

CHEMISTRY THE CENTRAL SCIENCE

2ND EDITION

THEODORE L. BROWN

UNIVERSITY OF ILLINOIS

H. EUGENE LEMAY, JR.

UNIVERSITY OF NEVADA

PRENTICE-HALL, INC., ENGLEWOOD CLIFFS, NEW JERSEY 07632



Т. БРАУН
Г. Ю. ЛЕМЕЙ

ХИМИЯ- В ЦЕНТРЕ НАУК

В 2-х ЧАСТЯХ

2

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
КАНД. ХИМ. НАУК Е. Л. РОЗЕНБЕРГА

МОСКВА „МИР“ 1983

ББК 24.1
Б.87
УДК 546

Браун Т., Лемей Г.Ю.

Б.87 Химия – в центре наук: В 2-х частях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 520 с., ил. – Ч. 2.

Учебное пособие, написанное американскими авторами, знакомит читателя с предметом химии и ее местом в кругу других наук, а также с ролью химии в решении некоторых насущных проблем современного общества. В русском издании книга выходит в двух частях.

Во второй части учебника рассмотрены кинетика и термодинамика химических реакций, электрохимия, ядерная химия, химия неметаллических и металлических элементов, координационных соединений. В нее также вошли главы, посвященные химии природных вод, геохимии и металлургии, органической химии и биохимии. Книга предназначена для студентов нехимических вузов, а также для преподавателей и учащихся старших классов средней школы как материал для поступления в вуз.

Б $\frac{1805000000-394}{041(01)-83}$ 84-83, ч. 2 ББК 24.1
540

Редакция литературы по химии

Т. Браун, Г.Ю. Лемей

ХИМИЯ – В ЦЕНТРЕ НАУК

Часть 2

Научный редактор Б.М. Комарова
Мл. научный редактор Ю.В. Иванова
Художник Е.И. Волков
Художественный редактор М.А. Кузьмина
Технический редактор М.А. Страшнова
Корректор В.И. Киселева

ИБ № 3405

Сдано в набор 26.01.83.
Подписано к печати 22.07.83.
Формат 70 × 100¹/₁₆. Бумага офсетная № 1.
Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Объем 16,25 бум. л.
Усл. печ. л. 42,25. Усл. кр.-отг. 85,31.
Уч. изд. л. 45,76. Изд. № 3/2126.
Тираж 40000 экз. Зак. 90. Цена 3 р. 80 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Можайск, ул. Мира, 93.

© 1981, 1977 by Prentice-Hall, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1983

13

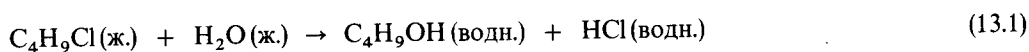
СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химия по своей сути связана с превращениями. В результате химических реакций одни вещества с известными свойствами превращаются в другие вещества с новыми свойствами. Химикам нужно знать, какие новые вещества образуются из заданного набора исходных реагентов. Однако не менее важно знать, насколько быстро протекают химические реакции, а также понимать, какими факторами определяется их скорость. Например, какие факторы оказывают преимущественное влияние на скорость порчи продуктов питания? От чