн), Mn^{2+} (водн), Mn_3O_4 (тв), MnO_2 (тв), $Mn(OH)_2$ (тв), $MnCl_2$ (тв), MnF_3 (тв)?
13. Ион Mn^{3+} самопроизвольно диспропорционирует на Mn^{2+} (водн) и MnO_2 (тв). Уравняйте реакцию.
14. Используйте значения E_0 из табл. 22-III для того, чтобы решить, что произойдет, если кусок железа поместить в 1 *M* раствор Mn^{2+}, а кусок марганца — в 1 *M* раствор Fe^{2+}. Уравняйте реакцию, которая будет происходить в заметной степени.
15. Железо существует в одной кубической форме при 20° C (объемноцентрированный куб с длиной ребра 2,86 Å) и в другой кубической форме при 1100° C (гранецентрированный куб с длиной ребра 3,63 Å).
    а) Нарисуйте элементарную ячейку каждой формы, показав девять атомов объемноцентрированной решетки и четырнадцать атомов гранецентрированной решетки (см. рис. 21-2).
    б) Определите число элементарных ячеек, в которые входит один и тот же атом (для каждой структуры).
    в) Сколько атомов находится в каждой элементарной ячейке, если учесть, что некоторые атомы могут принадлежать сразу двум или нескольким элементарным ячейкам?

г) Вычислите объем элементарной ячейки и, принимая во внимание ответ на вопрос (в), определите объем, приходящийся на один атом (для каждой структуры).

д) Какой вывод вы можете сделать об «эффективном размере» атома железа?

16. Важнейшей кобальтовой рудой является

$$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$$

В каком количестве этой руды содержится 1,0 *кг* кобальта?

17. В карбониле никеля $Ni(CO)_4$ для образования связи используются sp^3-орбиты Ni; температура кипения карбонила никеля равна 43° С. Докажите правильность приведенных утверждений:

а) Он образует молекулярное твердое вещество.

б) Молекула является тетраэдрической.

в) Молекулы связаны вандерваальсовыми силами.

г) Жидкость не проводит электрического тока.

д) Он нерастворим в воде.

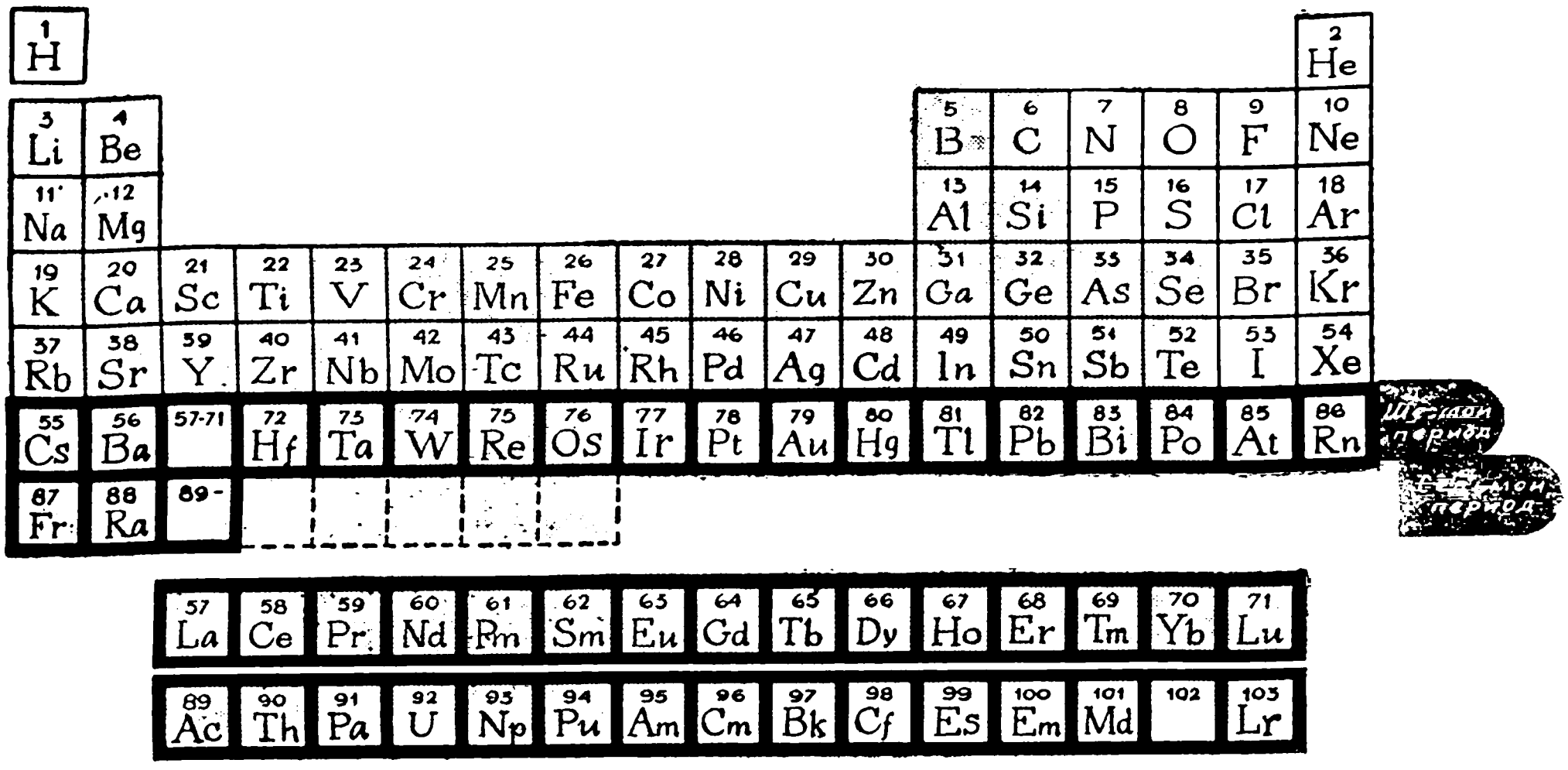
18. Напишите полные уравнения реакции растворения $Cu(OH)_2$ (тв) при добавлении аммиака NH_3 (водн), а также осаждения, вызываемого добавлением кислоты.

19. Сульфид меди CuS реагирует с горячей азотной кислотой с образованием газообразного NO и элементарной серы. Изменяются только степени окисления серы S и азота N. Напишите полное уравнение реакции.

20. Растворимость иодистой меди CuI_2 равна 0,004 *г/л*. Определите величину произведения растворимости.

ГЛАВА **23**

Некоторые элементы шестого и седьмого периодов



23-1. ШЕСТОЙ ПЕРИОД ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Переходные элементы пятого периода имеют много общего с переходными элементами четвертого периода. Их электронная конфигурация почти такая же, как и в четвертом периоде, только вместо $3d$-орбит заполняются $4d$-орбиты. Но переходные элементы шестого периода уже отличаются от остальных: перед тем как начинают заполняться $5d$-орбиты, электроны занимают $4f$-орбиты — появляются еще четырнадцать переходных элементов. В настоящей главе мы рассмотрим свойства этих четырнадцати элементов и некоторых элементов седьмого периода.

23-1.1. Лантаниды, или редкоземельные элементы

***Лантанидами**, или **редкоземельными элементами**, называют лантан и четырнадцать следующих за ним элементов.* К этим четырнадцати элементам, которые по химическим свойствам очень похожи на лантан La, относятся церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций (порядковые номера с 58 до 71). Эти элементы называются редкоземельными потому, что они были выделены из редко встречающихся в природе окислов, которые раньше называли «земли». В 1940-е годы были разработаны такие эффективные методы разделения элементов, что редкоземельные элементы перестали быть «редкими». *Наиболее удивительной особенностью этих элементов является то, что их химические свойства почти одинаковы.* Например, все они представляют собой реакционноспособные металлы (примерно такие, как кальций). Они бурно реагируют с водой, выделяя водород. Все редкоземельные элементы образуют основные гидроокиси, которые лишь слабо растворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах.

Например,

$$2La\ (тв) + 6H_2O \longrightarrow 2La(OH)_3\ (тв) + 3H_2\ (г) \qquad (1)$$

$$La(OH)_3\ (тв) + 3H^+\ (водн) \rightleftarrows La^{3+}\ (водн) + 3H_2O \qquad (2)$$

$$2Ce\ (тв) + 6H_2O \longrightarrow 2Ce(OH)_3\ (тв) + 3H_2 \qquad (3)$$

Таблица 23-1

Некоторые свойства лантана и лантанидов

Элемент	Z	Внешняя электронная оболочка	Степени окисления	E_0, в $M \rightarrow M^{3+} + 3e$	Ионный радиус (M^{3+}), Å
La	57	$5d^1\ 6s^2$	3+	2,52	1,15
Ce	58	$4f^1\ 5d^1\ 6s^2$	3+, 4+	2,48	1,11
Pr	59	$4f^3\ 6s^2$	3+, 4+	2,47	1,09
Nd	60	$4f^4\ 6s^2$	3+	2,44	1,08
Pm	61	$4f^5\ 6s^2$	3+	2,42	1,06
Sm	62	$4f^6\ 6s^2$	2+, 3+	2,41	1,04
Eu	63	$4f^7\ 6s^2$	2+, 3+	2,41	1,03
Gd	64	$4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	3+	2,40	1,02
Tb	65	$4f^9\ 6s^2$	3+, 4+	2,39	1,00
Dy	66	$4f^{10}\ 6s^2$	3+	2,35	0,99
Ho	67	$4f^{11}\ 6s^2$	3+	2,32	0,97
Er	68	$4f^{12}\ 6s^2$	3+	2,30	0,96
Tu	69	$4f^{13}\ 6s^2$	3+	2,28	0,95
Yb	70	$4f^{14}\ 6s^2$	2+, 3+	2,27	0,94
Lu	71	$4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	3+	2,25	0,93

$$Ce(OH)_3\ (тв) + 3H^+\ (водн) \longrightarrow Ce^{3+}\ (водн) + 3H_2O \qquad (4)$$

$$2Pr\ (тв) + 6H_2O \longrightarrow 2Pr(OH)_3\ (тв) + 3H_2\ (г) \qquad (5)$$

$$Pr(OH)_3\ (тв) + 3H^+\ (водн) \longrightarrow Pr^{3+}\ (водн) + 3H_2O \qquad (6)$$

Причиной такого большого сходства свойств лантанидов обычно считают то, что эти элементы имеют одинаковое строение внешних электронных 6*s*- и 5*d*-орбит. Это происходит потому, что с La начинают заполняться 4*f*-орбиты, которые находятся в глубине атома. Эти орбиты очень хорошо экранируются внешними электронами, так что изменение числа 4*f*-электронов почти не влияет на химические свойства атома. Присоединяемые электроны не становятся валентными электронами в химическом смысле — они не могут ни обобщаться с электронами других атомов, ни теряться с образованием положительных ионов.

Незначительные различия, которые все же существуют между этими элементами, обусловлены небольшим изменением размера атомов вследствие увеличения заряда ядра. Разделение лантанидов основано на умелом использовании этих незначительных различий в свойствах. Как мы увидим, степень окисления 3+ является наиболее распространенным валентным состоянием лантанидов. Следует отметить и другое свойство — постепенное уменьшение размера ионов M^{3+}. Это уменьшение размера ионов, называемое «лантанидным сжатием», объясняется тем, что при переходе от одного элемента к другому заряд ядра возрастает и, следовательно, усиливается притяжение внешних электронов.

УПРАЖНЕНИЕ 23-1

Уравняйте реакцию между редкоземельным металлом неодимом и газообразным хлором. Сколько литров газообразного хлора реагирует с 14,4 *г* металла при 0° С и давлении 1 *атм*?

УПРАЖНЕНИЕ 23-2

К водному раствору, содержащему следы радиоактивного гадолиния Gd^{3+} (концентрация меньше 10^{-12} *M*), приливают раствор 0,01 *M* хлористого лантана $LaCl_3$ и 0,1 *M* раствор фтористого водорода HF. Образуется осадок фтористого лантана, который содержит также большую часть радиоактивного иона Gd^{3+}. Объясните, почему происходит такое соосаждение, учитывая сходство ионов лантана и гадолиния.

23-1.2. Распространенность в природе и методы получения

Наиболее важными минералами, содержащими лантаниды, являются монацит (смесь фосфатов La, Ce, Pr, Nd и Sm и окиси тория), церит и гадолинит (силикаты этих элементов). Разделение затрудняется близким сходством химических свойств лантанидов. Наиболее эффективные методы разделения — дробная кристаллизация, образование комплексов различной устойчивости, а также избирательная адсорбция с последующим элюированием на ионообменной смоле (хроматография).

23-2. СЕДЬМОЙ ПЕРИОД ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Последний, седьмой период периодической таблицы особенно интересен вследствие того, что все представленные в нем элементы радиоактивны. Однако радиоактивность не влияет непосредственно на химические свойства этих элементов. Химические свойства атома зависят лишь от заряда и массы ядра, но тот факт, что атомное ядро может в какой-то момент «взорваться» (т. е. претерпевает радиоактивный распад определенного типа), на электронную конфигурацию не влияет. Мы можем сравнить этот случай с укладкой яиц в ящики. Количество яиц, которые можно разместить в ящике, зависит только от его формы и размеров. То, что яйца обладают и другими свойствами (например, из них можно вывести цыплят), не имеет значения. Размещение таких яиц, из которых потом будут выводить цыплят, тоже зависит только от формы и размеров ящика, и вы даже не сможете различить, в каком из ящиков находятся «насиженные яйца» (если, конечно, у вас на глазах из яйца не вылупится цыпленок). Точно так же устойчивость или неустойчивость атомного ядра не влияет на химические свойства атома.

Тем не менее к химии элементов седьмого периода проявляется особый интерес, связанный с их радиоактивностью. Как мы уже упоминали в главе 7, энергия, заключенная в атомном ядре, на много порядков величин выше, чем теплоты химических реакций. Использование атомной энергии может обеспечить колоссальные количества энергии для самых разнообразных целей. Таким образом, некоторые радиоактивные элементы седьмого периода могут быть очень полезны для практических целей.

Ядерное топливо, как и химическое топливо, для большей эффективности необходимо подвергать тщательной очистке. Очистка элементов седьмого периода связана с чрезвычайно сложными проблемами — настолько сложными, что в развитии ядерной энергетики химики играют такую же большую роль, как и физики.

23-2.1. Распространенность в природе элементов седьмого периода

В природе встречаются только пять элементов седьмого периода: радий, актиний, торий, протактиний и уран. Крупнейшим успехом науки первой половины XX в. явился синтез еще десяти элементов этого периода: франция, нептуния, плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия и менделевия. Синтез элементов с возрастающим зарядом ядра требует применения остроумных физических методов. Однако синтезировать эти десять элементов не удалось бы, если бы не было разрешено несколько очень сложных чисто химических проблем, над решением которых работали крупнейшие ученые. В настоящее время получены элементы 102 и 103 и изучаются возможности получения элементов с еще более высокими порядковыми номерами.

Таблица 23-II

Степени окисления некоторых элементов шестого и седьмого периодов[a]

Элемент	Степени окисления	Элемент	Степени окисления	Элемент	Степени окисления
Лантан	**3+**	Лютеций	**3+**	Актиний	**3+**
Церий	**3+**, 4+	Гафний	**4+**	Торий	4+
Празеодим	**3+**, 4+	Тантал	**5+**	Протактиний	4+, **5+**
Неодим	**3+**	Вольфрам	2+, 3+, 4+, 5+, **6+**	Уран	3+, 4+, 5+, **6+**
Прометий	**3+**	Рений	3+, **4+**, 5+, 6+, **7+**	Нептуний	3+, 4+, **5+**, 6+
Самарий	2+, **3+**	Осмий	2+, 3+, **4+**, **6+**, 8+	Плутоний	3+, 4+, 5+, **6+**
Европий	2+, **3+**	Иридий	**3+**, **4+**, 6+	Америций	**3+**, 4+, 5+, 6+
Гадолиний	**3+**	Платина	2+, **4+**	Кюрий	**3+**
Тербий	**3+**, 4+	Золото	1+, **3+**,	Берклий	**3+**, 4+
Диспрозий	**3+**	Ртуть	1+, **2+**	Калифорний	**3+**
Гольмий	**3+**	Таллий	**1+**, 3+,	Эйнштейний	3+
Эрбий	**3+**	Свинец	2+, **4+**	Фермий	3+
Тулий	**3+**	Висмут	**3+**, 5+	Менделевий	3+
Иттербий	2+, **3+**	Полоний	2+, **4+**, **6+**,	Нобелий	
Лютеций	**3+**	Астат	(**1**—)	Лоуренсий	

[a] Наиболее характерные степени окисления выделены другим шрифтом.

23-2.2. Элементы, следующие за актинием

Элементы, следующие за актинием, наиболее интересны из всего седьмого периода. Химические свойства некоторых из них изучены достаточно подробно. Первые четыре элемента — актиний, торий, протактиний и уран — располагаются в периодической таблице под лантаном, гафнием, танталом и вольфрамом, так как по многим химическим свойствам они напоминают эти элементы. После того как была найдена возможность искусственного получения элементов, следующих за ураном, было сделано предположение, что у редкоземельных элементов (лантанидов) происходит заполнение $4f$-орбит. Поэтому элементы, следующие за актинием, обычно располагают под редкоземельными элементами (см. таблицу в начале главы) и называют «актинидами». В табл. 23-II приведены данные о степенях окисления элементов, следующих за лантаном, элементов, следующих за лютецием (т. е. начиная с гафния), и элементов, следующих за актинием.

Наиболее интересными особенностями, которые можно видеть в табл. 23-II, являются разнообразие степеней окисления, характерных для переходных элементов, и большое сходство химических свойств ионов M^{3+} редкоземельных элементов. В то время как ионы Ce^{3+} могут быть окислены в Ce^{4+} только очень сильными окислителями, ионы Th^{4+} устойчивы, а устойчивость ионов Th^{3+} неизвестна. Такое же различие наблюдается и для двух других элементов. Так, важнейшая степень окисления протактиния 5+, тогда как для празеодима такое состояние окисления неизвестно.

Тем не менее в настоящее время считается, что элементы, следующие за актинием, содержат электроны на $5f$-орбитах и поэтому являются аналогами лантанидов.

Таблица 23-III

Электронные конфигурации атомов лантанидов и актинидов в газовой фазе

Лантаниды	Электронные конфигурации			Актиниды	Электронные конфигурации		
La		$5d^1$	$6s^2$	Ac		$6d^1$	$7s^2$
Ce	$4f^1$	$5d^1$	$6s^2$	Th		$6d^2$	$7s^2$
Pr	$4f^3$		$6s^2$	Pa	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$
Nd	$4f^4$		$6s^2$	U	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$
Pm	$4f^5$		$6s^2$	Np	$5f^4$	$6d^1$	$7s^2$
Sm	$4f^6$		$6s^2$	Pu	$5f^6$		$7s^2$
Eu	$4f^7$		$6s^2$	Am	$5f^7$		$7s^2$
Gd	$4f^7$	$5d^1$	$6s^2$	Cm	$5f^7$	$6d^1$	$7s^2$

Спектроскопические исследования атомов в газовой фазе и ионов в кристаллах подтверждают эту точку зрения. В табл. 23-III сопоставляются электронные конфигурации атомов актинидов и соответствующих редкоземельных элементов. Распределение электронов для этих элементов не совсем одинаково, но все же имеется большое сходство. Характер этих электронных конфигураций не объясняет существования различных степеней окисления у актинидов и одинаковых — у лантанидов. Наиболее важный вывод, сделанный при изучении актинидов, заключается в том, что эти элементы с заполняющимися $5f$-орбитами в противоположность редкоземельным элементам не должны обладать одинаковыми химическими свойствами.

УПРАЖНЕНИЕ 23-3

Две электрохимические реакции для нептуния таковы:

$$Np^{3+} \longrightarrow Np^{4+} + e$$
$$E_0 = -147\ в \qquad (7)$$

$$Np^{4+} + 2H_2O \longrightarrow NpO_2^+ + 4H^+ + e$$
$$E_0 = -0{,}75\ в \qquad (8)$$

Найдите в приложении 3, какие вещества будут окислять ионы Np^{3+} в водном растворе до Np^{4+}, но не до NpC_2^+.

УПРАЖНЕНИЕ 23-4

Напишите уравнение реакции между перманганат-ионом MnO_4^- и ионом плутония (III) Pu^{3+} с образованием иона Mn^{2+} и плутонил-иона PuO_2^{2+} в кислом растворе.

УПРАЖНЕНИЕ 23-5

Плутоний (IV) Pu^{4+} в водном растворе образует комплексный ион PuF^{3+}:

$$PuF^{3+} \rightleftharpoons Pu^{4+} + F^-$$
$$K = 1{,}6 \cdot 10^{-7} \qquad (9)$$

Если довести концентрацию ионов F^- в растворе, содержащем $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M Pu^{4+}, до 0,1 M, то каково будет отношение концентраций Pu^{4+} и PuF^{3+}? Определите равновесную концентрацию Pu^{4+}.

Химическое исследование актинидов затрудняется крайней неустойчивостью их ядер, возрастающей с увеличением порядкового номера. Следствием этой неустойчивости является интенсивная радиоактивность, поэтому необходимо работать с небольшими количествами актинидов, применяя специальные средства защиты. Тяжелые актиниды обычно получают бомбардировкой более легких актинидов нейтронами, ядрами гелия (α-час-

тицами) или даже ядрами углерода. Накопить достаточное количество атомов для химических исследований очень сложно, так как элемент распадается сразу же после получения. Поэтому большинство химических исследований проводят с микроскопическими количествами вещества, которые реагируют с большим количеством другого, более устойчивого элемента. О химическом поведении таких элементов судят по распределению радиоактивности между продуктами реакций и исходными веществами.

Есть основание полагать, что создать много новых элементов не удастся. Неустойчивость ядер последних нескольких элементов заставляет думать, что еще более тяжелые элементы будут настолько неустойчивы, что их даже не удастся обнаружить.

23-2.3. Устойчивость ядер и радиоактивность

Наиболее характерным для актинидов является распад их ядер на более простые осколки, происходящий с измеримой скоростью. Познакомимся с основными проблемами устойчивости ядер. В главе 6 мы уже упоминали, что ядра состоят из протонов и нейтронов и что каждый тип ядра можно описать двумя величинами: его порядковым номером (число протонов) и массовым числом (сумма чисел нейтронов и протонов). Определенный тип ядра можно записать химическим символом элемента; порядковый номер записывается внизу слева от символа, а массовое число — вверху справа. Таким образом, символ $_{94}Pu^{239}$ обозначает ядро изотопа плутония, которое содержит 94 протона и $239 - 94 = 145$ нейтронов. Поскольку силы, существующие в ядре, зависят от числа протонов и нейтронов, мы можем дать приблизительный способ определения устойчивости или неустойчивости ядра.

Прежде всего выясним, что мы подразумеваем под устойчивостью. Рассмотрим образец чистого урана $_{92}U^{238}$. Независимо от физического и химического состояния, в котором находятся атомы урана, некоторые из них будут самопроизвольно распадаться в каждый данный момент, превращаясь в атомы тория по уравнению

$$_{92}U^{238} \longrightarrow {}_{2}He^{4} + {}_{90}Th^{234} \qquad (10)$$

Следует отметить, что электрические заряды и общее число протонов и нейтронов (нуклонов) в левой и правой частях уравнения (10) одинаковы. Тщательное изучение скорости этого ядерного распада показывает, что в данный период времени разлагается определенная доля всех ядер. Такое наблюдение позволяет нам описать скорость ядерного распада очень простым выражением. Мы определяем промежуток времени, в течение которого распадается эта доля ядер. Обычно мы отмечаем время распада половины ядер; этот промежуток времени носит название **период полураспада**. Например, измерения показывают, что после $4{,}5 \cdot 10^9$ лет половина образца $_{92}U^{238}$ превращается в торий $_{90}Th^{234}$. Считается, что ядро устойчиво, если его период полураспада гораздо больше, чем возраст Земли, кото-

рый равен приблизительно $5 \cdot 10^9$ лет. Неустойчивые ядра характеризуются очень коротким периодом полураспада — в некоторых случаях он равен нескольким долям секунды.

Вернемся к вопросу, как от состава ядра зависит его устойчивость. Силы, существующие между частицами в ядре, очень велики. Наиболее важной внутриядерной силой является кулоновская сила отталкивания протонов друг от друга. Для того чтобы определить величину силы отталкивания, сравним взаимодействие между двумя протонами, когда они разделены расстоянием 10^{-8} *см*, как в молекуле водорода, с силой взаимодействия между двумя протонами, разделенными расстоянием 10^{-13} *см*, как в ядре гелия. В первом случае мы имеем

$$\text{Сила} = \frac{(\text{Заряд протона 1})\ (\text{Заряд протона 2})}{(\text{Расстояние между протонами})^2} = \frac{(+e)\ (+e)}{(10^{-8})^2} = \frac{e^2}{10^{-16}} = 10^{16} e^2 \quad (11)$$

где e — электрический заряд одного протона. Во втором случае мы имеем

$$\text{Сила} = \frac{(+e)\ (+e)}{(10^{-13})^2} = \frac{e^2}{10^{-26}} = 10^{26}\ e^2 \quad (12)$$

Сравнив эти два ответа, мы видим, что сила отталкивания между двумя протонами в ядре приблизительно в 10 миллиардов раз больше, чем сила отталкивания между двумя протонами в молекуле водорода. Для того чтобы преодолеть такое огромное внутриядерное кулоновское отталкивание и предотвратить распад ядра, между нуклонами должны существовать какие-то очень большие силы притяжения. Природа этих сил пока не выяснена, и это остается очень важной проблемой физики.

Определить, как ядерная устойчивость (и, следовательно, силы ядерного притяжения) зависит от числа протонов и нейтронов в ядре, относительно легко. Для атомов с порядковым номером меньше 20 наиболее устойчивыми ядрами являются те, в которых содержатся равные числа протонов и нейтронов. Для атомов с порядковыми номерами 20—83 наиболее устойчивые ядра имеют больше нейтронов, чем протонов. Для атомов с порядковыми номерами больше 83 не может быть устойчивых ядер (по нашему определению). Это утверждение иллюстрируется рис. 23-1. Здесь на горизонтальной оси отложено число протонов, а на вертикальной — число нейтронов. Из графика мы видим, что с увеличением порядкового номера число нейтронов в устойчивых ядрах постоянно превышает число протонов, причем их отношение непрерывно увеличивается. Пунктирная линия соответствует одинаковому содержанию протонов и нейтронов в ядрах.

23-2.4. Типы радиоактивности

Ядра радиоактивных атомов могут превращаться в ядра устойчивых атомов тремя основными путями: 1) при испускании β-частиц (β-распад); 2) при испускании α-частиц (α-распад); 3) в результате захвата орбитального электрона (K-захват).

Один из типов радиоактивности — α-распад — мы уже записали в виде уравнения (10). Испускание ядер гелия или α-частиц — наиболее часто встречающийся тип радиоактивности для элементов с зарядом ядра больше 83, поскольку таким путем тяжелые ядра превращаются в новые ядра с более низкими зарядом и массой, располагающиеся в зоне устойчивости. Актиниды распадаются именно по такому механизму. Например, наиболее устойчивый изотоп элемента 100 (фермия) имеет период полураспада 4,5 суток:

$$_{100}Fm^{253} \longrightarrow {}_{98}Cf^{249} + {}_{2}He^{4} \qquad (13)$$

Ядра, у которых отношение числа нейтронов к числу протонов настолько велико, что они выходят за пределы зоны устойчивости, часто распадаются, испуская отрицательно заряженные частицы (β-частицы). При таком типе распада также изменяется отношение числа нейтронов к числу протонов в ядре. Приведем два примера:

$$_{98}Cf^{253} \longrightarrow {}_{99}Es^{253} + {}_{-1}e^{0} \qquad (14)$$

$$_{11}Na^{24} \longrightarrow {}_{12}Mg^{24} + {}_{-1}e^{0} \qquad (15)$$

Такой тип радиоактивности обнаружен и у легких, и у тяжелых элементов.

Ядра, в которых число протонов значительно превышает число нейтронов, становятся устойчивыми, поглощая один из 1*s*-электронов или испуская позитрон (положительно заряженную частицу с массой, равной массе электрона). Любой из этих процессов тоже изменяет отношение числа протонов к числу нейтронов в ядре.

23-2.5. Ядерная энергия

В предыдущем разделе мы выяснили, что устойчивость ядра зависит от отношения числа нейтронов к числу протонов. Однако даже среди ядер, которые мы считаем устойчивыми, происходят изменения внутриядерных сил, удерживающих ядро от распада. Чтобы изучить эти изменения энергии связей, рассмотрим процесс образования ядер из нейтронов и протонов. Возьмем в качестве примера гипотетическую реакцию

$$2\,{}_{1}H^{1} + 2\,{}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{2}He^{4} \qquad (16)$$

Вначале сравним массы реагирующих и образующихся частиц:

Масса двух протонов	$= 2 \cdot 1{,}00759$	$= 2{,}01518$ *г/моль*
Масса двух нейтронов	$= 2 \cdot 1{,}00897$	$= 2{,}01794$ *г/моль*
Общая масса реагирующих частиц		$= 4{,}03312$ *г/моль*
Масса $_{2}He^{4}$		$= 4{,}00277$ *г/моль*
Разность в массах реагирующих и образующихся частиц		$0{,}03035$ *г/моль*

Поскольку при образовании ядра гелия масса уменьшается на 0,03035 *г/моль*, должно выделиться эквивалентное количество энергии (см. раздел 7-4.1).

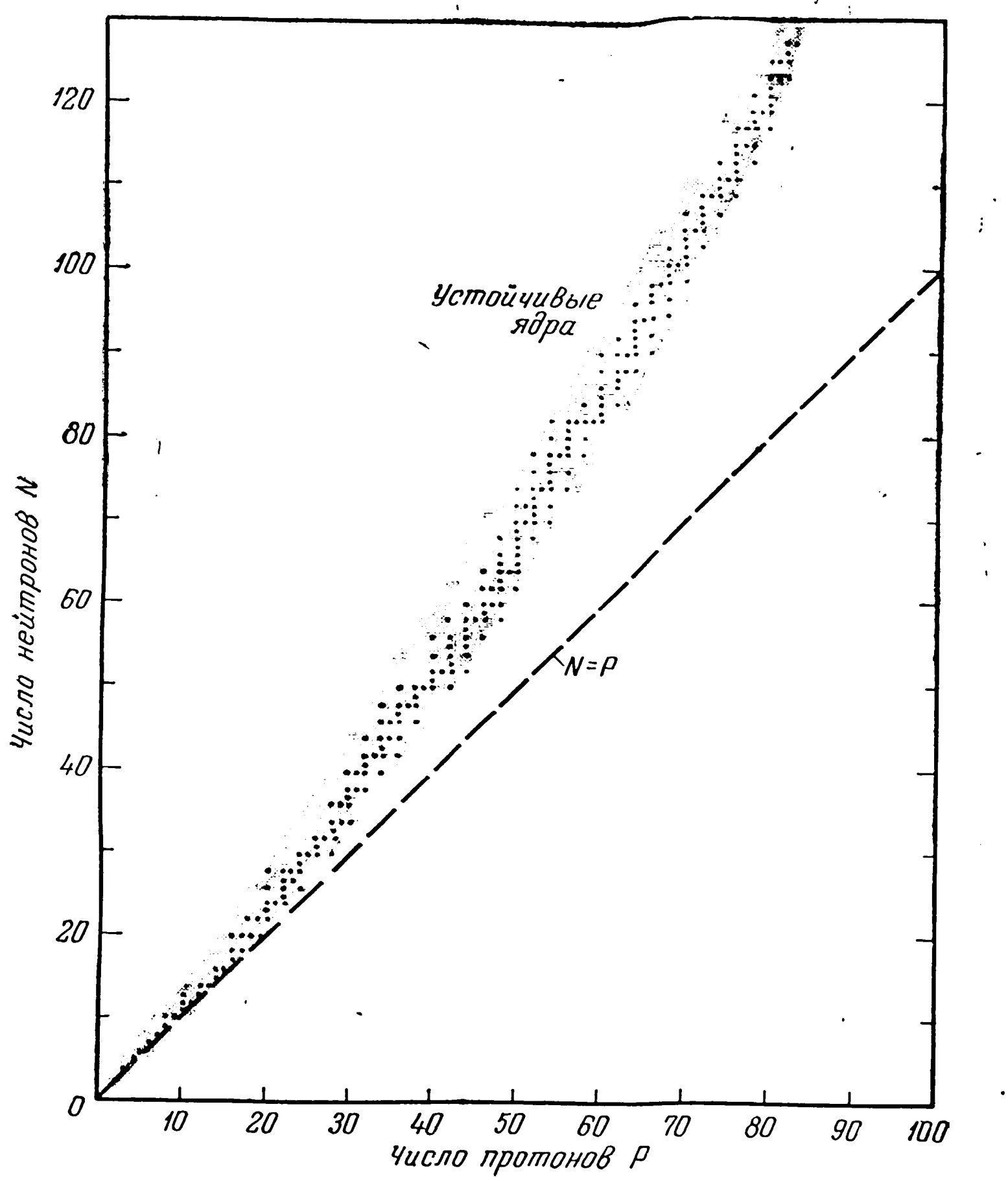


Рис 23-1. Соотношение между числом нейтронов и числом протонов в устойчивых ядрах. Каждая точка соответствует устойчивому ядру.

По соотношению Эйнштейна $E = mc^2$ мы можем вычислить энергию, которая должна выделиться при образовании 1 моля ядер гелия:

$$E = mc^2 = \left(0{,}03 \frac{г}{моль}\right)\left(3 \cdot 10^{10} \frac{см}{сек}\right) = 2{,}7 \cdot 10^{19} \frac{г \cdot см^2}{сек^2 \cdot моль}.$$

$$E = \left(2{,}7 \cdot 10^{19} \frac{г \cdot см^2}{сек^2 \cdot моль}\right)\left(2{,}4 \cdot 10^{-8} \frac{кал}{г \cdot см^2/сек^2}\right) = 6{,}4 \cdot 10^{11} \frac{кал}{моль} \quad (17)$$

(640 миллиардов калорий). Это количество энергии можно принять за энергию образования 1 моля ядер гелия, так как такую же энергию надо

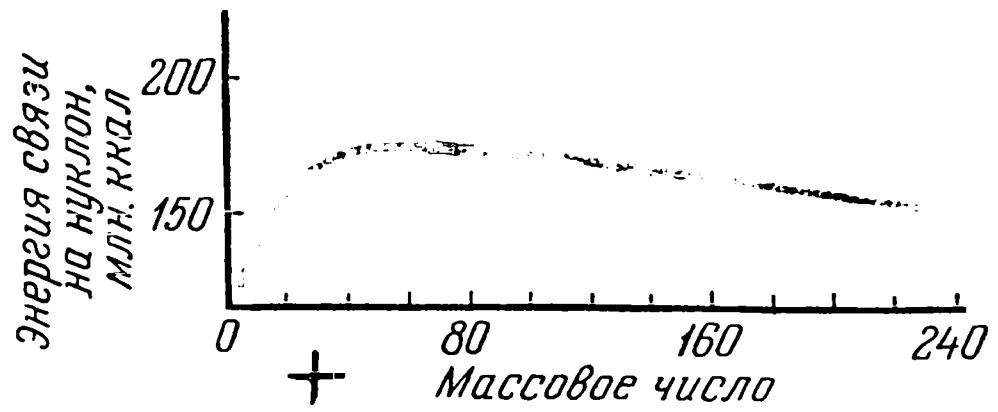


Рис. 23-2. Энергия связи на частицу в ядре.

использовать, чтобы 1 моль $_2He^4$ «диссоциировал» на протоны и нейтроны.

Подобные вычисления можно произвести и для других ядер. Для наглядности сравнения энергий связи ядер разделим суммарную энергию на число нуклонов в ядре. В результате получим величину энергии связи на каждую частицу, которая изменяется с увеличением массового числа ядра (см. рис. 23-2).

Ядра, массовые числа которых равны приблизительно 60, имеют самую высокую энергию связи, приходящуюся на каждую частицу ядра, и поэтому являются наиболее устойчивыми. Рис. 23-2 помогает нам понять, почему происходят процессы ядерных превращений. Если ядра тяжелых элементов, например урана и плутония, расщепляются на два более тяжелых осколка, то в более легких ядрах энергия, приходящаяся на частицу, возрастает. Как и в любой другой реакции, приводящей к образованию продуктов, более устойчивых по сравнению с реагирующими веществами, при расщеплении ядер выделяется энергия. Обычно такие реакции расщепления инициируются бомбардировкой нейтронами определенных изотопов урана или плутония:

$$_0n^1 + {}_{92}U^{235} \longrightarrow {}_{56}Ba^{141} + {}_{36}Kr^{92} + 3_0n^1 \qquad (18)$$

Два ядра, символы которых записаны в правой части уравнения, представляют собой лишь два из всех возможных продуктов расщепления ядра урана. Поскольку в этой реакции образуется более одного нейтрона, такая реакция расщепления является самоускоряющейся или цепной. Нейтроны, освободившиеся при одном акте расщепления, могут инициировать расщепление других ядер. Если реакции расщепления происходят в ядерном реакторе в контролируемых условиях, то выделяющаяся энергия в конечном счете превращается в тепло. Энергия, освобождающаяся при расщеплении приблизительно 0,5 *кг* $_{92}U^{235}$, эквивалентна энергии, полученной при сжигании более чем 1000 *т* угля.

На рис. 23-2 показано, что, если очень легкие ядра (например, $_1H^1$ или $_1H^2$) взаимодействуют с образованием ядер более тяжелого элемента, энергия связи, приходящаяся на нуклон, вновь возрастает и, следовательно, выделяется энергия. График также показывает, что энергия, выделяющаяся на один нуклон (следовательно, на 1 *г* реагирующего ве-

щества) в процессе синтеза, намного превышает энергию, выделяющуюся в процессе расщепления. Энергия, выделяющаяся при превращении четырех протонов в ядро гелия, отнесенная к 0,5 *кг* водорода, эквивалентна энергии, полученной при сжигании 10 000 *т* угля. По этой причине и вследствие большой распространенности водорода реакции синтеза представляют огромный резерв энергии. К сожалению, реакции синтеза протекают с большой скоростью только при температурах выше 1 000 000° С. Такие температуры достигаются при ядерных реакциях. В настоящеее время делаются попытки достичь нужных для реакций образования ядер температур менее разрушительным способом и получить таким образом возможность использовать эти реакции как источник энергии. Наиболее перспективный процесс — это соединение ядер дейтерия $_1H^2$ или трития $_1H^3$.

ГЛАВА

24

Некоторые вопросы биохимии

.установление строения химических соединений, имеющих биологическое значение..., безусловно, приводит к углубленному пониманию механизма их действия и, следовательно, к пониманию самого процесса жизнедеятельности организмов.

Альберт Пульман и Бернард Пульман, 1962 г.

Все живые организмы — начиная от бактерий и кончая животными — являются высокоорганизованными системами химических соединений. Для поддержания жизнедеятельности всех организмов необходимы энергия, а также продуцирование тех веществ, из которых построены эти организмы.

Лет полтораста назад ученые были склонны резко разграничивать химию живых организмов и химию неживой природы. В то время было широко распространено убеждение, что живым организмам присуща некоторая «жизненная сила», находившаяся выше понимания человека.

Но с течением времени становилось все более очевидным, что таинственные явления в химии живой материи объясняются главным образом незнанием ее особенностей. По мере того как основные принципы химии становились более понятными, таинственность постепенно исчезала. Искусственным путем были получены соединения, которые, как было принято до тех пор считать, являлись только продуктами жизнедеятельности животных и растений. К середине прошлого века вера в «жизненную силу» была основательно поколеблена, и в наши дни едва ли найдется химик, который взял бы на себя смелость утверждать, что химические процессы, происходящие в живых организмах, находятся вне понимания человека.

Однако до сих пор под названием «биохимия» мы объединяем значительный круг специальных химических вопросов. Это происходит вовсе не потому, что биохимия принципиально отличается от химии. Все дело в том, что химик, занимающийся решением определенных научных проб-

лем, должен обращать особое внимание на знания, накопленные в смежных областях науки. Биохимики имеют дело с химическими процессами, происходящими в живых организмах. Они должны использовать совокупность всех химических знаний, чтобы ответить на возникающие вопросы, например: «Из каких молекул построены живые организмы?» «Откуда живые организмы получают необходимую энергию?», «Какую структуру имеют соединения, важные для биохимии?»

24-1. МОЛЕКУЛЫ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Химическое строение простейших животных и растений чрезвычайно сложно. Они состоят из множества соединений, большинство из которых — полимеры. Эти соединения вступают в сотни промежуточных реакций, на скорость которых влияют многочисленные специфические катализаторы. Мы не будем рассматривать здесь подробно такие системы. Вместо этого мы познакомимся лишь с некоторыми их «фрагментами», с некоторыми достаточно хорошо изученными примерами, которые иллюстрируют применимость основных химических принципов и в этой области. *Все наши знания из области биохимии получены с использованием тех же самых основных идей и методов исследования, с какими вы уже познакомились в этом курсе.*

Мы рассмотрим четыре класса соединений, которые чрезвычайно важны в биохимии: сахара, жиры и белки входят в состав как животных, так и растительных организмов, тогда как целлюлоза составляет основу растительного мира. Все эти соединения мы и рассмотрим.

24-1.1. Сахара

Простые сахара. Со словом «сахар» у нас связано прежде всего представление о белом, кристаллическом, сладком на вкус веществе. Химик называет это вещество сахарозой и знает, что это лишь один из многочисленных представителей сахаров — соединений, обладающих сходным строением и вступающих в одни и те же химические реакции. Сахара в свою очередь входят в состав более обширного класса соединений, называемых **углеводами** (получившими свое название потому, что их эмпирическая формула CH_2O).

УПРАЖНЕНИЕ 24-1

Глюкоза — более простой сахар, чем сахароза, — имеет молекулярный вес 180 и эмпирическую формулу CH_2O. Напишите молекулярную формулу глюкозы.

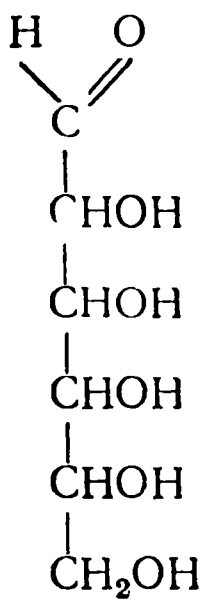
Строение молекулы глюкозы было установлено примерно таким же путем, как и строение этилового спирта (см. главу 18). Было найдено, что молекула глюкозы содержит одну альдегидную группу (—C(=O)H) и пять гид-

роксильных групп. Эти функциональные группы определяют химические свойства глюкозы. Альдегидная группа может быть окислена до карбоксильной группы. Эта реакция подобна реакциям (18) и (19) (стр. 500). Если применять не очень сильный окислитель (например, гипобромит), то альдегидную группу можно окислить, не затрагивая гидроксильные группы.

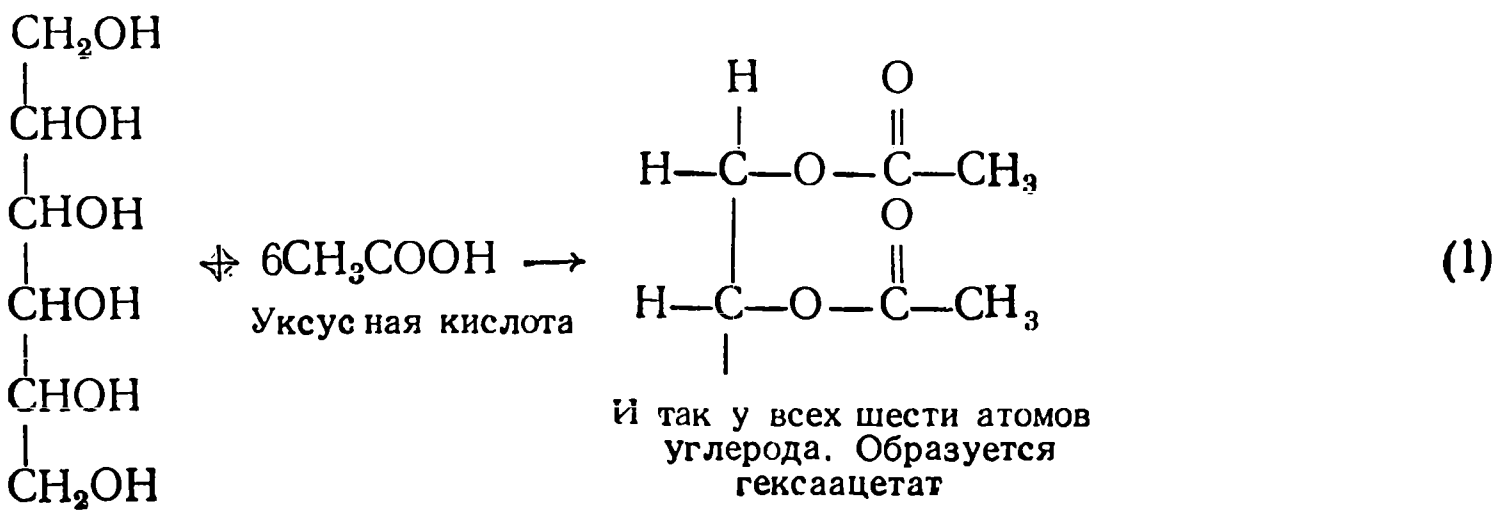
УПРАЖНЕНИЕ 24-2

Напишите уравнение реакции окисления $R-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$ гипобромит-ионами BrO^-, в результате которой образуются ионы Br^-. Чему равны степени окисления углерода и брома до и после реакции? Какой элемент окисляется и какой восстанавливается?

Если восстановить все гидроксильные группы, то образуется *н*-гексан. Таким путем было установлено, что молекула глюкозы имеет цепочечное строение. Структурную формулу молекулы глюкозы $C_6H_{12}O_6$ можно представить следующим образом:



Если восстановление проводить в мягких условиях, то альдегидная группа может восстановиться до гидроксильной группы; при этом образуется вещество, называемое сорбитом. Это соединение проявляет характерные свойства спирта. Например, с кислотами оно образует сложные эфиры:



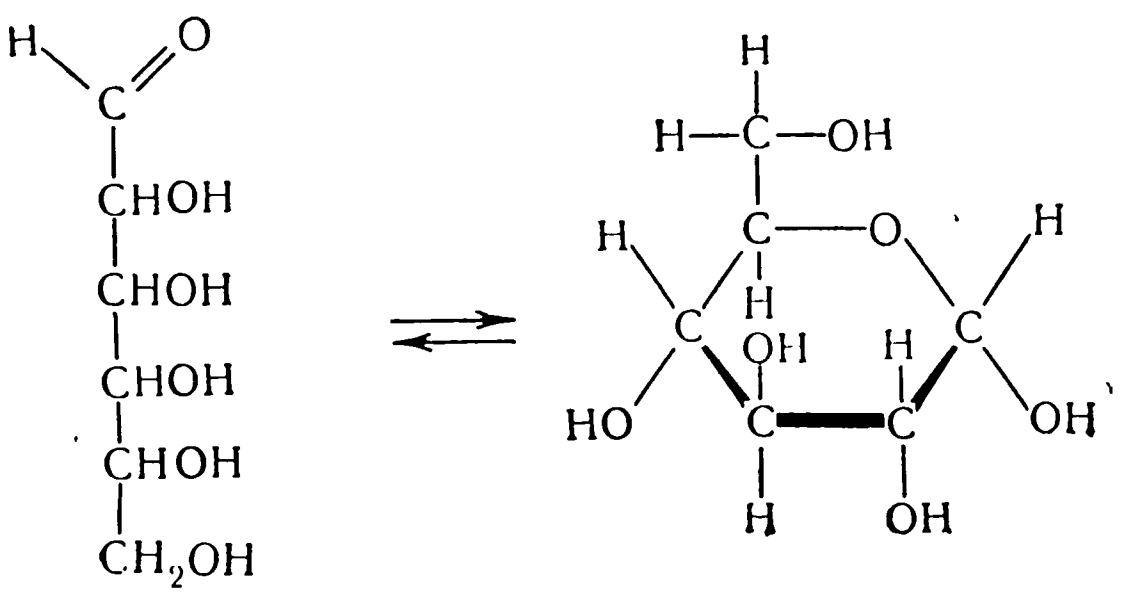
(1)

Другой сахар, также встречающийся в природе, называется фруктозой. Молекулярная формула фруктозы такая же, как и у глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Фруктоза — это изомер глюкозы: карбонильная группа находится у второго, а не у первого атома углерода.

УПРАЖНЕНИЕ 24-3

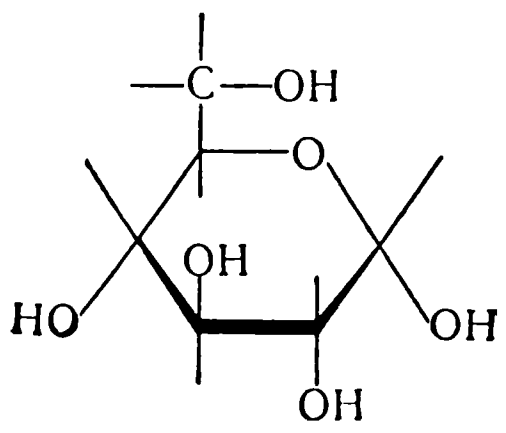
Напишите структурную формулу молекулы фруктозы. Объясните, почему фруктозу нельзя окислить до двухосновной кислоты.

Глюкоза и фруктоза обладают еще одной любопытной структурной особенностью. Подобно другим простым сахарам, они могут иметь как нормальную цепь, так и циклическую структуру. Между обеими структурами существует равновесие. В растворах равновесие смещено в сторону циклической структуры.



(2)

Циклическую форму можно записать проще, указывая вместо атомов водорода, связанных с атомами углерода, линии и не обозначая атомы углерода, входящие в состав цикла:

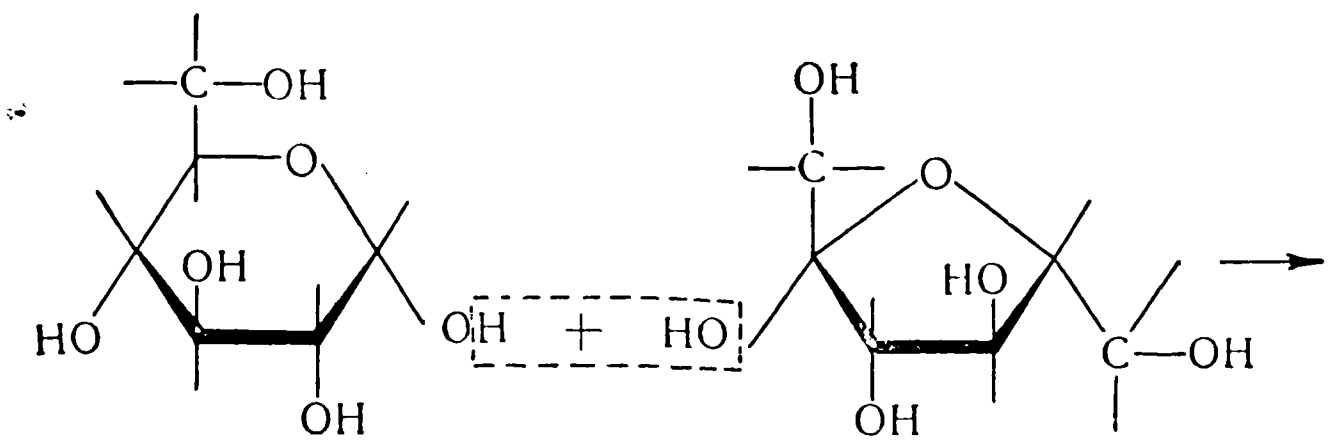


УПРАЖНЕНИЕ 24-4

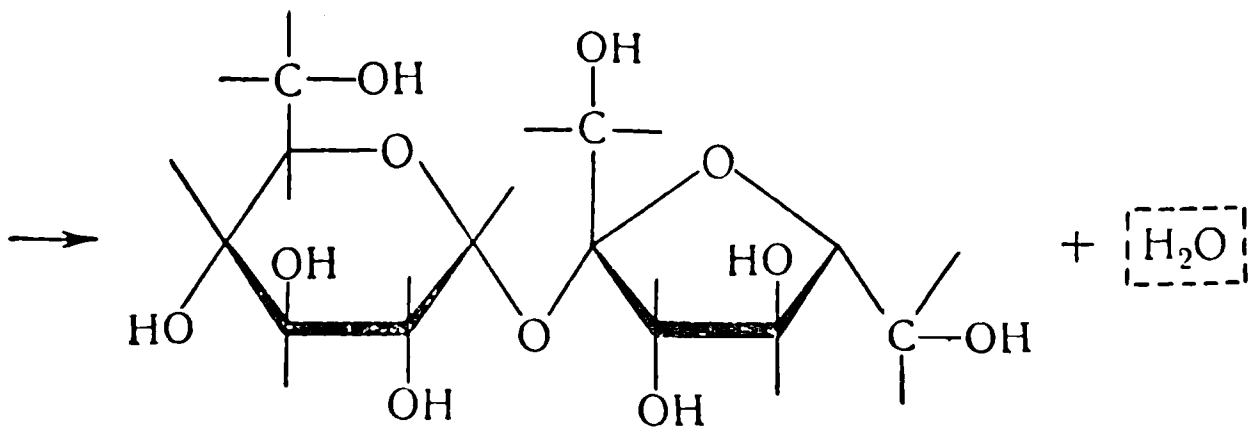
При равновесии в 0,1 *М* растворе глюкозы в воде только 1% глюкозы находится в нециклической форме. Определите константу равновесия *К* для реакции (2).

Дисахариды. Два представителя сахаров, с которыми мы познакомились, являются моносахаридами. Обычный сахар — дисахарид Моле-

кула сахарозы состоит из молекулы глюкозы и молекулы фруктозы, соединенных вместе (при образовании из них сахарозы отщепляется молекула воды). Циклическая структура фруктозы несколько отличается от структуры глюкозы, так как группа $>C=O$ у фруктозы не является концевой. Сахароза образуется в результате следующей реакции:



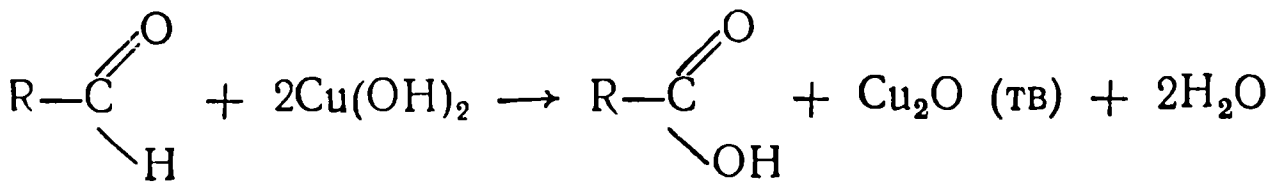
Глюкоза + Фруктоза



Сахароза (3)

Свойства. Сахар получают в огромных количествах на сахарных заводах. Основное сырье для производства сахара — сахарная свекла и сахарный тростник. Кроме того, сахар содержат фрукты, некоторые овощи и мед. Сахар — один из наиболее распространенных пищевых продуктов. Достаточно сказать, что ежегодное мировое производство сахара составляет десятки миллионов тонн. Сахар хорошо растворяется в воде (примерно 5 *моль/л*). Хорошая растворимость сахара в воде становится понятной, если вспомнить, что в молекуле сахара имеется большое количество функциональных групп, способных к образованию водородных связей. Как вы, наверное, помните, при образовании водородной связи выделяется энергия в количестве 5 *ккал/моль*. Эта энергия расходуется на разрушение структуры кристалла.

Сахара легко окисляются. Так, например, при действии $Cu(OH)_2$ происходит окисление альдегидной группы в карбоксильную:



(4)

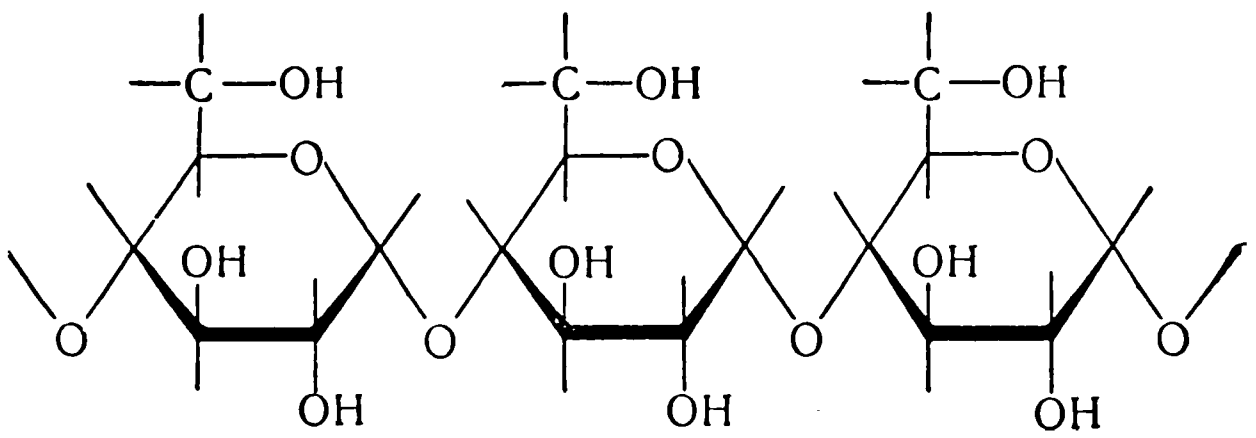
Реакция в действительности является более сложной, чем показано. $Cu(OH)_2$ довольно плохо растворяется в щелочном растворе, в котором

происходит реакция. Поэтому в реакцию вводится винная кислота, образующая с ионами Cu^{2+} комплексные ионы. Cu_2O — твердое вещество красного цвета, которое не образует комплексных ионов и выпадает из раствора в осадок. Эта реакция весьма специфична, и на ней основано качественное определение простых альдегидов и сахаров.

Реакция, обратная реакции (3),— одна из основных реакций метаболизма. Вода в присутствии ионов H^+ (водн). расщепляет молекулу сахарозы на глюкозу и фруктозу. *Этот процесс называется* ***гидролизом,*** *что означает «реакция с водой».*

24-1.2. Целлюлоза и крахмал

Целлюлоза — важная составная часть древесины. Она входит в состав стенок растительных клеток и является основным «материалом», из которого «построены» стебли и стволы деревьев. Хлопок и льняное волокно представляют собой почти чистую целлюлозу. С химической точки зрения целлюлоза является полисахаридом — это полимер, состоящий из множества молекул глюкозы (мол. вес примерно 600 000). Этот полимер не отличается существенно от полимеров, с которыми мы познакомились в главе 18 (стр. 514).



(5)

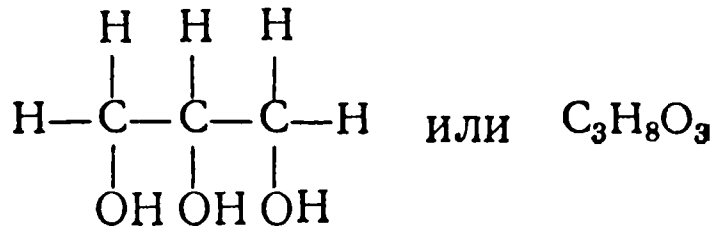
Крахмал — это смесь полимеров, образованных молекулами глюкозы. Некоторые из этих полимеров растворимы в воде. Растворимые в воде фракции характеризуются сравнительно короткими цепями — их молекулярный вес составляет около 4000. Некоторые плохо растворимые фракции имеют гораздо более длинные и даже разветвленные цепи.

УПРАЖНЕНИЕ 24-5

Структурное звено в крахмале и целлюлозе имеет эмпирическую формулу $C_6H_{10}O_5$. Размер такого звена равен примерно 50Å. Сколько структурных звеньев приблизительно имеют молекулы целлюлозы и растворимой фракции крахмала?

24-1.3. Жиры

Жиры как животного, так и растительного происхождения представляют собой сложные эфиры. Они состоят из различных сложных эфиров глицерина (пропантриола-1,2,3):



или $C_3H_8O_3$

При взаимодействии глицерина с карбоновыми кислотами, подобными тем, с которыми мы познакомились в главе 18 (стр. 496), образуются жиры. Природные жиры образованы кислотами, содержащими в своих молекулах от 12 до 20 атомов углерода, причем наиболее распространены кислоты с числом атомов углерода от 16 до 18.

УПРАЖНЕНИЕ 24-6

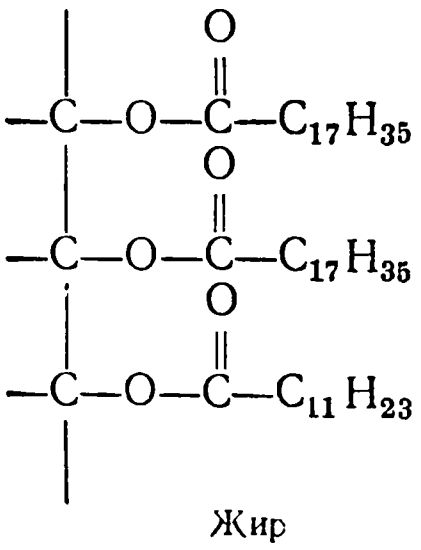
Напишите формулу трибутирата глицерина и затем формулу жиров, образующихся при взаимодействии глицерина с одной молекулой каждой из кислот: стеариновой ($C_{10}H_{35}COOH$), пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) и миристиновой ($C_{13}H_{27}COOH$). Сколько изомеров может образоваться при реакции с миристиновой кислотой? Сколько изомеров образуется при реакции с различными смесями всех трех кислот? Сравните ваш ответ с ответом на упражнение 18-15 (стр. 520).

Обычные жиры (масло, сало) и масла (оливковое, пальмовое и ореховое) являются смешанными эфирами. В состав каждой молекулы входят чаще всего три, иногда два и значительно реже один кислотный остаток. Таких возможных комбинаций настолько много, что жиры и масла нельзя охарактеризовать определенными температурами плавления или кипения. Для них можно установить лишь интервалы температур.

Важнейшей реакцией жиров является реакция, обратная этерификации. Обычно жиры гидролизуют водными растворами $Ca(OH)_2$, NaOH и KOH. Они реагируют подобно дисахаридам. С помощью этой реакции из жиров получают мыло; поэтому ее называют *омылением*.

Соли природных карбоновых кислот, например стеарат натрия, называются мылами.

Жиры составляют до половины пищевого рациона большинства людей. Они являются хорошим источником энергии, так как полностью «сгорают» в организме, выделяя при этом вдвое большее количество энергии, чем такие же количества белков и углеводов.



Жир



Глицерин Стеарат натрия Миристат натрия

(6)

24-2. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

24-2.1. Основные биохимические процессы

Животные организмы постоянно затрачивают энергию на поддержание температуры тела, а также на такие процессы жизнедеятельности, как дыхание, кровообращение и движение. Какие химические процессы поставляют эту энергию?

Главным источником энергии является сгорание различных соединений углерода до CO_2. Как известно, при дыхании в воздух выделяется углекислота (двуокись углерода). Углекислота — один из продуктов окислительных процессов, при которых окисляется пища и высвобождается энергия.

Один из важнейших пищевых продуктов — сахар. Человек потребляет его в различных формах — в виде сахара, глюкозы и крахмала, который содержится во многих сельскохозяйственных продуктах, например в картофеле. Целлюлоза, представляющая собой продукт полимеризации глюкозы, не является подходящим пищевым продуктом, так как она не может быстро гидролизоваться в организме человека. Термиты, наоборот, хорошо усваивают целлюлозу.

Сахар и крахмал можно считать источником глюкозы, так как при их взаимодействии с водой в организме человека образуется глюкоза:



Сахароза Глюкоза Фруктоза (7а)



Крахмал Глюкоза (7б)

Глюкоза — основной источник энергии для всех живых организмов.

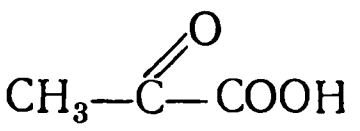
Рассмотрим процесс брожения сахара. При брожении глюкозы под действием дрожжей происходит следующая реакция:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH\ (ж) + 2CO_2\ (г) \qquad (8)$$

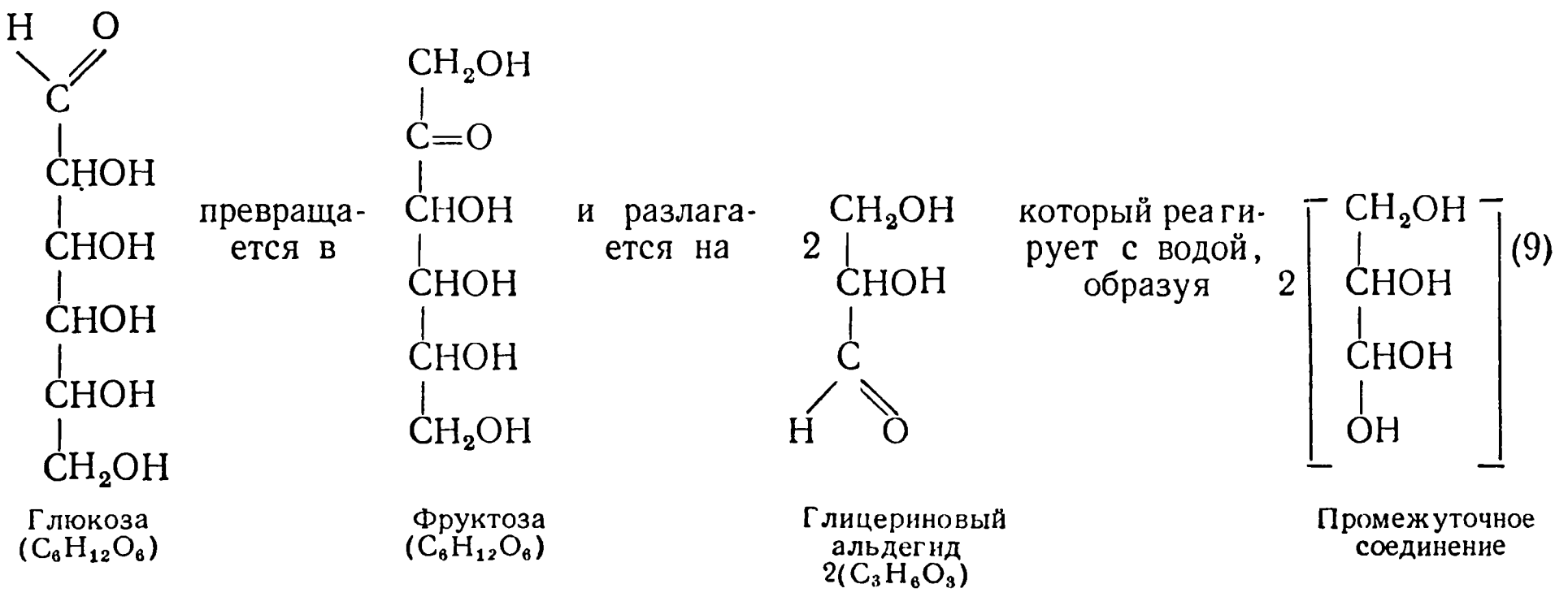
В результате этого процесса происходит выделение энергии, которая используется колониями дрожжевых грибков. Таким образом, глюкоза является «топливом», с которым живые организмы получают энергию, необходимую для роста.

Процесс брожения глюкозы был тщательно изучен биохимиками и теперь известен достаточно подробно. Одна из причин важности этого процесса — чрезвычайно большое сходство его с процессом, происходящим в мышечных тканях человека. В этом случае освобождающаяся энергия расходуется на мускульную деятельность.

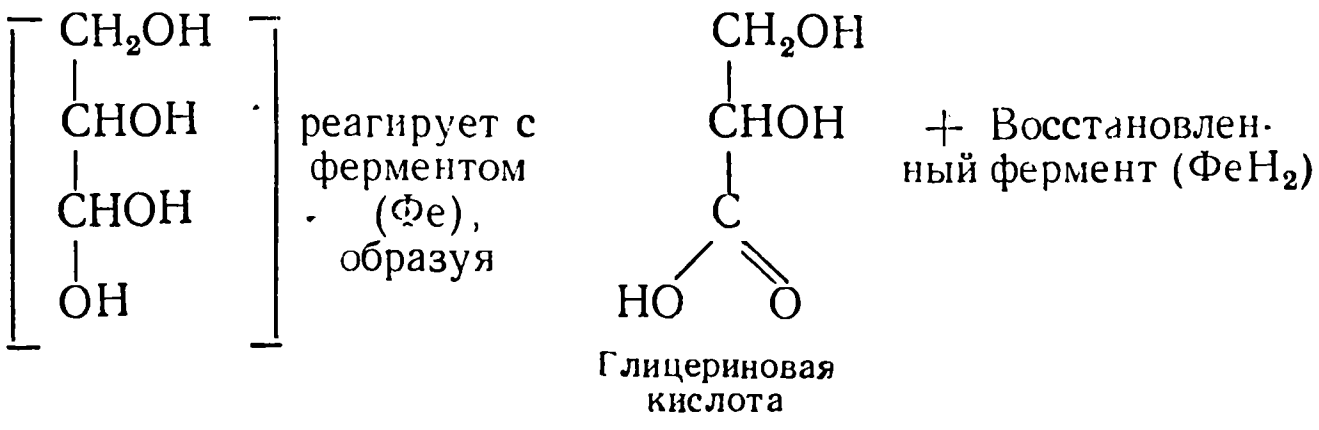
Как под действием ферментов дрожжей, так и в мышцах глюкоза превращается в пировиноградную кислоту



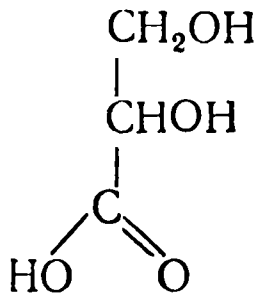
Процесс состоит из шести отдельных стадий, протекающих под действием особых биокатализаторов, называемых ферментами. В упрощенном виде процесс сводится к следующим превращениям:



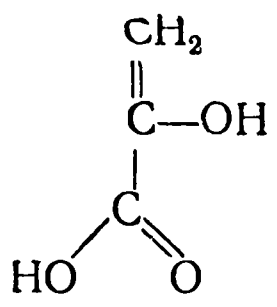
Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) | Фруктоза ($C_6H_{12}O_6$) | Глицериновый альдегид $2(C_3H_6O_3)$ | Промежуточное соединение



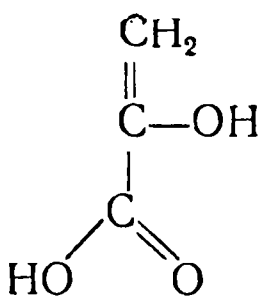
Глицериновая кислота



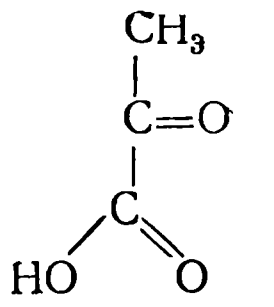
затем теряет молекулу воды и образуются



(11)



перегруппировывается в

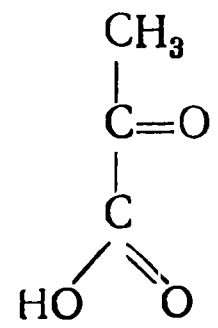


(12)

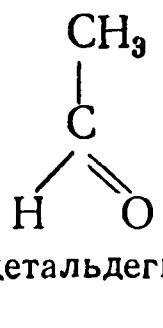
Пировиноградная кислота

До этой стадии при действии ферментов дрожжей и в мышцах происходили одни и те же реакции. Однако теперь они протекают различно:

В клетках дрожжей

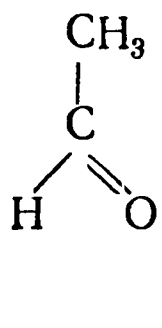


разлагается на

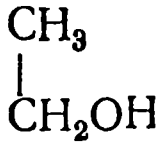


Ацетальдегид

(13)



Восстановленный фермент из (10) $(ФеH_2)$ ⟶

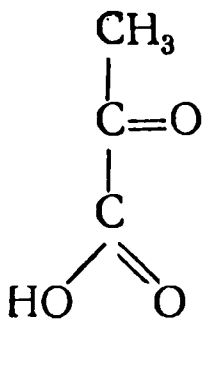


+ Фермент (Фе) (14)

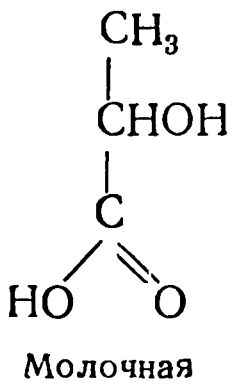
Этанол

Как вы видите, по уравнению (9) из каждой молекулы сахара (соединение, молекула которого содержит шесть атомов углерода) образуются две молекулы глицеринового альдегида (в состав молекулы которого входят три атома углерода). Таким образом, из каждой молекулы глюкозы образуются *две* молекулы CO_2 и *две* молекулы этанола.

В мышцах



+ Восстановленный фермент $(ФеH_2)$ ⟶



+ Фермент (Фе) (15)

Молочная кислота

Молочная кислота обычно образуется при разложении сахара в живых клетках. Эта кислота названа так потому, что она образуется при скисании молока.

Что происходит с энергией при окислении глюкозы? Изучение расщепления глюкозы в отсутствие кислорода показывает, что на 1 моль глюкозы выделяется примерно 20 *ккал* энергии:

$$C_6H_{12}O_6\ (тв) \longrightarrow 2C_2H_5OH\ (ж) + 2CO_2\ (г)$$

$$\Delta H = -\ 20\ ккал \qquad (16)$$

Эта энергия используется организмом для синтеза других весьма реакционноспособных соединений, которые не приведены на нашей упрощенной схеме (9)—(14). Эти реакционноспособные молекулы принимают участие в других процессах (например, в сокращении мышц), при которых энергия расходуется. Часть этой энергии накапливается в образующихся соединениях (теплосодержание или химическая энергия молекул при этом возрастает). Способность к такому накоплению энергии позволяет живым организмам использовать энергию, выделяющуюся при окислении.

24-2.2. Окислительные метаболические процессы

При сгорании в калориметре 1 моля глюкозы выделяется большое количество энергии:

$$C_6H_{12}O_6\ (тв) + 6O_2\ (г) \longrightarrow 6CO_2\ (г) + 6H_2O\ (ж) + 673\ ккал \qquad (17)$$

Мы видим, что количество энергии, выделяющейся при полном окислении, намного превышает количество энергии при превращении глюкозы при действии ферментов дрожжей или в организме человека. Остальная энергия накапливается в продуктах разложения глюкозы и может быть освобождена при окислении этих продуктов до CO_2.

Ферментативное разложение глюкозы в отсутствие кислорода [уравнение (16)], при котором выделяется лишь незначительная часть всей имеющейся энергии, не является основным процессом в живых организмах. Это «резервный механизм», вступающий в действие в случае недостатка кислорода. Например, превращение глюкозы в мышцах осуществляется по этому механизму только в том случае, когда работа выполняется в столь быстром темпе, что ток крови не может обеспечивать ткани кислородом.

Обычно кислород участвует в процессе, и глюкоза окисляется в конечном счете до воды и CO_2. Большинство живых организмов существует в непосредственном контакте с кислородом, находящимся в воздухе или растворенным в воде. Поэтому бóльшая часть метаболических процессов происходит с участием кислорода. В этих условиях молекула глюкозы разлагается без участия кислорода только до стадии образования пировиноградной кислоты. Затем пировиноградная кислота, вместо того чтобы восстановиться до молочной кислоты и этанола, окисляется кислородом до CO_2 и воды. Именно в этом процессе выделяется основное количество энергии, заключенное в глюкозе.

УПРАЖНЕНИЕ 24-7

Напишите полное уравнение реакции окисления пировиноградной кислоты до CO_2 и воды.

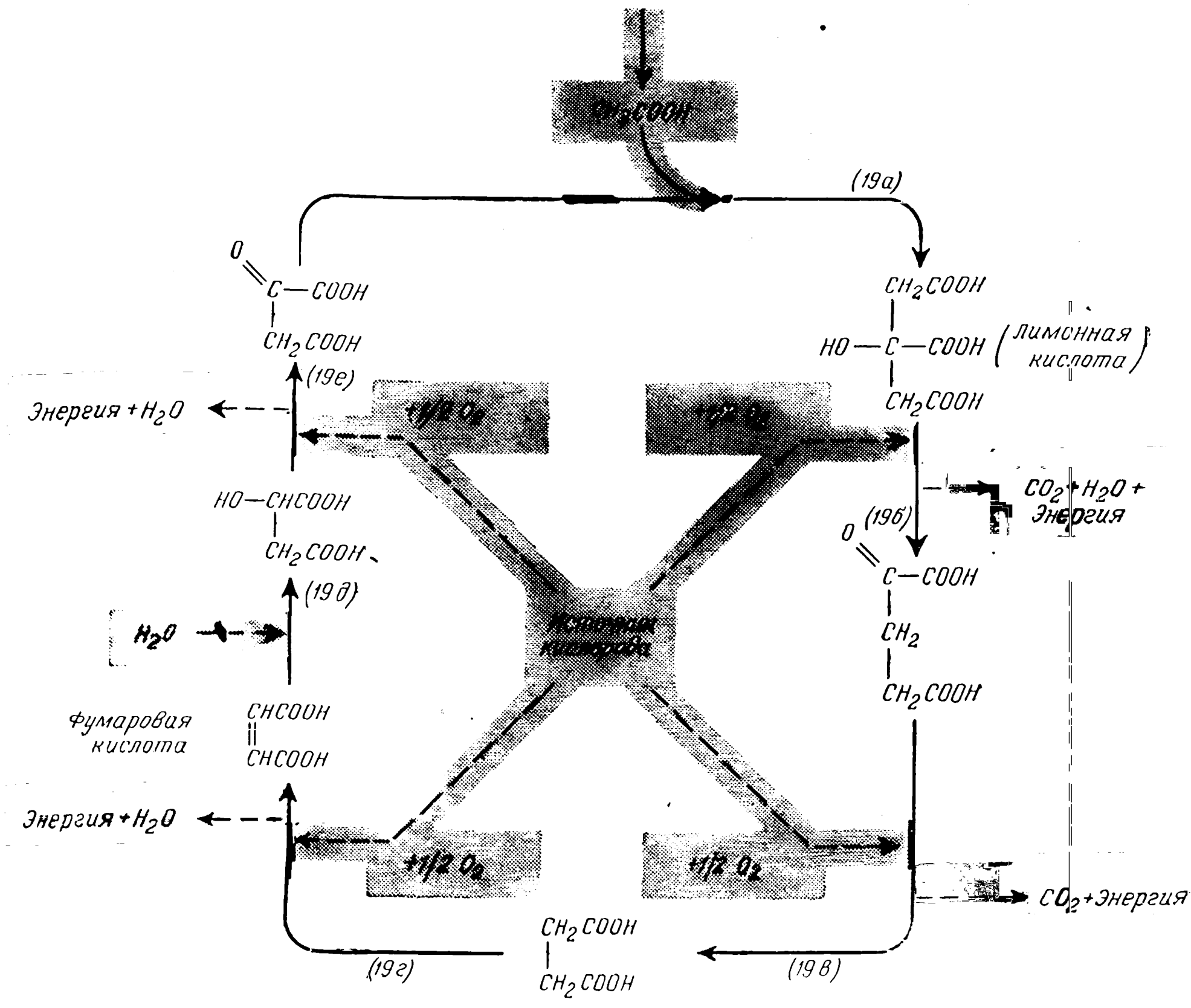


Рис. 24-1. Цикл, в котором уксусная кислота используется как источник энергии.

Однако выделяется лишь незначительное количество этой энергии, если «сгорает» пировиноградная кислота. Бóльшая часть этой энергии заключена в новых химических соединениях, которые могут вступать в дальнейшие реакции, ведущие к синтезу жиров и белков, а также других веществ, из которых построена живая материя.

Рассмотрим очень простую схему всего процесса. Вначале происходит превращение пировиноградной кислоты в уксусную кислоту и CO_2:

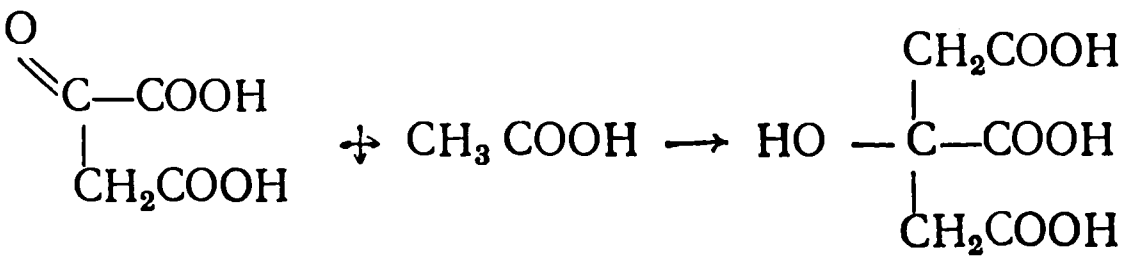


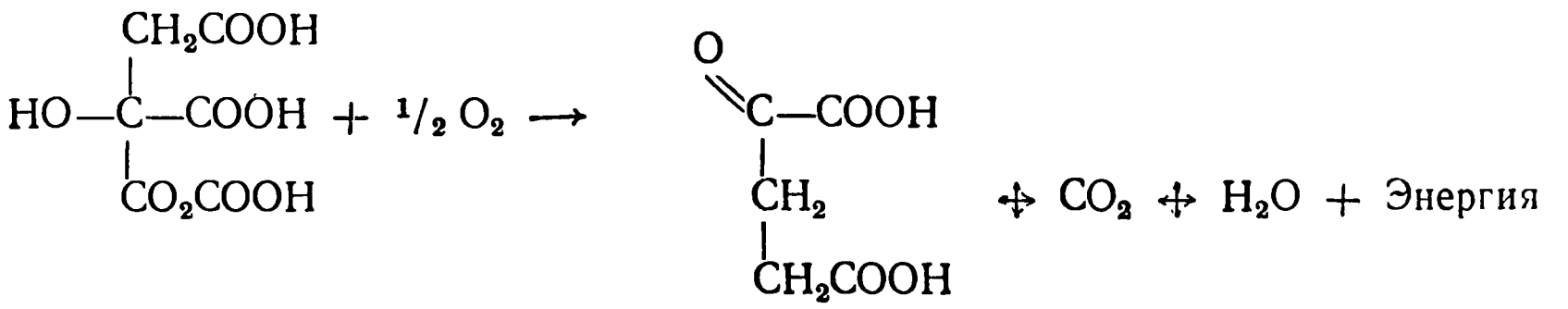
(18)

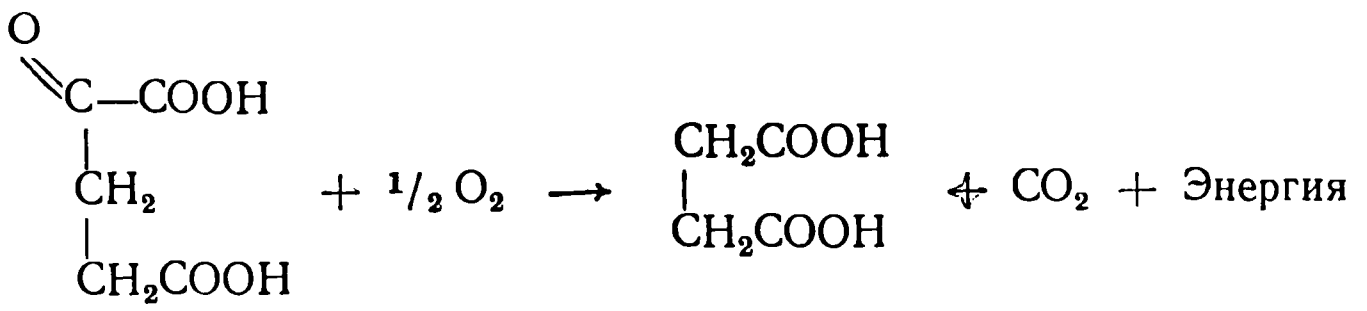
Уксусная кислота затем вступает в цикл реакций, в котором она играет

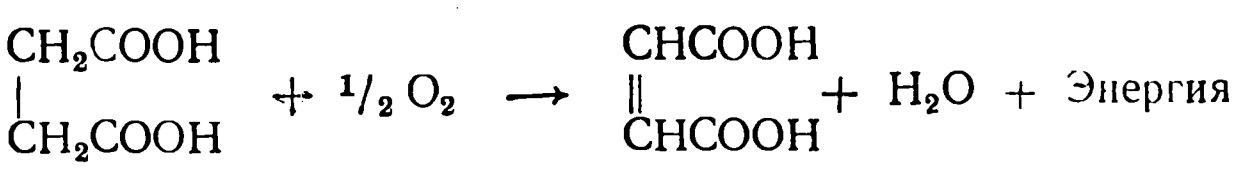
роль «топлива». При осуществлении этого цикла образуются вода и CO_2 и выделяется энергия. Этот цикл показан на рис. 24-1. Отдельные его стадии представлены уравнениями (19а)—(19ж).

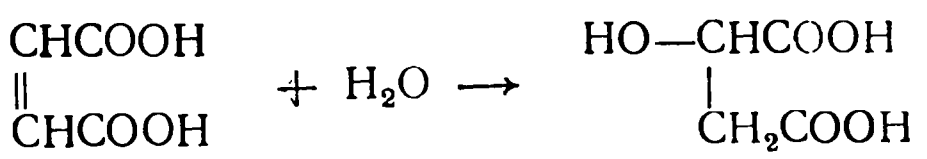
В результате полного цикла расходуется одна молекула уксусной кислоты и образуются две молекулы воды и две молекулы CO_2. Мы здесь не останавливаемся подробно на отдельных стадиях окислительного процесса, так как он протекает довольно сложно и полное рассмотрение его выходит за рамки наших возможностей. Однако можно отметить, что окисление действительно происходит (поскольку расходуются уксусная кислота и кислород и образуются вода и CO_2) и что при сгорании сахара, приводящем к образованию уксусной кислоты, освобождается энергия.

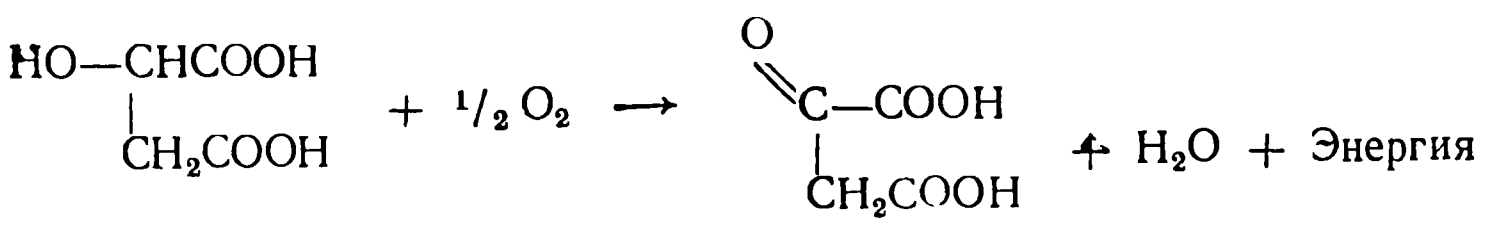

(19а)

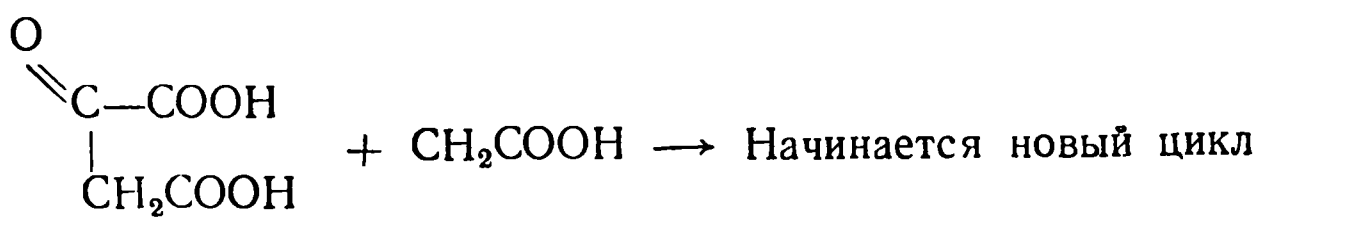

(19б)


(19в)


(19г)


(19д)


(19е)


(19ж)

24-2.3. Фотосинтез

Откуда берется огромное количество энергии, необходимой для самых разнообразных целей? Основным источником энергии является солнце. Солнечная энергия заключена в различных видах топлива (дрова, уголь, нефть), причем накопление ее происходит в результате *фотосинтеза.*

В зеленых растениях происходит процесс синтеза сахаров из CO_2 и воды:

$$6CO_2\,(г) + 6H_2O\,(ж) + 673\ ккал \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2\,(г) \qquad (20)$$

Мы не можем точно сказать, как используется эта энергия в растениях. Мы знаем, что для осуществления этой реакции необходимо особое вещество, называемое хлорофиллом, которое придает зеленую окраску растениям. В уравнении (20) хлорофилл участвует не как реагирующее вещество, а как катализатор.

Мы знаем также, что процесс связывания CO_2 в сложные молекулы (что в конечном счете приводит к синтезу сахара) весьма сходен с процессом, обратным процессу разложения сахара. Однако эти реакции очень сложны и здесь не рассматриваются.

УПРАЖНЕНИЕ 24-8

Ежеминутно каждый квадратный сантиметр земной поверхности получает примерно 0,5 *кал* солнечной энергии. Сколько времени потребуется, чтобы в десяти листьях образовалось 1,8 *г* глюкозы, если площадь каждого листа составляет 10 $см^2$, а солнечная энергия используется только на 10%?

УПРАЖНЕНИЕ 24-9

Молекулы CO_2 составляют обычно примерно 0,03% всех молекул воздуха. Сколько литров воздуха (при нормальных условиях) необходимо для того, чтобы обеспечить количество CO_2, достаточное для образования 1,8 *г* глюкозы по реакции (20)?

УПРАЖНЕНИЕ 24-10

Предположим, хлорофилл поглощает красное излучение с длиной волны 6700 Å.

а) Покажите, что частота этого излучения составляет $4{,}5 \cdot 10^{14}$ герц.

б) Какое количество энергии приобретает вещество при поглощении 1 моля фотонов? (См. раздел 15-1.1; $h = 9{,}5 \cdot 10^{-14}$ *ккал · сек/моль*).

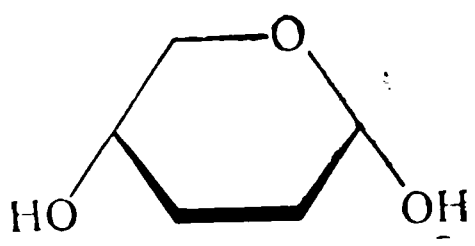
в) Сколько молей фотонов затрачивается для передачи веществу энергии, необходимой для образования 1 моля глюкозы по реакции (20), если вся энергия передается в виде красного излучения?

24-3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В БИОХИМИИ

Одним из наиболее выдающихся достижений биохимии за последние годы является установление того факта, что от структуры молекулы в значительной степени зависят ее свойства. Вы уже видели (глава 18), что химические свойства соединений с общей формулой C_2H_6O зависят от их строения. Например, диметиловый эфир $CH_3—O—CH_3$ по свойствам сильно отличается от изомерного спирта CH_3CH_2OH. Вы знаете также, как взаимодействие между молекулами влияет на свойства воды (разделы 17-2.5 и 17-2.6). В результате этого взаимодействия молекулы воды занимают наиболее выгодные положения вокруг иона H^+ (рис. 17-13). Структура биохимических соединений определяется как ковалентным строением молекул, так и наличием водородных связей между ними. Рассмотрим некоторые примеры.

24-3.1. Структура крахмала и целлюлозы

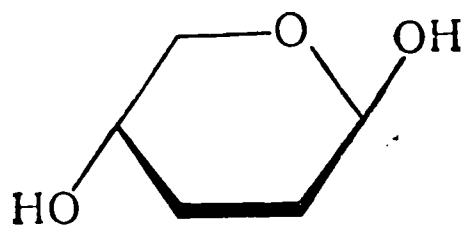
Влияние структуры молекул на их свойства можно показать на примере крахмала и целлюлозы. Оба эти соединения состоят из одного и того же мономера, так как в результате гидролиза в каждом случае образуется только глюкоза. Однако глюкозные кольца различаются расположением ОН-групп, что сказывается на свойствах полимеров. Запишем циклическую структуру (2) несколько упрощенно:



(21а)

α - Форма

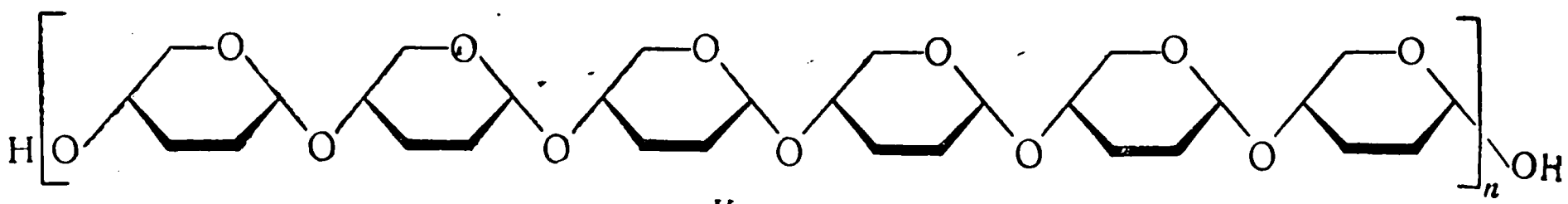
Существует и другой изомер, который отличается от соединения (21а) положением ОН-группы:



(21б)

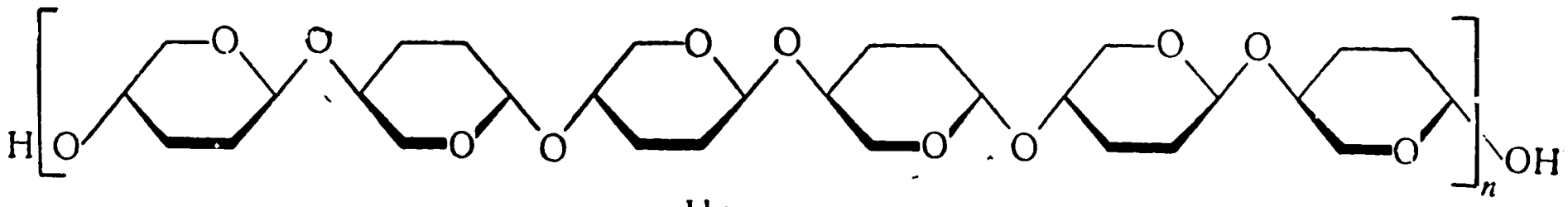
β - Форма

Если мы составим цепи из структурных звеньев α-формы, сохранив угол между связями у атома О 105°, то получим полимер, называемый крахмалом:



Крахмал

С другой стороны, цепь, состоящая из β-формы глюкозы, представляет собой полимер, называемый целлюлозой:



Целлюлоза

Различная геометрия звеньев, образующих молекулы крахмала и целлюлозы, обусловливает различие их химических свойств

24-3.2. Белки

В разделе 18-6.3 было рассмотрено строение белков (протеинов). Эти соединения представляют собой полимеры аминокислот, связанных амидными группами. Однако по формуле, приведенной в разделе 18-6.3 (стр. 519) нельзя узнать все, что известно о строении белков. Эта формула не показывает пространственного расположения атомов в молекуле.

С помощью рентгеноструктурного анализа (раздел 14-3.2) и кристаллохимических представлений удалось показать, что в нативных (природных) белках цепи находятся в скрученном состоянии. Эта модель хорошо согласуется со свойствами белков и поэтому получила общее признание. Пространственное строение цепи белка изображено на рис. 24-2. Модель «прямой» молекулы белка замечательна своей периодичностью. Упорядоченность строения не может быть достигнута без участия какого-либо энергетического фактора и в данном случае в значительной мере обусловлена водородной связью. На рис. 24-2 водо́родные связи изображены пунктиром. При разрыве водородных связей в результате нагревания или при действии спирта упорядоченность нарушается и скрученная цепь теряет свою форму. Часто эти нарушения невозможно скомпенсировать, и цепь претерпевает необратимую деформацию. Например, при варке яйца необратимо разрушается белок яйца, причем молекулы белка теряют скрученную форму. Уже из глубоких различий между физическим состоянием и химическими свойствами сырого и сваренного яиц видно огромное значение строения молекул в биохимии

24-3.3. Ферменты

Все биохимические реакции, с которыми мы познакомились, протекают при обычных температурах и давлениях. Многие биохимические реакции (особенно в организме человека) происходят при 37° С с достаточной скоростью, обеспечивающей жизнь, развитие и воспроизводство. Большинство подобных реакций вне организма не происходит с заметной ско-

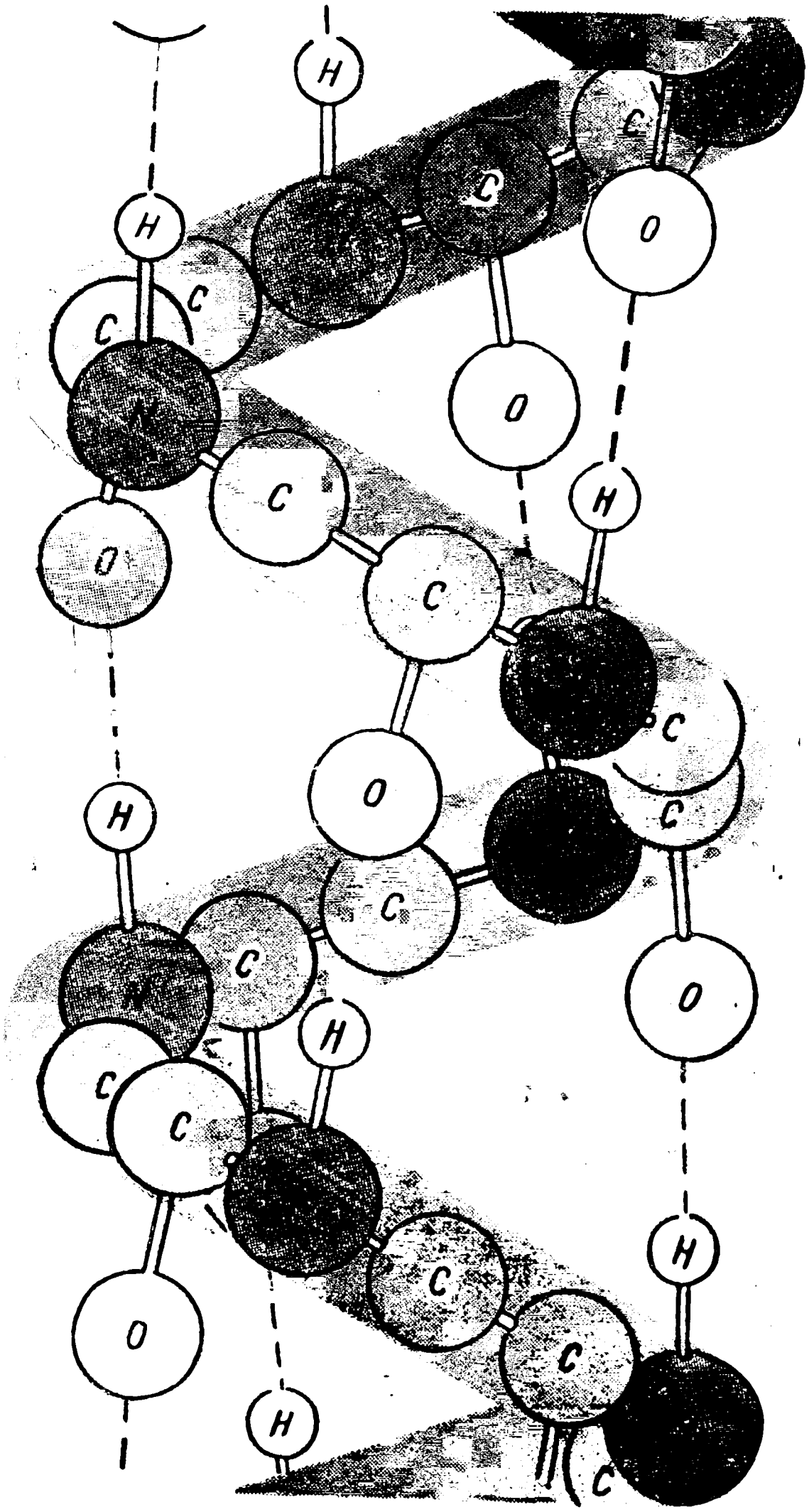
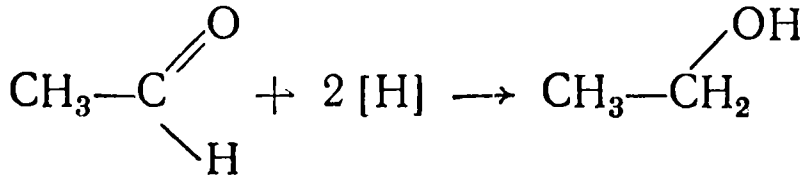


Рис. 24-2. Скрученная, или спиралевидная, форма молекулы белка.

ростью при этой температуре. Глюкоза, пировиноградная кислота, уксусная кислота и другие соединения очень устойчивы и могут находиться в контакте с кислородом без каких-либо изменений, несмотря на то что при их окислении до воды и CO_2 выделяются значительные количества энергии.

В живом организме эти реакции происходят под действием особых катализаторов — *ферментов.* Почти все реакции, в результате которых в живых клетках происходит превращение сложной молекулы в более простые, являются каталитическими и катализируются совершенно определенными ферментами. Например, процесс восстановления ацетальдегида в клетках дрожжей можно представить следующим образом:



$$CH_3—C(=O)—H + 2[H] \longrightarrow CH_3—CH_2—OH \qquad (23)$$

Эта реакция происходит под действием особого фермента, называемого спиртовой гидрогеназой. Легко заметить, что *гидрирование* ацетальдегида — это процесс, обратный *дегидрированию* этилового спирта. Разумеется, этот фермент катализирует реакцию в обоих направлениях (см. раздел 9-1.4). Фермент не влияет на состояние равновесия, но, как и все катализаторы, оказывает значительное влияние на скорость достижения равновесия.

Ферменты представляют собой молекулы белков. Хотя все ферменты— белки, это не значит, что все белки — ферменты. Молекулы белковых ферментов отличаются своей величиной; их молекулярный вес часто доходит до 100 000. Молекулы соединений, на которые действуют ферменты, по сравнению с ними очень невелики (эти соединения называют **субстратом).** Можно представить такую картину реакции, когда небольшие молекулы субстрата располагаются на поверхности больших молекул белков в реакционноспособных местах. Продукты реакции уходят с поверхности фермента, а их место занимают новые молекулы субстрата. Реакцию можно представить следующим образом:

$$\text{Фермент} + \text{Субстрат} \longrightarrow [\text{Комплекс фермент-субстрат}] \qquad (24)$$

$$[\text{Комплекс фермент-субстрат}] \longrightarrow \text{Фермент} + \text{Продукты реакции} \qquad (25)$$

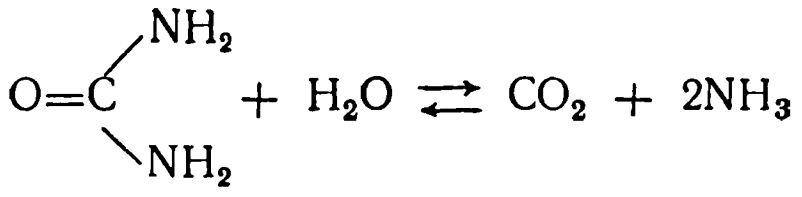
Из двух записей мы получаем схему

$$\text{Субстрат} \longrightarrow \text{Продукты реакции} \qquad (26)$$

Несмотря на большие размеры молекул ферментов, есть основание полагать, что реакция может происходить только в некоторых местах на поверхности молекулы — в так называемых активных центрах. Это предположение подтверждается многочисленными наблюдениями. Так, достаточно ввести в реакционную среду очень малые количества «ложного»

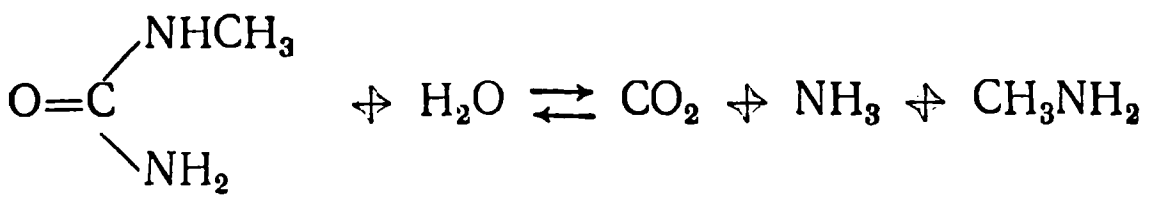
субстрата, чтобы реакция практически прекратилась. Молекулы «ложного» субстрата по строению достаточно близки к молекулам истинного субстрата, поэтому они могут занимать их места на активных центрах фермента, но все же достаточно отличаются от молекул истинного субстрата, чтобы не вступать в реакцию. Таким образом, активные центры блокируются ложным субстратом.

Специфичность ферментов. Большинством ферментов весьма специфично для данного субстрата. Например, фермент уреаза, катализирующий реакцию



Мочевина (27)

специфичен для мочевины. Если же мы попытаемся использовать уреазу, чтобы катализировать аналогичную реакцию с водой очень похожей на мочевину молекулы N-метилмочевины, то увидим, что уреаза не оказывает каталитического действия:



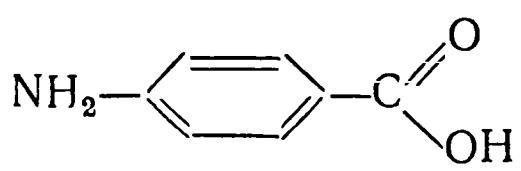
N-Метилмочевина (28)

Это еще раз подтверждает, что на поверхности молекул фермента существует определенное расположение атомов (принадлежащих молекулам аминокислот, из которых построена молекула белка), соответствующее расположению атомов в молекуле мочевины. Но уже для метилмочевины это соответствие нарушается.

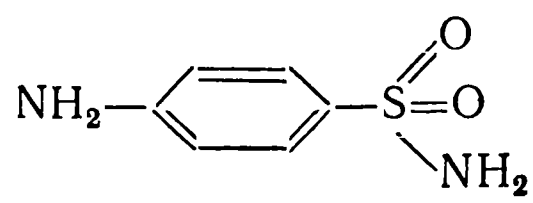
Специфичность не всегда носит настолько резко выраженный характер. Иногда фермент может взаимодействовать со всеми соединениями данного класса. Например, некоторые эстеразы (ферменты, катализирующие реакцию сложных эфиров с водой) взаимодействуют со значительным числом эфиров, обладающих сходным строением. Обычно в подобных случаях различные субстраты реагируют с разными скоростями.

Практическое использование ингибирования ферментов ложными субстратами. В настоящее время известно, что действие значительной части лекарств, которыми мы пользуемся, сводится к блокировке активных центров ферментов болезнетворных бактерий. Для развития некоторых бактерий, например стафилококков, необходима *пара*-аминобензойная кислота. Поскольку в организме человека содержится эта кислота, стафилококки могут в нем расти и развиваться. Излечение многих болезней, вызы-

ваемых этими бактериями, было первым огромным успехом химиотерапии*. Первое эффективное лекарство подобного рода — сульфаниламид (сульфидин):



n-Аминобензойная кислота



Сульфаниламид

(29)

По-видимому, фермент, использующий *пара*-аминобензойную кислоту в качестве субстрата, можно «ввести в заблуждение» с помощью сульфамидных препаратов. Эти соединения очень близки по размерам, конфигурации и многим химическим свойствам. Действие сульфамидных препаратов можно объяснить, если принять, что они образуют комплекс фермент-субстрат и занимают активные центры, обычно используемые истинным субстратом.

Обычно требуются значительные концентрации подобных лекарств, поскольку необходимо блокировать возможно большее число активных центров и, кроме того, истинный субстрат имеет большее сродство к ферменту. Поэтому, для того чтобы равновесие смещалось в сторону образования комплекса фермент-ложный субстрат, приходится пользоваться значительными количествами лекарств. Блокировка активных центров фермента препятствует росту и размножению болезнетворных бактерий и позволяет организму успешно бороться с заболеванием.

---

* Под химиотерапией мы понимаем излечение болезни с помощью синтетических лекарств. Большинство из них — органические соединения, часто очень простой структуры. Сульфамидные препараты являются представителями большого класса лекарственных органических соединений, полученных химиками.

ГЛАВА

25

Химия Земли, планет и звезд

Конечно, возможно существование таких видов жизни, которые по химическим процессам совершенно отличаются от жизни на Земле, например жизнь при низких температурах на каких-либо планетах, базирующаяся на реакциях в жидком аммиаке.

Дж. Б. С. Холдейн. 1960 г.

Начало широких исследований космического пространства ускорило развитие всех наук, в том числе и химии. Перед химиками стоят очень большие задачи — получение новых видов топлива, новых металлов и новых пластиков, которые удовлетворяли бы новым требованиям; предвидение химических свойств окружающей атмосферы, в которую попадут первые космонавты; обеспечение безопасности космонавтов в таких условиях, которые не могут существовать на нашей планете; изучение вопросов, касающихся происхождения Земли, солнечной системы и жизни.

В наши дни химики занимаются множеством «земных» проблем. Тайны нашей планеты отступают перед фантастическими успехами в покорении природы и подчинении ее интересам человека. Так, неожиданно возникла проблема загрязнения воздуха над городами, которая лет тридцать назад полностью отсутствовала. Потребление энергии растет так быстро, что некоторые ученые говорят о возможной нехватке природного топлива и настаивают на быстрейшем использовании ядерной энергии и более полном использовании солнечной энергии.

В настоящее время мы располагаем большими возможностями значительно полнее изучить нашу планету Земля. И недалеко то время, когда мы сможем начать исследования ближайших к нам планет, а затем и звезд.

25-1. ХИМИЯ НАШЕЙ ПЛАНЕТЫ ЗЕМЛЯ

Земля — источник всех веществ, которые мы повседневно используем в своей деятельности. Энергия доходит до нас извне — от Солнца и в меньшей степени от других звезд. Земля, в свою очередь, излучает энергию в космическое пространство. Если количество излучаемой энергии будет больше приобретаемой энергии, то Земля начнет охлаждаться, если же меньше, то Земля будет нагреваться. Часть солнечной энергии накапливается в виде химической энергии при образовании новых веществ, особенно органических соединений. В течение относительно коротких периодов времени (измеряемых геологическими эпохами) мы можем использовать энергию, накопленную в природных топливах, например каменном угле и нефти, или ядерную энергию. Существование Земли целиком зависит от Солнца — нашего основного источника энергии.

Все вещества, которые мы используем, происходят главным образом из Земли. На Землю, которая вращается в космическом пространстве вокруг Солнца, попадают вещества метеоритов и космическая пыль, но их количества незначительны по сравнению с количествами веществ, которые содержатся в Земле*. Мы рассмотрим вещества Земли и то, как использует их человек.

25-1.1. Составные части Земли

Обсуждение химии Земли удобно разделить на три части, каждая из которых соответствует одной из фаз — твердой, жидкой или газообразной.

***Литосфера** — это твердая часть Земли.* Этот термин охватывает также и центральное ядро, хотя окончательно еще не выяснено, какое оно — твердое или жидкое. Литосфера представляет собой «шар» из твердого вещества радиусом около 6400 *км*. Мы имеем прямой доступ только к очень небольшой части этого огромного шара. Самые глубокие шахты имеют глубину только 3—5 *км*; глубина нефтяных скважин достигает 5—8 *км*. Относительно тонкая оболочка, которую мы можем непосредственно изучить, называется *земной корой*. На основании сейсмических исследований толщину земной коры считают равной приблизительно 32 *км*. Остальную часть мы называем *внутренней литосферой*, которая включает также и центральную часть, называемую ядром.

Около 80% земной поверхности покрыто водным раствором. *Этот жидкий слой — океаны — называется* ***гидросферой***. Средняя глубина гид-

---

* Установлено, что на Землю ежедневно попадает около 5 тонн веществ из космического пространства. Но количества этих веществ, накопившегося в течение миллиарда лет, хватит лишь для того, чтобы покрыть Землю слоем толщиной всего в несколько миллиметров.

росферы равна примерно 5 *км*, но «глубины» или «бездны» океанов превышают эту среднюю величину более чем в 2 раза.

Землю окружает третья фаза, газообразная. *Смесь газов, находящаяся вокруг Земли, называется* ***атмосферой***. Более 98% этого газа (воздуха) находится на расстоянии меньше 64 *км* от поверхности Земли.

25-1.2. Состав и свойства атмосферы

Состав земной атмосферы неодинаков в разные дни и, кроме того, изменяется в зависимости от высоты и места на земном шаре. Больше всего в атмосфере изменяется содержание паров воды. Вода постоянно испаряется с поверхности гидросферы, из почвы, листьев, при сушке белья и т. д. Через какие-то промежутки времени отдельные зоны атмосферы охлаждаются до точки росы или точки замерзания, и тогда избыток паров воды осаждается в виде дождя или снега.

Поскольку концентрация паров воды в атмосфере весьма различна, геохимики обычно сообщают состав «сухого воздуха», т. е. воздуха, из которого пары воды полностью удалены. Состав образца сухого воздуха приведен в табл. 25-I. Обратите внимание на низкую концентрацию водорода и гелия в воздухе. Земля — относительно небольшая планета во Вселенной и, следовательно, довольно слабо притягивает окружающие ее газы. Поэтому большая часть водорода и гелия, первоначально связан-

Таблица 25-I

Состав образца сухого воздуха[a]

Вещество		Содержание вещества, мол. %
название	формула	
Азот	N_2	78,09
Кислород	O_2	20,95
Аргон	Ar	0,93
Двуокись кислорода	CO_2	0,03
Неон	Ne	0,0018
Гелий	He	0,00052
Криптон	Kr	0,0001
Водород	H_2	0,00005
Ксенон	Xe	0,000008

[a] В воздухе присутствуют также следы различных соединений (меньше 0,0002% молекул).

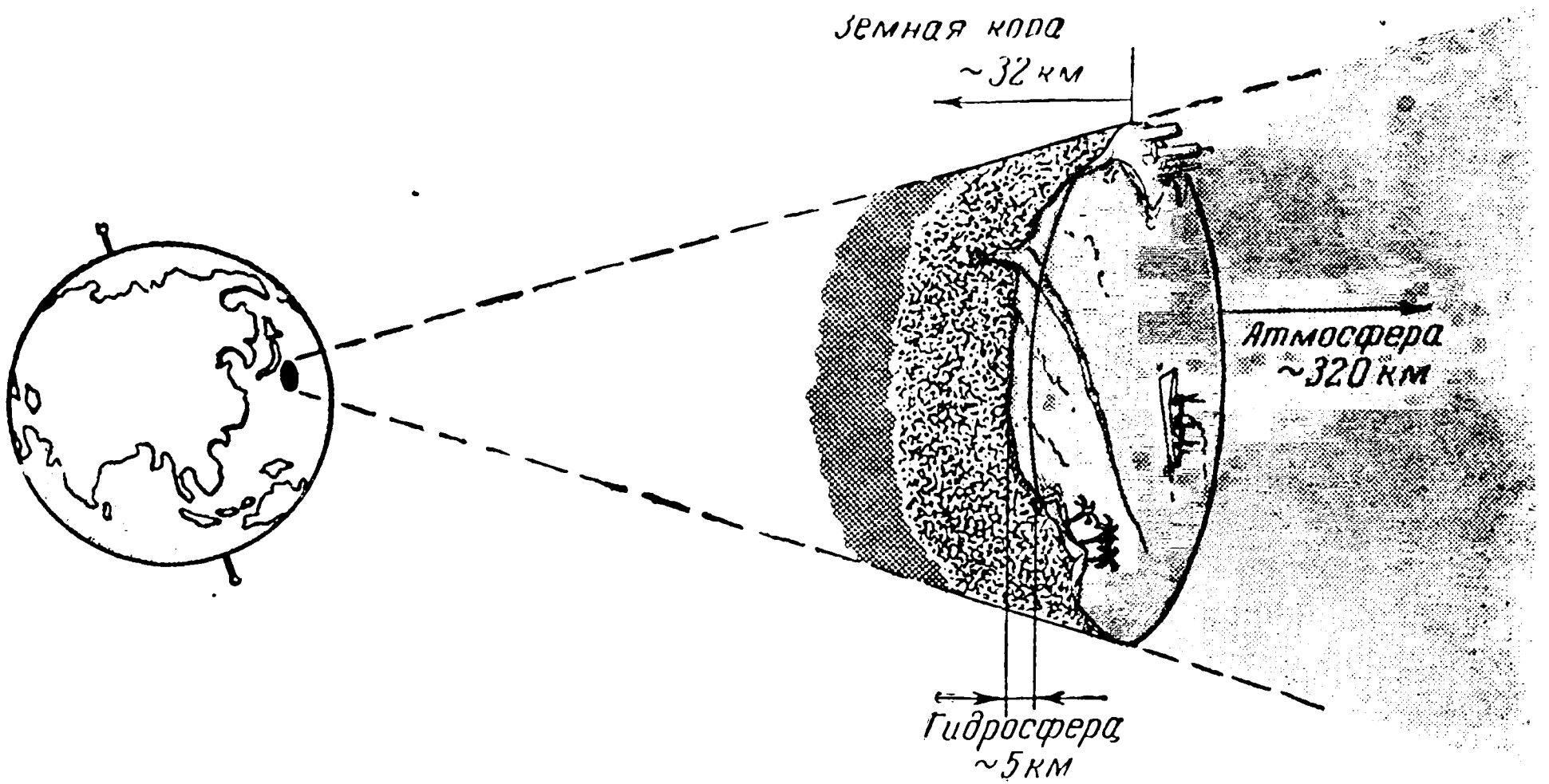


Рис. 25-1. Строение Земли.

ных с веществом Земли, довольно легко удаляется от нее. Следует отметить также, что содержание азота в воздухе выше, чем содержание кислорода, хотя в гидросфере и литосфере кислорода гораздо больше. Большинство составных частей атмосферы (за исключением воды и двуокиси углерода) представляют собой элементы.

Используя газовые законы, можно вычислить относительные концентрации компонентов сухого воздуха. Предположим, что в какой-то день атмосферное давление равно 750 *мм рт. ст.* и что после высушивания образца такого воздуха давление становится равным 738 *мм рт. ст.* В этом случае парциальное давление паров воды равно 750 *мм рт. ст.* — —738 *мм рт. ст.* = 12 *мм рт. ст.* Парциальное давление изменяется прямо пропорционально числу молекул, поэтому мы находим, что доля молекул воды в этом образце воздуха равна 12 *мм рт. ст.*/750 *мм рт. ст.* = = 0,016. В этом довольно влажном воздухе 1,6% всех молекул составляют молекулы воды.

На более тяжелые молекулы действует большая сила притяжения, чем на легкие молекулы. Следовательно, наблюдается тенденция к седиментации, т. е. осаждению, молекул с высоким молекулярным весом по отношению к молекулам газа с низким молекулярным весом. Такая тенденция противоположна склонности к максимальной неупорядоченности, вследствие которой атмосферные газы хорошо перемешиваются. В результате наблюдается незначительное изменение состава воздуха с высотой. Сухой воздух на уровне моря содержит около 78% молекул азота и 21% молекул кислорода, но на высоте 20 *км* образец сухого воздуха содержит 80% молекул азота и только 19% молекул кислорода

Помимо влияния сил притяжения, состав воздуха изменяется из-за химических реакций, инициируемых светом. Эти реакции вызываются по-

глощением ультрафиолетового излучения в верхних слоях атмосферы. Например, кислород, поглощая ультрафиолетовое излучение, приобретает энергию, превышающую энергию связи. При этом происходит разрыв связи и образуются два атома кислорода:

$$O_2\,(г) + h\nu \longrightarrow 2O\,(г) \qquad (1)$$

Образующиеся атомы кислорода очень реакционноспособны. Эти атомы могут присоединяться к другой молекуле кислорода O_2, образуя молекулу озона O_3:

$$O\,(г) + O_2\,(г) \longrightarrow O_3\,(г) \qquad (2)$$

Озон — очень реакционноспособная форма кислорода, хотя и не в такой степени, как атомы кислорода. В атмосфере он образуется только на больших высотах, так как ультрафиолетовое излучение той частоты, которая необходима для реакции (1), настолько полно поглощается в верхних слоях, что до нижних слоев не доходит. Исследования показали, что концентрация озона на уровне моря незначительна и что она достигает максимума на высоте 24 *км*.

Эти небольшие количества озона, находящегося на высоте 24 *км* над поверхностью Земли, поглощают ультрафиолетовое излучение почти всех частот, которое не поглощается кислородом O_2. Таким образом, O_2 и O_3 делают атмосферу непрозрачной для большей части ультрафиолетовой области спектра. Вполне вероятно, что химия жизни на нашей планете развивалась бы совершенно иначе, если бы это ультрафиолетовое излучение достигало поверхности Земли. Если бы атмосфера была «прозрачной», для фотосинтеза были бы доступны фотоны гораздо более высокой энергии.

УПРАЖНЕНИЕ 25-1

Предположим, что реакция фотосинтеза (20) (глава 24, стр. 637) происходит под действием излучения с длиной волны 2400 Å (это излучение поглощается в основном озоном). Сколько молей таких фотонов потребуется для того, чтобы обеспечить 673 *ккал* энергии, необходимой для получения 1 моля глюкозы? (Напомним, что $E = h\nu$ и $h = -9{,}5 \cdot 10^{-14}$ *ккал · сек/моль*.) Сравните ваш ответ со значением, полученным в упражнении 24-10.

Для волн, соответствующих противоположному, инфракрасному концу спектра, атмосфера также по существу непрозрачна. Это объясняется главным образом поглощением инфракрасного излучения парами воды и газообразной двуокисью углерода. Таким образом, мы видим, что воздух, который обычно считают прозрачным, фильтрует солнечные лучи, попадающие на Землю. Фотоны очень высокой энергии (в ультрафиолетовой области) и очень низкой энергии (в инфракрасной области) задерживаются, а фотоны средней энергии (промежуточная область спектра) пропускаются.

УПРАЖНЕНИЕ 25-2

Какого размера должны были бы быть глаза у человека, если бы они были чувствительны к ультрафиолетовой области спектра? Подумайте о важности того факта, что и глаза человека, и процесс фотосинтеза зависят от излучения, лежащего в так называемой видимой области спектра.

25-1.3. Строение гидросферы

Вода, которая соприкасается с воздухом, растворяет часть воздуха. Кислород растворяется в воде вдвое лучше, чем азот, но, поскольку азота в воздухе в 4 раза больше, чем кислорода, количество растворенного азота в воде превышает количество растворенного кислорода. Элементарный кислород, растворенный в воде, используется живущими в воде организмами для процессов окисления. Концентрация растворенной двуокиси углерода низкая, так как содержание ее в воздухе невелико. Но то количество двуокиси углерода, которое растворено в воде, необходимо для фотосинтеза, происходящего в морских растениях. Растворенная двуокись углерода придает воде приятный вкус. Кипяченая вода теряет почти все количество растворенного в ней газа, поэтому она безвкусна.

Океанская вода также содержит растворенные молекулы газов из воздуха. Эти газы можно удалить кипячением, но другие растворенные вещества при этом остаются. Если перегнать 1 *кг* океанской воды, то при этом будет собрано в среднем 967 *г* воды, а в перегонной колбе останется 33 *г* твердого вещества (в основном солей). Таким образом, мы можем сказать, что 3,3 вес. % океанской воды составляют растворенные соли. В океанской воде обнаружено более 40 элементов, но половина из них присутствует в очень малой концентрации — меньше 1 *г* на 1 млн. *кг* воды.

В табл. 25-11 приведены концентрации (число молей на 1 *кг* океанской воды) воды и ионов, присутствующих в наибольших количествах.

Из таблицы становится ясным, что в океанской воде ионов Na^+ меньше, чем ионов Cl^-; в ней присутствуют и другие положительные ионы — Mg^{2+}, Ca^{2+} и K^+. В океанской воде имеются также и отрицательно заряженные ионы — сульфат-ионы SO_4^{2-} и бром-ионы Br^-. Следовательно, океанская вода — это не просто раствор хлористого натрия. Кроме того, ионов K^+ в океанской воде гораздо меньше, чем ионов Na^+ ($Na^+/K^+ \approx 46$), хотя в земной коре ионов K^+ содержится довольно много ($Na^+/K^+ \approx 2$).

25-1.4. Строение и свойства литосферы

Внешние слои литосферы доступны для непосредственного исследования, поэтому наши знания об этой части земной коры достаточно обширны. О внутренних слоях литосферы нам почти ничего неизвестно, хотя на их долю приходится почти 99,5% всей массы Земли.

Таблица 25-II

Средний состав океанской воды[a]

Элемент		Основной компонент	Содержание *моль/кг*
название	символ		
Водород, Кислород	H, O	H^2O	53,7
Хлор	Cl	Cl^- (водн)	0,535
Натрий	Na	Na^+ (водн)	0,460
Магний	Mg	Mg^{2+} (водн)	0,052
Сера	S	SO_4^{2-} (водн)	0,028
Кальций	Ca	Ca^{2+} (водн)	0,010
Калий	K	K^+ (водн)	0,010
Бром	Br	Br^- (водн)	0,008

[a] Содержание растворенных газов не учитывается.

Внутренние слои литосферы. Внутренние слои литосферы можно изучать только с помощью сейсмических исследований. Ударные волны, вызванные землетрясением, распространяются в толще Земли со скоростью, зависящей от упругих свойств и плотности пород, которые встречаются на их пути. Зная это, сейсмологи могут определить наличие в литосфере зон с различными свойствами. Внешний слой, или *мантия* Земли, простирается на глубину больше 3000 *км* и, как принято обычно считать, находится в твердом состоянии. Плотность этого твердого вещества составляет около 3 $г/см^3$ вблизи поверхности и увеличивается примерно до 5 $г/см^3$ в нижних слоях мантии. Это увеличение плотности обусловлено ростом давления в глубине Земли. Давление на глубине больше 3000 *км* составляет около 1 млн. *атм*, т. е. в 2—3 раза превышает максимальные давления, достигаемые в статических лабораторных опытах.

Внутренняя часть литосферы называется ядром. Давления в ней должны быть еще более высокими, а плотность вещества вблизи центра Земли может достигать 18 $г/см^3$. Возможно, земное ядро частично находится в жидком состоянии, но это еще не доказано.

Мантия Земли состоит, по-видимому, из различных силикатов. Плотность, сжимаемость и твердость образующего мантию вещества, полученные в результате сейсмических исследований, совпадают с соответствующими значениями для силикатов. Долгое время считалось, что ядро Земли состоит преимущественно из железа, что подтверждалось составом метеоритов. Метеориты — это твердые тела, падающие на землю через атмосферу из космоса. Вполне возможно, что они являются обломками планет, на-

поминающих Землю. Поэтому по составу метеоритов можно будет определить природу внутренних слоев литосферы. Согласно современным гипотезам, ядро Земли состоит не из железа, а из горных пород большой плотности, однако это еще не доказано окончательно.

Предполагается, что температура вблизи центра Земли порядка нескольких тысяч градусов. При этой температуре на земной поверхности все горные породы расплавились бы, но, поскольку давление во внутренних слоях Земли очень велико, весьма вероятно, что ядро Земли находится в твердом состоянии.

Вряд ли стоит говорить о том, что наши знания о химических процессах, происходящих во внутренних слоях Земли, весьма ограниченны.

Земная кора. Наиболее распространенные в земной коре элементы — кислород и кремний. Табл. 25-III показывает, что на долю кислорода приходится почти 60%, а на долю кремния — 20% всех атомов,

Таблица 25-III

Распространенность элементов в земной коре[a]

Место	Элемент	Порядковый номер	Число атомов на 10 000 атомов
1	Кислород	8	6050
2	Кремний	14	2045
3	Алюминий	13	625
4	Водород	1	270
5	Натрий	11	258
6	Кальций	20	189
7	Железо	26	187
8	Магний	12	179
9	Калий	19	138
10	Титан	22	27
11	Фосфор	15	8,6
12	Углерод	6	5,5
13	Марганец	25	3,8
14	Сера	16	3,4
15	Фтор	9	3,3
16	Хлор	17	2,8
17	Хром	24	1,5
18	Барий	56	0,75

[a] Данные взяты из расчетов И. Азимова [J. Chem. Ed., 31, 70 (1954)], выполненных на основании данных Б. Гутенберга (ред.) («Internal Constitution of the Earth», 2nd ed., Dover Publications, N. Y., 1951, p. 87).

входящих в состав земной коры. В океанской воде третье место по распространенности (перед алюминием) занимает водород (напомним, в молекуле воды на один атом кислорода приходятся два атома водорода). По содержанию элементов в ядре Земли на втором месте находится железо, на третьем — кремний, а на четвертом — магний. Мы видим, что в различных частях Земли существует свой порядок расположения элементов по распространенности. Однако во всех этих перечнях элементов *наиболее распространенными оказываются элементы с низкими порядковыми номерами — 26 и ниже.* На долю всех остальных элементов (после железа) приходится меньше 0,2 вес. % земной коры.

25-1.5. Доступность элементов

В повседневной жизни нас чаще интересует доступность элементов, а не их распространенность в земной коре. Воздух постоянно окружает нас повсюду и одинаково доступен для всех. Снабжение водой имеет бóльшие ограничения. В одних районах Земли вода имеется в избытке, другие районы страдают от ее недостатка. Даже в районах с обильными осадками расход воды может возрасти настолько, что ее запасы будут постепенно истощаться. По мере роста населения земного шара потребление воды все больше увеличивается, и природные ресурсы воды нужно расходовать умело.

Запасы многих металлов, известных еще с древних времен,— меди, серебра, золота, олова и свинца — довольно ограниченны. Раньше люди добывали медь, серебро и золото в самородном состоянии. Эти три металла можно путем несложных химических операций извлекать также из их руд. С другой стороны, алюминий и титан, хотя они и являются распространенными элементами, значительно труднее получить из их руд. Фтор распространен в природе больше, чем хлор, но хлор и его соединения гораздо более обычны — их легче получать и использовать. Однако по мере истощения наиболее богатых источников элементов, широко используемых в настоящее время, все большее внимание будут привлекать те элементы, которые пока не находят широкого применения.

В геологические эпохи в результате процессов плавления, кристаллизации, растворения и осаждения различные элементы были сконцентрированы в отдельных месторождениях, где из них образовались устойчивые соединения. Эти соединения называются минералами. Многие минералы по составу соответствуют соединениям, полученным в лабораториях, но большинство из них не отличается особой чистотой. Так, большие залежи поваренной соли (хлористого натрия) образовались в тех случаях на месте бывших морей, когда отложения солей были защищены от размывающего действия воды. Мировой океан является неисчерпаемым источником хлористого натрия. Залежи калиевых солей образовались совсем другим путем. Многие металлы встречаются в природе в виде сульфидов (PbS, MoS_2, ZnS),

другие металлы — в виде окислов (Fe_2O_3, MnO_2). Известны крупные месторождения карбонатов ($ZnCO_3$, $CaCO_3$) и сульфатов ($BaSO_4$) некоторых металлов. *Минералы, которые присутствуют в таких высоких концентрациях, что можно вести их промышленную разработку, называют* ***рудами.***

25-1.6. Воздух как источник элементов

Воздух для нас настолько доступен, что мы даже не считаем кислород одним из важнейших химикалий. Например, мы используем природный газ (главным образом метан) в качестве топлива, сжигая его на воздухе. Если бы метан присутствовал в воздухе в большом количестве, а кислород встречался бы так редко, что его приходилось бы специально добывать, то кислород, в свою очередь, считался бы «топливом». В обоих случаях количество выделяющегося тепла определяется уравнением

$$CH_4\,(г) + 2O_2\,(г) \longrightarrow CO_2\,(г) + 2H_2O\,(г) + 213\ ккал \qquad (3)$$

Несмотря на общедоступность неограниченных количеств кислорода воздуха, огромные количества чистого кислорода получают для промышленных и медицинских целей. Ежегодно получают миллиарды кубометров кислорода, отделяя его фракционной перегонкой от азота.

Руды, в состав которых входит азот, встречаются сравнительно редко. Наиболее распространенный минерал — нитрат натрия $NaNO_3$, крупные залежи которого находятся в Чили. В настоящее время азотсодержащие соединения мы получаем, используя для этого азот воздуха. Таким образом, воздух — самый богатый источник кислорода и азота — двух элементов, имеющих исключительно большое значение.

УПРАЖНЕНИЕ 25-3

Объясните, почему кусок древесины устойчив на воздухе при комнатной температуре, но при повышении температуры он сгорает с выделением тепла.

25-1.7. Возраст Земли

Вопрос о возрасте Земли является весьма важным и интересным. Разумеется, нельзя быть уверенным, что на этот вопрос можно дать точный ответ. Однако мы увидим, что с помощью различных остроумных методов можно сравнительно точно определить возраст земной коры.

Наиболее удобные и точные методы определения возраста существующего долгое время объекта связаны с измерением его естественной радиоактивности. Распад радиоактивных элементов в природе можно сравнить с часами, завод которых частично израсходован. По таким часам мы не можем определить их «возраст», но *можем установить, когда они были заведены.*

Рассмотрим, например, химический состав очень старого кристалла урановой смолки U_3O_8. Можно предположить, что этот кристалл образовался в то время, когда химические условия благоприятствовали его образованию. Так, он мог образоваться при охлаждении расплавленной горной породы. Разумеется, образовавшийся кристалл загрязнен примесями. Однако тщательный анализ показывает, что любой образец урановой смолки содержит небольшое количество свинца. Этот свинец появился в кристалле, который вначале был совершенно чистым, в результате радиоактивного распада урана.

Условия радиоактивного распада, в результате которого уран в конечном счете превращается в свинец, и скорость этого процесса хорошо изучены. В настоящее время известно, что первоначально происходит сравнительно медленное превращение U^{238} (распространенность этого природного изотопа урана составляет 99%) в торий:

$$_{92}U^{238} \longrightarrow {}_{90}Th^{234} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 4{,}6 \cdot 10^{9} \text{ лет} \qquad (4)$$

Образовавшиеся продукты распада — α-частица (ядро гелия) и изотоп тория. Изотоп тория неустойчив и быстро превращается в изотоп протактиния и затем в изотоп урана, испуская последовательно два электрона:

$$_{90}Th^{234} \longrightarrow {}_{91}Pa^{234} + {}_{-1}e^{0} \qquad \beta\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 24{,}1 \text{ суток} \qquad (5)$$

$$_{91}Pa^{234} \longrightarrow {}_{92}U^{234} + {}_{-1}e^{0} \qquad \beta\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 1{,}14 \text{ мин} \qquad (6)$$

Таким образом, мы вернулись к изотопу урана — U^{234}, но его период полураспада значительно меньше, чем у U^{238}:

$$_{92}U^{234} \longrightarrow {}_{90}Th^{230} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 2{,}7 \cdot 10^{5} \text{ лет} \qquad (7)$$

$$_{90}Th^{230} \longrightarrow {}_{88}Ra^{226} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 8{,}3 \cdot 10^{4} \text{ лет} \qquad (8)$$

$$_{88}Ra^{226} \longrightarrow {}_{86}Rn^{222} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 1{,}6 \cdot 10^{3} \text{ лет} \qquad (9)$$

$$_{86}Rn^{222} \longrightarrow {}_{84}Po^{218} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 3{,}8 \text{ суток} \qquad (10)$$

$$_{84}Po^{218} \longrightarrow {}_{82}Pb^{214} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 3{,}1 \text{ мин} \qquad (11)$$

Наконец, мы подошли к изотопу свинца, но Pb^{214} сам обладает радиоактивностью. Этот изотоп распадается последовательно с образованием β-частиц:

$$_{82}Pb^{214} \longrightarrow {}_{83}Bi^{214} + {}_{-1}e^{0} \qquad \beta\text{-Распад}$$
$$T_{1/2} = 27 \text{ мин} \qquad (12)$$

$$_{83}Bi^{214} \longrightarrow {}_{84}Po^{214} + {}_{-1}e^{0} \qquad \beta\text{-Распад},\ T_{1/2} = 20\ мин \tag{13}$$

В результате α-распада снова образуется радиоактивный изотоп свинца, который после двух последовательных актов β-распада превращается в изотоп полония:

$$_{84}Po^{214} \longrightarrow {}_{82}Pb^{210} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад},\ T_{1/2} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ сек \tag{14}$$

$$_{82}Pb^{210} \longrightarrow {}_{83}Bi^{210} + {}_{-1}e^{0} \qquad \beta\text{-Распад},\ T_{1/2} = 22\ года \tag{15}$$

$$_{83}Bi^{210} \longrightarrow {}_{84}Po^{210} + {}_{-1}e^{0} \qquad \beta\text{-Распад},\ T_{1/2} = 5\ суток \tag{16}$$

В результате α-распада Po^{210} образуется устойчивый изотоп свинца:

$$_{84}Po^{210} \longrightarrow {}_{82}Pb^{206} + {}_{2}He^{4} \qquad \alpha\text{-Распад},\ T_{1/2} = 140\ суток \tag{17}$$

$$_{82}Pb^{206} \longrightarrow \text{Нерадиоактивный} \qquad T_{1/2} = \infty \tag{18}$$

Количество Pb^{206}, присутствующего в уране, зависит от того, сколько времени прошло с момента образования кристалла U_3O_8.

Можно сравнительно легко проверить, что весь свинец, присутствующий в U_3O_8, образовался в результате последовательных актов радиоактивного распада [реакции (4)—(17)]. В свинцовых рудах, которые не содержат урана, присутствует несколько изотопов свинца:

Pb^{206} (около 26%), Pb^{204} (1,4%), Pb^{207} (21%) и Pb^{208} (52%)

Изотопы Pb^{207} и Pb^{208} могут образоваться в результате радиоактивного распада какого-либо другого изотопа урана или тория в последовательности, указанной для U^{238}. Из четырех устойчивых изотопов свинца только изотоп Pb^{204} не является продуктом радиоактивных превращений. Поэтому отношение количества этого изотопа к количеству изотопа Pb^{206} является мерой избыточного количества Pb^{206} по сравнению с его содержанием в природном свинце. Это количество Pb^{206} образуется только при распаде U^{238}. Если изотоп Pb^{204} не обнаружен, то изотоп Pb^{206} полностью образовался из U^{238}.

Таким образом, с помощью масс-спектрографического анализа урановых минералов можно определить их возраст. Хотя процесс образования Pb^{206} из U^{238} происходит в несколько стадий, скорость его определяется только самой медленной реакцией. *По содержанию Pb^{206} и периоду полураспада U^{238} установлено, что возраст минералов составляет примерно 5 миллиардов лет.* Несомненно, возраст Земли не может быть *меньше*, чем $5 \cdot 10^9$ лет. Это тот момент, когда были «заведены» урановые часы — но сами часы могут быть и гораздо «старше». Для выяснения этого вопроса нам придется обратиться к другим типам радиоактивного распада.

В природе существуют и другие радиоактивные элементы, по которым можно определить возраст минералов. Так, в состав природного калия входит радиоактивный изотоп K^{40}, который в результате β-распада переходит в устойчивый изотоп аргона Ar^{40}:

$$_{19}K^{40} + {}_{-1}e^{0} \longrightarrow {}_{18}Ar^{40} \qquad \text{Захват электрона}$$

$$T_{1/2} = 1{,}5 \cdot 10^{10} \text{ лет} \qquad (19)$$

Вычислив соотношение в кристалле изотопов Ar^{40}/K^{40}, можно определить возраст кристалла. Так неоднократно определяли возраст слюды. Эти измерения также дали величину порядка нескольких миллиардов лет. Путем измерения естественной радиоактивности рубидия удалось получить близкие значения.

Следовательно, совпадение данных о возрасте минералов, полученных методами, основанными на различных типах радиоактивных превращений, позволяет сделать вывод, что земная кора образовалась приблизительно 5 миллиардов лет назад.

25-2. ХИМИЯ ПЛАНЕТ

Наша солнечная система состоит из Солнца, планет и их спутников, астероидов (малых планет), комет и метеоритов. Планеты можно разделить на две категории — близкие по размерам к Земле — Меркурий, Венера, Земля и Марс — и планеты-гиганты — Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун. О наиболее удаленной планете солнечной системы Плутон известно еще очень мало.

Начиная изучение планет, обратим сначала внимание на быстрое расширение наших знаний о планетах, входящих в солнечную систему. Уже появилась возможность проанализировать образец породы с Луны. Расстояния до других планет таковы, что их можно достичь за несколько месяцев полета. Поэтому информация также будет быстро увеличиваться.

Сравним имеющиеся в настоящее время сведения о планетах с информацией, которой мы располагали лет десять назад. Вопрос о непосредственной доступности планет тогда практически еще не вставал Планеты можно было только наблюдать с помощью оптических приборов, но наблюдениям подобного рода всегда мешают атмосфера Земли и атмосфера наблюдаемой планеты. В настоящее время мы знаем о планетах достаточно много, чтобы утверждать, что их атмосферы отличаются от атмосферы Земли. Однако совсем не исключено, что многое из того, что считается правильным сегодня, завтра окажется ошибочным.

В табл. 25-IV приведены относительные массы, а также радиусы и плотности планет и Солнца. Эти данные о планетах наиболее достоверны, так как они вычислены на основании изучения их движения по орбитам вокруг Солнца.

Таблица 25-IV

Данные о солнечной системе

Планеты солнечной системы	Относительная масса	Радиус, *км*	Плотность *г/см³*
Солнце	$3{,}32 \cdot 10^5$	695 000	1,41
Меркурий	0,05	2 500	5,1
Венера	0,81	6 200	5,0
Земля	(1,00)	6 371	5,52
Марс	0,11	3 400	3,9
Юпитер	$3{,}18 \cdot 10^2$	71 000	1,33
Сатурн	95	57 000	0,71
Уран	14,6	25 800	1,27
Нептун	17,3	22 300	2,22
Плутон	0,03?	2 900	2?

25-2.1. Метеориты

Мы располагаем прямым доказательством, на основании которого можно сделать вывод о составе твердых тел, расположенных вне земной атмосферы. Иногда через атмосферу на землю падают твердые тела из космоса — метеориты. Поскольку атмосфера Земли оказывает значительное сопротивление их движению, они сильно разогреваются и начинают светиться. До земли долетают только самые крупные метеориты, остальные сгорают в атмосфере. Метеориты могут быть двух видов— каменные и металлические. Каменные метеориты по составу близки к земной коре, если считать, что они не могут принести с собой газы или жидкости. Исследования металлических метеоритов позволяют сделать предположения о составе центрального ядра Земли. Долгое время считалось, что эти метеориты являются обломками погибших планет, которые, возможно, напоминали Землю.

Независимо от того, правильно ли такое предположение, изучение метеоритов дает ценные сведения. Изотопный анализ метеоритов показывает, что метеориты состоят из тех же изотопов элементов, что и земная кора. Это можно объяснить тем, что метеориты и Земля произошли из одного и того же источника и что они разделились уже после того, как образовались входящие в их состав элементы.

25-2.2. Атмосфера планет

С помощью спектрального анализа, а также визуальных наблюдений во время затмений удалось создать приемлемую картину строения атмосферы планет. Хотя эта картина недостаточно полная, она все же может послужить исходным пунктом для первых исследований за пределами атмосферы. В табл. 25-V приведены некоторые данные о строении атмосферы планет — максимальные температуры их поверхности и химический состав. Разумеется, данные о составе атмосферы относятся к тем веществам, которые могут быть обнаружены. Однако нет сомнения в том, что в состав атмосферы планет входят и другие газообразные вещества.

Существует определенная связь между массой планеты и массой и составом ее атмосферы. Значительную атмосферу могут иметь лишь планеты большой массы. Атмосферы больших планет, по-видимому, богаты азотом, водородом и гелием, хотя это предположение пока не подтверждено. Как видно из табл. 25-V, температуры поверхности планет весьма различны. Более высокие температуры планет, расположенных к Солнцу ближе, чем Земля, способствуют потере их атмосферы.

Таблица 25-V

Атмосферы планет

Планета	Максимальная температура поверхности, °С	Газы, присутствующие в атмосфере планеты
Венера	430	CO_2
Меркурий	350	Нет
Земля	60	O_2, N_2, H_2O и т. д.
Марс	30	N_2, CO_2, H_2O
Юпитер	—138	CH_4, NH_3
Сатурн	—153	CH_4, NH_3
Уран	—184	CH_4
Нептун	—200	CH_4

УПРАЖНЕНИЕ 25-4

По-видимому, в состав атмосферы Юпитера входит азот, хотя он до сих пор не обнаружен. Как вы считаете, имеется ли в атмосфере Юпитера, состоящей главным образом из NH_3 и CH_4, кислород?

Атмосферы планет имеют довольно постоянный состав. Это тем более удивительно, что при действии ультрафиолетового солнечного излучения

молекулы метана, аммиака и двуокиси углерода легко разлагаются. По-видимому, эти молекулы образуются в результате других реакций.

Основной компонент атмосферы Венеры — двуокись углерода, причем ее концентрация намного выше, чем в земной атмосфере. Удивительно, что в атмосфере Венеры до сих пор не обнаружены молекулы окиси углерода CO, хотя они должны были бы образоваться в результате радиолиза молекул CO_2. Предполагается, что атмосфера Марса в основном состоит из азота (около 98%) и из небольшого количества двуокиси углерода.

Последние космические и спектроскопические исследования атмосферы Венеры лишний раз показали недостаточность наших знаний о различных планетах. Согласно первоначальным исследованиям, температура поверхности Венеры равна примерно 60° С. Новейшие исследования показали, что температура верхних слоев атмосферы Венеры составляет —40° С, а температура поверхности планеты — порядка 430° С.

По последним данным, атмосферное давление над поверхностью Венеры составляет $10 \pm 2{,}5$ *атм*. Такое давление испытывает водолаз при погружении на глубину 90 *м*. Подобные нагрузки близки к предельным нагрузкам для организма человека. На отдельных участках поверхности планеты температура нижних слоев атмосферы поднимается до 550° С (что близко к температуре размягчения обычного стекла), в то время как на других участках температура составляет «лишь» 350° С (что близко к температуре кипения ртути и температуре плавления свинца). Остается сравнить эти температурные условия с узким интервалом температур, подходящим для жизнедеятельности человека. Если вам довелось испытать, что такое температура 43° С или — 35° С, то вы легко поймете, что Венера не будет страдать от чрезмерного наплыва туристов с Земли.

Температура поверхности планет-гигантов очень низкая. Протяженность их атмосферы составляет тысячи километров. Например, атмосфера Юпитера состоит главным образом из метана с примесью небольшого количества аммиака. К такому выводу можно прийти, изучая спектр поглощения атмосферы планеты. Сильное поглощение в красной и инфракрасной областях спектра свидетельствует о наличии в атмосфере Юпитера газообразных аммиака и метана. Кроме того, можно предположить, что атмосфера Юпитера содержит водород и гелий, но их присутствие трудно обнаружить. Определение среднего молекулярного веса газов, составляющих атмосферу Юпитера, дает величину порядка 3. В атмосфере Юпитера можно выделить зоны с различным климатом по аналогии с полярными, экваториальными зонами и зонами умеренного климата Земли. Известно, что на поверхности Юпитера постоянно наблюдается так называемое Красное пятно. Это пятно имеет огромные размеры — длину примерно 50 000 *км* и ширину 20 000 *км*. Окраска, по-видимому, обусловлена отражением света от нижних слоев атмосферы. Различные теории, объясняющие происхождение пятна и его окраску, весьма противоречивы.

25-2.3. Литосфера планет

Хотя о строении Земли нам известно довольно мало, легко представить, что о строении планет мы знаем еще меньше. Имеющиеся сведения, полученные косвенным путем, часто противоречивы. Тем не менее на рис. 25-2 приведены два возможных варианта внутреннего строения планеты Юпитер. При рассмотрении этого рисунка невольно испытываешь чувство разочарования, что имеющиеся сведения о внутреннем строении планеты столь ограниченны и неконкретны.

25-2.4. Солнце

Температура поверхности Солнца составляет примерно 5500° С. При движении вглубь температура возрастает и, возможно, достигает миллиона градусов. При такой высокой температуре равновесие между склонностью к состоянию с минимальной энергией, благоприятствующей образованию молекул, и склонностью к максимальной неупорядоченности, благоприятствующей распаду молекул на атомы, практически смещается в сторону диссоциации молекул. Вследствие этого можно ожидать, что на Солнце существуют только простейшие молекулы.

Спектр Солнца, разумеется, изучен настолько хорошо, насколько это позволяет атмосфера Земли. Более подробные сведения удастся получить в том случае, когда станет возможным изучить Солнце с помощью спутников-обсерваторий. В настоящее время на Солнце обнаружен целый ряд двухатомных молекул по их спектрам. На рис. 25-3 приведены некоторые мо-

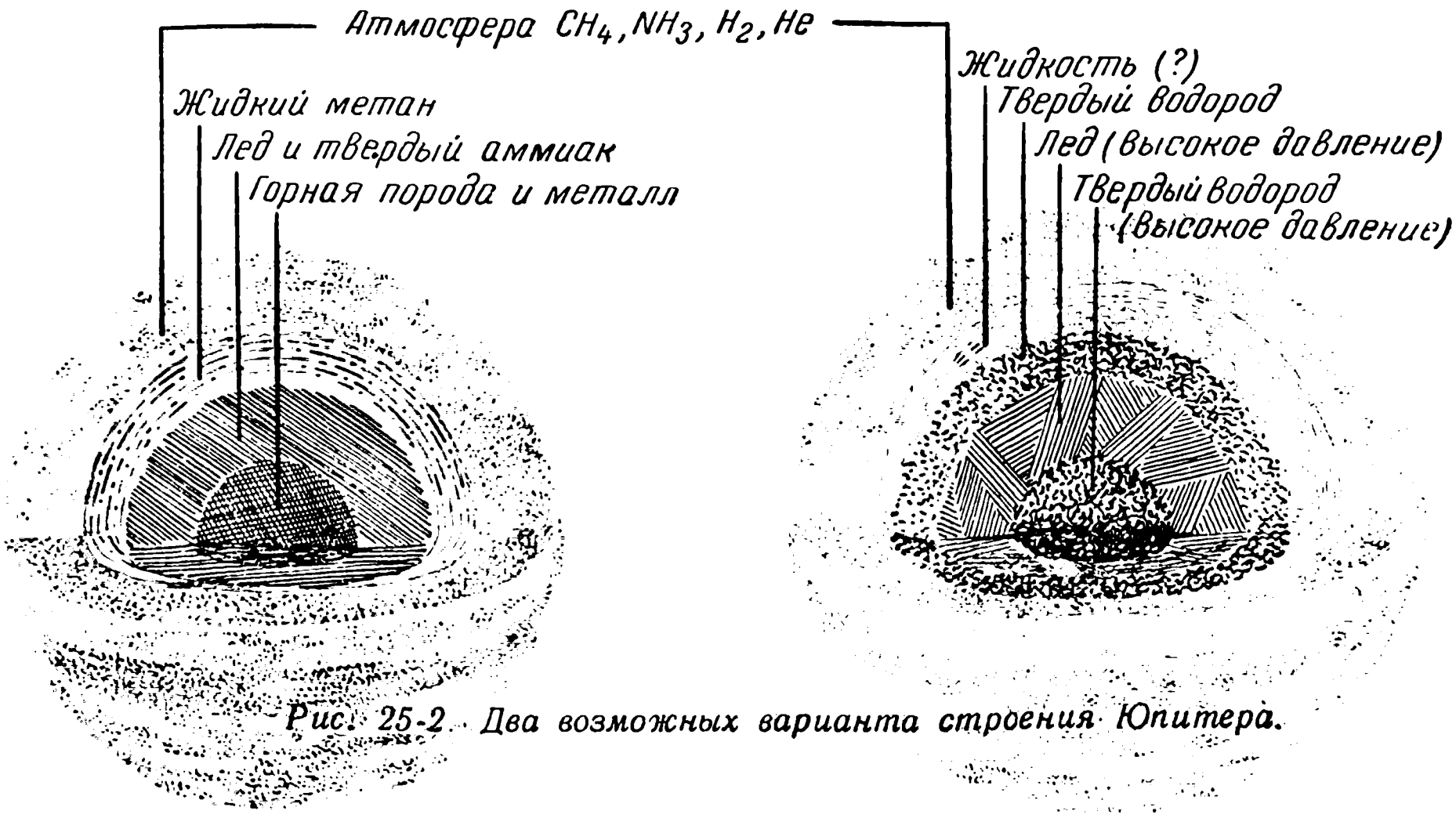


Рис. 25-2. Два возможных варианта строения Юпитера.

лекулы, присутствующие в атмосфере Солнца, и показано положение входящих в их состав элементов в периодической таблице.

Во внутренних областях Солнца тепловая энергия настолько велика, что происходит не только полный распад молекул, но и ионизация входящих в их состав атомов. Этим ионам соответствуют определенные линии в спектре испускания. На основании спектральных данных было доказано наличие таких ионов, как O^{5+}, Mn^{12+} и Fe^{13+}. До настоящего времени в атмосфере Солнца с помощью эмиссионной и абсорбционной спектроскопии обнаружено более 60 элементов.

25-3. ЗВЕЗДЫ

Наши знания о звездах и космическом пространстве полностью основаны на спектроскопических исследованиях. Сведения о других галактиках чрезвычайно неполны. Однако, используя имеющиеся спектральные данные, можно сделать разумные предположения об организации всей Вселенной.

Для доказательства этой возможности приведем тот факт, что элемент гелий был открыт на Солнце раньше, чем на Земле. Хотя на Земле содержание изотопа кислорода-18 составляет всего 0,2%, он тоже сначала был обнаружен на Солнце. Два других спектра, относящихся к CO^+ и C_3, были обнаружены при фотографировании комет. Познакомимся с тем, что нам известно о химии звезд.

25-3.1. Атмосфера звезд

Наше Солнце, безусловно, является звездой. Солнце — это относительно холодная звезда и поэтому содержит некоторое количество двухатомных молекул (см. рис. 25-3). Однако существует много звезд с еще более низкой температурой поверхности, которые содержат химические

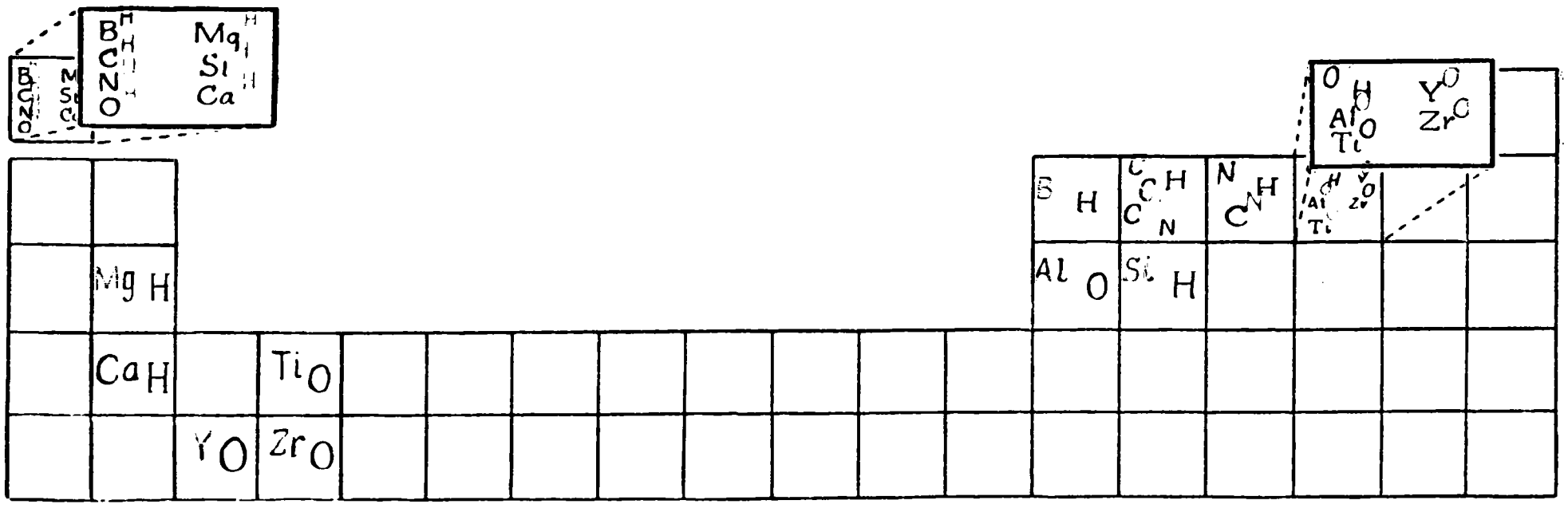


Рис. 25-3. Некоторые молекулы, обнаруженные в атмосфере Солнца, и входящие в их состав элементы.

вещества, существование которых объясняется температурами и обычными законами химического равновесия. Например, при уменьшении температуры звезды все более отчетливыми становятся спектральные линии, соответствующие CN и CH. При еще более низких температурах основными химическими веществами наряду с TiO становятся гидриды MgH, SiH, AlH и окислы ZrO, ScO, YO, CrO, AlO и BO.

Подробное изучение условий химического равновесия, при которых обнаруживаются эти вещества, позволяет установить существование других молекул, которые непосредственно не могут быть обнаружены. Химические свойства упомянутых молекул обеспечивают прочную основу для предсказания существования и даже концентрации таких важных молекул, как H_2, CO, O_2, N_2 и NO. Таким образом, слабый свет, по которому мы судим об отдаленности звезд, содержит богатую информацию, которую, однако, необходимо научиться расшифровывать.

25-3.2. Межзвездное пространство

Помимо звезд с испускаемым ими характерным светом, для астрономов большой интерес представляет межзвездное пространство. Свет от далеких звезд должен пройти фантастически огромные расстояния, прежде чем попасть в объективы наших телескопов. Поэтому поглощение этого света атомами и молекулами межзвездного пространства приобретает большое значение и вполне может быть обнаружено. Спектры поглощения указывают на то, что в этом пространстве присутствуют такие двухатомные молекулы, как CH, CN и CH^+ со средней концентрацией 1 молекула на 1000 *л*. Вероятно, эти молекулы собираются в «облака», где их концентрация достигает 1 молекулы на 100 *л*.

УПРАЖНЕНИЕ 25-5

Рассчитайте объем в литрах сферы радиусом 6400 *км* (радиус Земли). Сколько граммов кислорода потребуется для заполнения этого объема до концентрации 1 молекула на 1000 *л*?

Кроме перечисленных молекул, в межзвездном пространстве присутствуют также атомы Ca, Na, K , Fe и другие. Существует несколько спектров, которые не удалось идентифицировать, но они могут относиться к небольшим твердым частицам. Каким образом указанные молекулы и газы попали в эти почти не существующие «облака» и какие другие молекулы и атомы находятся в них — эти вопросы еще предстоит решить. Желание получить ответы на эти вопросы движет науку вперед.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Как горит свеча

На рис. А1-1 изображена горящая свеча. Свеча имеет цилиндрическую форму; ее диаметр равен 20 *мм*. Длина свечи, в начале опыта равная 200 *мм*, при горении медленно уменьшается приблизительно на 10 *мм* в час. Свеча сделана из полупрозрачного, белого вещества со слабым запахом и без вкуса. Вещество довольно мягкое, так что его можно размять пальцами. По центру свечи сверху вниз проходит фитиль, выступающий на 10 *мм*. Фитиль состоит из трех скрученных нитей.

Свеча зажигается от источника пламени, который подносится на несколько секунд к фитилю. После этого источник можно удалить, а пламя останется, поддерживаемое фитилем. Свеча горит бесшумно. В процессе горения вся свеча, за исключением верхней части, остается холодной на ощупь. На расстоянии приблизительно 10 *мм* от верхнего края свеча теплая (но не горячая) и размягченная, так что ей можно придать любую форму. При движении воздуха пламя свечи колеблется и становится коптящим. Если же движение воздуха отсутствует, то пламя имеет форму, изображенную на рис. А1-1, хотя некоторое колебание пламени наблюдается по-

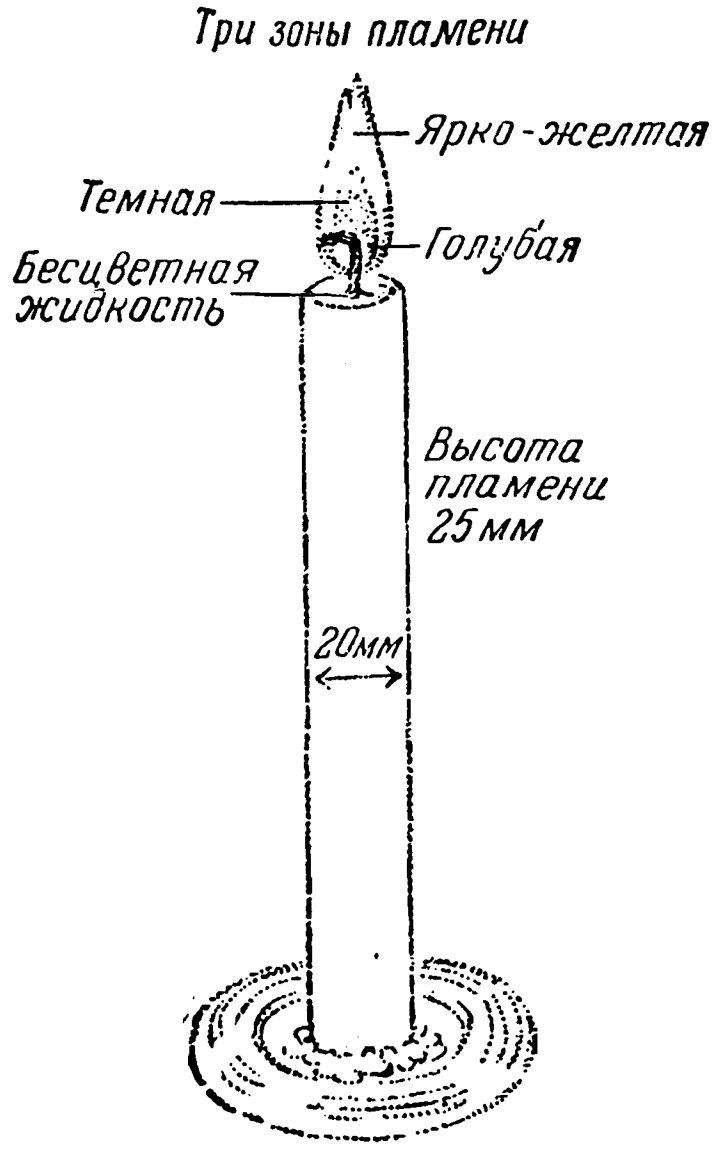


Рис А1-1 Горящая свеча.

стоянно. Пламя начинается на расстоянии приблизительно 3 *мм* от верха свечи; основание пламени имеет голубой цвет. Непосредственно вокруг фитиля (область шириной 6 *мм* и высотой 10 *мм*) находится темная зона пламени, имеющая конусообразную форму. Вокруг этой зоны расположена зона ярко-желтого цвета, но не ослепительного. Пламя имеет довольно четкие границы, за исключением нижнего края. Часть фитиля, выходящая из свечи, имеет белый цвет, но от начала пламени до конца фитиля цвет его темный, за исключением самого кончика, который окрашен в ярко-красный цвет. Фитиль закручивается на расстоянии 5 *мм* от конца. По мере того как свеча становится короче, укорачивается и фитиль. так что над свечой находится приблизительно одинаковая часть фитиля. Пламя излучает довольно большое количество тепла. В этом можно убедиться, если подержать палец в течение 10—20 *сек* сбоку от пламени (на расстоянии 5 *мм*) или же на расстоянии 80—100 *мм* над пламенем. Сверху на спокойно горящей свече собирается бесцветная жидкость. Если же на пламя свечи подуть, то та часть свечи, куда отклонилось пламя, плавится и жидкость стекает вниз. Когда пламя снова успокаивается, бесцветная жидкость остывает, становится полупрозрачной и постепенно затвердевает на внешней стороне свечи. В отсутствие сквозняка свеча может гореть очень долго без стекания жидкости. В этих условиях устойчивая лужица светлой жидкости остается в углублении на верхней части свечи. Жидкость медленно поднимается по фитилю, смачивая его до уровня пламени.

На некоторых вопросах, связанных с описанием горящей свечи, следует остановиться особо. Сравните ваше описание по каждой из следующих характеристик:

1. Описание чисто качественное. Упомянули ли вы о внешнем виде свечи, запахе, вкусе? Сопровождается ли горение свечи шумом?

2. В тех случаях, где возможно, описание должно быть количественным. Это значит, что можно ответить на вопрос «Сколько»? Упоминание о том, что пламя излучает желтый свет, становится более определенным, когда мы говорим, что свет яркий, но не ослепительный. Утверждение, что при горении свечи излучается тепло, предупреждает, что исследование надо вести осторожно. Несколько слов о том, «сколько выделяется тепла», говорят нам, как именно нужно проводить исследование.

3. Описание не определяет важности наблюдения. Так, упоминание о бесшумном горении свечи заслуживает такого же внимания, как и то, что свеча излучает тепло.

4. Описание не смешивает наблюдение с интерпретацией. Мы заметили, что сверху на горящей свече собирается бесцветная жидкость, но ничего не предполагаем о составе этой жидкости.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Относительная сила кислот

В водном растворе при комнатной температуре

Все ионы гидратированы

$$HA \rightleftarrows H^+ \text{ (водн)} + A^- \text{ (водн)} \quad K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Кислота	Сила кислоты	Реакция	K_{HA}
Хлорная кислота	Очень сильная	$HClO_4 \longrightarrow H^+ + ClO_4^-$	Очень высокая
Иодистоводородная кислота		$HI \longrightarrow H^+ + I^-$	То же
Бромистоводородная кислота		$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$	» »
Хлористоводородная (соляная) кислота		$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$	» »
Азотная кислота		$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-$	» »
Серная кислота		$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$	Высокая
Щавелевая кислота	Очень сильная	$HOOCCOOH \longrightarrow H^+ + HOOCCOO^-$	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$
Сернистая кислота ($SO_2 + H_2O$)		$H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$

Продолжение приложения 2

Кислота	Сила кислоты	Реакция	K_{HA}
Кислый сульфат-ион	Сильная	$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Фосфорная кислота		$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$
Ион железа (III)		$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows H^+ + Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$
Теллуристый водород		$H_2Te \rightleftarrows H^+ + HTe^-$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
Фтористоводородная (плавиковая) кислота	Слабая	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
Азотистая кислота		$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Селенистый водород		$H_2Se \rightleftarrows H^+ + HSe^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
Ион хрома(III)		$Cr(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows H^+ + Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Бензойная кислота		$C_6H_5COOH \rightleftarrows H^+ + C_6H_5COO^-$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$
Кислый оксалат-ион		$HOOCCOO^- \rightleftarrows H^+ + OOCCOO^{2-}$	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
Уксусная кислота	Слабая	$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Ион алюминия		$Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows H^+ + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Угольная кислота ($CO_2 + H_2O$)		$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
Сероводород		$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
Монофосфат-ион		$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$
Кислый сульфит-ион (бисульфит-ион)		$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Ион аммония	Слабая	$NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3$	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$
Кислый карбонат-ион		$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$
Кислый теллурид-ион		$HTe^- \rightleftarrows H^+ + Te^{2-}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$

Продолжение приложения 2

Кислота	Сила кислоты	Реакция	K_{HA}
Перекись водорода	Очень слабая	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$
Дифосфат-ион	↓	$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	$4{,}4 \cdot 10^{-13}$
Кислый сульфид-ион	↓	$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Вода	↓	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$[a]
Гидроксильный ион	↓	$OH^- \rightarrow H^+ + O^{2-}$	$< 10^{-36}$
Аммиак	Очень слабая	$NH_3 \rightarrow H^+ + NH_2^-$	Очень низкая

[a] $[H^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Нормальные окислительные потенциалы электродных реакций

Концентрация ионов в воде 1M при 25°С
Все ионы гидратированные

	Электродная реакция	Нормальный электродный потенциал E_0, в	
Очень сильные восстановители ↑ Увеличение восстановительной способности	$Li \longrightarrow e + Li^+$	3,00	Очень слабые окислители ↓ Увеличение окислительной способности
	$Rb \longrightarrow e + Rb^+$	2,92	
	$K \longrightarrow e + K^+$	2,92	
	$Cs \longrightarrow e + Cs^+$	2,92	
	$Ba \longrightarrow 2e + Ba^{2+}$	2,90	
	$Sr \longrightarrow 2e + Sr^{2+}$	2,89	
	$Ca \longrightarrow 2e + Ca^{2+}$	2,87	
	$Na \longrightarrow e + Na^+$	2,71	
	$Mg \longrightarrow 2e + Mg^{2+}$	2,37	
	$Al \longrightarrow 3e + Al^{3+}$	1,66	
	$Mn \longrightarrow 2e + Mn^{2+}$	1,18	
	$H_2(г) + 2OH^- \longrightarrow 2e + 2H_2O$	0,83	
	$Zn \longrightarrow 2e + Zn^{2+}$	0,76	
	$Cr \longrightarrow 3e + Cr^{3+}$	0,74	
	$H_2Te \longrightarrow 2e + Te + 2H^+$	0,72	
	$2Ag + S^{2-} \longrightarrow 2e + Ag_2S$	0,69	
	$Fe \longrightarrow 2e + Fe^{2+}$	0,44	
	$H_2(г) \longrightarrow 2e + 2H^+(10^{-7}M)$	0,414	
	$Cr^{2+} \longrightarrow e + Cr^{3+}$	0,41	
	$H_2Se \longrightarrow 2e + Se + 2H^+$	0,40	
	$Co \longrightarrow 2e + Co^{2+}$	0,28	
	$Ni \longrightarrow 2e + Ni^{2+}$	0,25	

Продолжение приложения 3

Электродная реакция	Нормальный электродный потенциал E_0, *в*
$Sn \longrightarrow 2e + Sn^{2+}$	0,14
$Pb \longrightarrow 2e + Pb^{2+}$	0,13
$H_2(г) \longrightarrow 2e + 2H^+$	0,00
$H_2S(г) \longrightarrow 2e + S + 2H^+$	—0,14
$Sn^{2+} \longrightarrow 2e + Sn^{4+}$	—0,15
$Cu^+ \longrightarrow e + Cu^{2+}$	—0,15
$SO_2(г) + 2H_2O \longrightarrow 2e + SO_4^{2-} + 4H^+$	—0,17
$Cu \longrightarrow 2e + Cu^{2+}$	—0,34
$Cu \longrightarrow e + Cu^+$	—0,52
$2I^- \longrightarrow 2e + I_2$	—0,53
$H_2O_2 \longrightarrow 2e + O_2(г) + 2H^+$	—0,68
$Fe^{2+} \longrightarrow e + Fe^{3+}$	—0,77
$NO_2(г) + H_2O \longrightarrow e + NO_3^- + 2H^+$	—0,78
$Hg(ж) \longrightarrow 2e + Hg^{2+}$	—0,78
$Hg(ж) \longrightarrow e + {}^1/_2Hg_2^{2+}$	—0,79
$Ag \longrightarrow e + Ag^+$	—0,80
$H_2O \longrightarrow 2e + {}^1/_2O_2(г) + 2H^+(10^{-7}M)$	—0,815
$NO(г) + 2H_2O \longrightarrow 3e + NO_3^- + 4H^+$	—0,96
$Au + 4Cl^- \longrightarrow 3e + AuCl_4^-$	—1,00
$2Br^- \longrightarrow 2e + Br_2(ж)$	—1,06
$H_2O \longrightarrow 2e + {}^1/_2O_2(г) + 2H^+$	—1,23
$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2e + MnO_2 + 4H^+$	—1,28
$2Cr^{3+} + 7H_2O \longrightarrow 6e + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	—1,33
$2Cl^- \longrightarrow 2e + Cl_2(г)$	—1,36
$Au \longrightarrow 3e + Au^{3+}$	—1,50
$Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow 5e + MnO_4^- + 8H^+$	—1,52
$2H_2O \longrightarrow 2e + H_2O_2 + 2H^+$	—1,77
$2F^- \longrightarrow 2e + F_2(г)$	—2,87

↑ Увеличение восстановительной способности

Очень слабые восстановители

↓ Увеличение окислительной способности

Очень сильные окислители

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Названия, формулы и заряды некоторых обычных ионов

Положительные ионы (катионы)		Отрицательные ионы (анионы)	
Алюминий	Al^{3+}	Ацетат	CH_3COO^-
Аммоний	NH_4^+	Бихромат	$Cr_2O_7^{2-}$
Барий	Ba^{2+}	Бром	Br^-
Водород	H^+	Гидроксил	OH^-
Гидроксоний	H_3O^+	Гипохлорит	ClO^-
Железо(II)[a]	Fe^{2+}	Дифосфат	HPO_4^{2-}
Железо(III)	Fe^{3+}	Иод	I^-
Калий	K^+	Карбонат	CO_3^{2-}
Кальций	Ca^{2+}	Кислый карбонат (бикарбонат)	HCO_3^-
Литий	Li^+	Кислый оксалат	$HC_2O_4^-$
Магний	Mg^{2+}	Кислый сульфат (бисульфат)	HSO_4^-
Марганец(II)	Mn^{2+}	Кислый сульфид (бисульфид)	HS^-
Медь(I)[a]	Cu^+	Кислый сульфит (бисульфит)	HSO_3^-
Медь(II)	Cu^{2+}	Монофосфат	$H_2PO_4^-$
Натрий	Na^+	Нитрат	NO_3^-
Олово(II)[a]	Sn^{2+}	Нитрит	NO_2^-

Продолжение приложения 4

Положительные ионы (катионы)		Отрицательные ионы (анионы)	
Олово(IV)	Sn^{4+}	Оксалат	$C_2O_4^{2-}$
Ртуть(I)[a]	Hg_2^{2+}	Перманганат	MnO_4^-
Ртуть(II)	Hg^{2+}	Перхлорат	ClO_4^-
Свинец	Pb^{2+}	Сульфат	SO_4^{2-}
Серебро	Ag^+	Сульфид	S^{2-}
Хром(II)	Cr^{2+}	Сульфит	SO_3^{2-}
Хром(III)	Cr^{3+}	Фосфат	PO_4^{3-}
Цинк	Zn^{2+}	Фтор	F^-
		Хлор	Cl^-
		Хлорат	ClO_3^-
		Хлорит	ClO_2^-
		Хромат	CrO_4^{2-}

[a] Водные растворы.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

[Атомный вес элемента указан над

1,008 **H** 1								
6,940 **Li** 3	9,013 **Be** 4							
22,990 **Na** 11	24,32 **Mg** 12							
39,100 **K** 19	40,08 **Ca** 20	44,96 **Sc** 21	47,90 **Ti** 22	50,95 **V** 23	52,01 **Cr** 24	54,94 **Mn** 25	55,85 **Fe** 26	58,94 **Co** 27
85,48 **Rb** 37	87,62 **Sr** 38	88,92 **Y** 39	91,22 **Zr** 40	92,91 **Nb** 41	95,95 **Mo** 42	99 **Tc** 43	101,1 **Ru** 44	102,91 **Rh** 45
132,91 **Cs** 55	137,36 **Ba** 56	57-71	178,6 **Hf** 72	180,95 **Ta** 73	183,85 **W** 74	186,22 **Re** 75	190,2 **Os** 76	192,2 **Ir** 77
223 **Fr** 87	226,05 **Ra** 88	89-						

138,92 **La** 57	140,13 **Ce** 58	140,92 **Pr** 59	144,24 **Nd** 60	145 **Pm** 61	150,35 **Sm** 62	152,0 **Eu** 63
227 **Ac** 89	232,05 **Th** 90	231,1 **Pa** 91	238,07 **U** 92	237 **Np** 93	242 **Pu** 94	243 **Am** 95

ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

символом, атомный номер-под символом]

								4,003 **He** 2
			10,81 **B** 5	12,011 **C** 6	14,007 **N** 7	16,000 **O** 8	19,00 **F** 9	20,182 **Ne** 10
			26,98 **Al** 13	28,09 **Si** 14	30,97 **P** 15	32,066 **S** 16	35,453 **Cl** 17	39,946 **Ar** 18
58,71 **Ni** 28	63,54 **Cu** 29	65,38 **Zn** 30	69,72 **Ga** 31	72,59 **Ge** 32	74,91 **As** 33	78,96 **Se** 34	79,91 **Br** 35	83,80 **Kr** 36
106,4 **Pd** 46	107,87 **Ag** 47	112,40 **Cd** 48	114,82 **In** 49	118,69 **Sn** 50	121,74 **Sb** 51	127,61 **Te** 52	126,91 **I** 53	131,3 **Xe** 54
195,09 **Pt** 78	197,0 **Au** 79	200,6 **Hg** 80	204,37 **Tl** 81	207,2 **Pb** 82	209,0 **Bi** 83	210 **Po** 84	211 **At** 85	222 **Rn** 86

157,25 **Gd** 64	158,92 **Tb** 65	162,50 **Dy** 66	164,93 **Ho** 67	167,3 **Er** 68	169 **Tm** 69	173,04 **Yb** 70	174,98 **Lu** 71
247 **Cm** 96	249 **Bk** 97	251 **Cf** 98	254 **Es** 99	255 **Fm** 100	256 **Md** 101	255 **(No)** 102	257 **Lr** 103

ТАБЛИЦА АТОМНЫХ

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес
Азот	N	7	14,007	Иод	I	53	126,91
Актиний	Ac	89	(227)	Иридий	Ir	77	192,2
Алюминий	Al	13	26,98	Иттербий	Yb	70	173,04
Америций	Am	95	(243)	Иттрий	Y	39	88,92
Аргон	Ar	18	39,946	Кадмий	Cd	48	112,40
Астат	At	85	(210)	Калий	K	19	39,100
Барий	Ba	56	137,36	Калифорний	Cf	98	(251)
Бериллий	Be	4	9,013	Кальций	Ca	20	40,08
Берклий	Bk	97	(249)	Кислород	O	8	16,000
Бор	B	5	10,81	Кобальт	Co	27	58,94
Бром	Br	35	79,91	Кремний	Si	14	28,09
Ванадий	V	23	50,95	Криптон	Kr	36	83,80
Висмут	Bi	83	208,0	Ксенон	Xe	54	131,3
Водород	H	1	1,008	Кюрий	Cm	96	(247)
Вольфрам	W	74	183,85	Лантан	La	57	138,92
Гадолиний	Gd	64	157,25	Литий	Li	3	6,940
Галлий	Ga	31	69,72	Лоуренсий	Lr	103	(257)
Гафний	Hf	72	178,6	Лютеций	Lu	71	174,98
Гелий	He	2	4,003	Магний	Mg	12	24,32
Германий	Ge	32	72,59	Марганец	Mn	25	54,94
Гольмий	Ho	67	164,93	Медь	Cu	29	63,54
Диспрозий	Dy	66	162,50	Менделевий	Md	101	(256)
Европий	Eu	63	152,0	Молибден	Mo	42	95,95
Железо	Fe	26	55,85	Мышьяк	As	33	74,91
Золото	Au	79	197,0	Натрий	Na	11	22,990
Индий	In	49	114,82	Неодим	Nd	60	144,24

ВЕСОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес
Неон	Ne	10	20,182	Скандий	Sc	21	44,96
Нептуний	Np	93	(237)	Стронций	Sr	38	87,62
Никель	Ni	28	58,71	Сурьма	Sb	51	121,74
Ниобий	Nb	41	92,91	Таллий	Tl	81	204,37
Нобелий	No	102	(255)	Тантал	Ta	73	180,95
Олово	Sn	50	118,69	Теллур	Te	52	127,61
Осмий	Os	76	190,2	Тербий	Tb	65	158,92
Палладий	Pd	46	106,4	Технеций	Tc	43	(99)
Платина	Pt	78	195,09	Титан	Ti	22	47,90
Плутоний	Pu	94	(242)	Торий	Th	90	232,05
Полоний	Po	84	210	Тулий	Tm	69	169
Празеодим	Pr	59	140,92	Углерод	C	6	12,011
Прометий	Pm	61	145	Уран	U	92	238,07
Протактиний	Pa	91	(231,1)	Фермий	Fm	100	(255)
Радий	Ra	88	226,05	Фосфор	P	15	30,97
Радон	Rn	86	(222)	Франций	Fr	87	(223)
Рений	Re	75	186,22	Фтор	F	9	19,00
Родий	Rh	45	102,91	Хлор	Cl	17	35,453
Ртуть	Hg	80	200,6	Хром	Cr	24	52,01
Рубидий	Rb	37	85,48	Цезий	Cs	55	132,91
Рутений	Ru	44	101,1	Церий	Ce	58	140,13
Самарий	Sm	62	150,35	Цинк	Zn	30	65,38
Свинец	Pb	82	207,2	Цирконий	Zr	40	91,22
Селен	Se	34	78,96	Эйнштейний	Es	99	(254)
Сера	S	16	32,066	Эрбий	Er	68	167,3
Серебро	Ag	47	107,87				

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

ГЛАВА 1

ХИМИЯ — ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ НАУКА 7
1-1. Научная деятельность 7
1-2. Об оценке точности в науке 18
1-3. Передача научной информации 23
1-4. Обзор 27
Некоторые вопросы, возникающие при наблюдении за горящей свечой 29

ГЛАВА 2

ГИПОТЕЗА И РАБОЧАЯ МОДЕЛЬ В НАУКЕ. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ 30
2-1. Разработка и развитие научной модели 31
2-2. Молекулы и атомы 35
2-3. Элементы и соединения 45
2-4. Краткие выводы. Атомно-молекулярная теория 54
Вопросы и задачи 54

ГЛАВА 3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 59
3-1. Основы химических реакций 60
3-2. Уравнения химических реакций 63
Вопросы и задачи 69

ГЛАВА 4

ГАЗЫ. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ 74
4-1. Объем, занимаемый молем газа 74
4-2. Кинетическая теория 79
4-3. Выводы 92
Вопросы и задачи 92

ГЛАВА 5

ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА 97
5-1. Чистые вещества 97
5-2. Растворы 103
5-3. Электрическая природа материи 111
5-4. Электрические свойства конденсированных фаз 117
Вопросы и задачи 123

ГЛАВА 6

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА 127
6-1. Строение атома 128
6-2. Группа инертных газов 134
6-3. Щелочные металлы 139
6-4. Галогены 144
6-5. Водород 149
6-6. Элементы третьего периода 151
6-7. Периодическая таблица элементов 155
Вопросы и задачи 156

ГЛАВА 7

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ . . 161
7-1. Тепло и химические реакции 161
7-2. Закон сохранения энергии 169
7-3. Энергия, заключенная в молекуле 175
7-4. Энергия атомных ядер 178
Вопросы и задачи 181

ГЛАВА 8

СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 184
8-1. Факторы, определяющие скорость реакции 185
8-2. Влияние энергии на скорость реакции 196
Вопросы и задачи 206

ГЛАВА 9

РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ 209
9-1. Качественные аспекты равновесия 210
9-2. Количественное описание равновесия 223
Вопросы и задачи 236

ГЛАВА 10

РАСТВОРЕНИЕ КАК РАВНОВЕСНЫЙ ПРОЦЕСС 241
10-1. Растворение как частный случай равновесия 241
10-2. Водные растворы 249
Вопросы и задачи 260

ГЛАВА 11

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ 265
11-1. Электролиты 266
11-2. Кислоты и основания 271
11-3. Сила кислот 283
Вопросы и задачи 292

ГЛАВА 12

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ 295
12-1. Электрохимические элементы 295
12-2. Перенос электронов и предсказание направления реакций . 307
12-3. Уравнивание реакций окисления — восстановления . . . 322
12-4. Электролиз 327
Вопросы и задачи 330

ГЛАВА 13

ХИМИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ 333
13-1. Стехиометрические вычисления 334
13-2. Производство серной кислоты 335
Вопросы и задачи 342

ГЛАВА 14

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ АТОМОВ 346
14-1. Химические доказательства атомной теории 348
14-2. «Наблюдение» составных частей атома 354
14-3. Измерение размеров атомов и молекул 367
Вопросы и задачи 373

ГЛАВА 15

ЭЛЕКТРОНЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА 376
15-1. Атом водорода 378
15-2. Многоэлектронные атомы 395
15-3. Энергия ионизации и периодическая таблица 398
Вопросы и задачи 406

ГЛАВА 16

МОЛЕКУЛЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ 409
16-1. Ковалентная связь 409
16-2. Способность к образованию связей атомами элементов второго периода . . . 421
16-3. Общее в характере химической связи у фторидов элементов первого периода 430
16-4. «Архитектура» молекул 437
16-5. Двойные связи 443
Вопросы и задачи 447

ГЛАВА 17

СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ЖИДКОСТЯХ 449
17-1. Элементы 450
17-2. Соединения 458
Вопросы и задачи 474

ГЛАВА 18

ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА 478
18-1. Источники соединений углерода 478
18-2. Структура молекул органических соединений 480
18-3. Химические свойства органических соединений 492
18-4. Номенклатура соединений 503
18-5. Углеводороды 504
18-6. Полимеры 514
Вопросы и задачи 520

ГЛАВА 19

ГАЛОГЕНЫ 523
19-1. Свойства галогенов 523
19-2. Реакции галогенов и их соединений 529
Вопросы и задачи 539

ГЛАВА 20

ТРЕТИЙ ПЕРИОД ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ 542
20-1. Физические свойства элементов 542
20-2. Элементы третьего периода как окислители и восстановители 545
20-3. Кислотные и основные свойства гидроокисей 551
20-4. Распространенность в природе и методы получения элементов третьего периода 556
Вопросы и задачи 558

ГЛАВА 21

ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ. ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ 562
21.1. Электронные конфигурации атомов щелочноземельных элементов 563
21-2. Физические свойства щелочноземельных элементов . . . 564
21-3. Химические свойства щелочноземельных элементов . . . 568
21-4. Распространенность в природе и методы получения щелочноземельных элементов 574

ГЛАВА 22

ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЧЕТВЕРТОГО ПЕРИОДА . . . 576
22-1. Определение переходных элементов 576
22-2. Комплексные ионы 583
22-3. Специфические свойства переходных элементов четвертого периода 591
Вопросы и задачи 608

ГЛАВА 23

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОГО И СЕДЬМОГО ПЕРИОДОВ 611
23-1 Шестой период периодической таблицы 611
23-2. Седьмой период периодической таблицы 614

ГЛАВА 24

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ БИОХИМИИ 624
24-1. Молекулы, входящие в состав живых организмов 625
24-2. Природные источники энергии 631
24-3. Молекулярные структуры в биохимии 638

ГЛАВА 25

ХИМИЯ ЗЕМЛИ, ПЛАНЕТ И ЗВЕЗД 644
25-1. Химия нашей планеты Земля 645
25-2. Химия планет 656
25-3. Звезды 661

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

КАК ГОРИТ СВЕЧА 663

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА КИСЛОТ 665

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

НОРМАЛЬНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ 667

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

НАЗВАНИЯ, ФОРМУЛЫ И ЗАРЯДЫ НЕКОТОРЫХ ОБЫЧНЫХ ИОНОВ 666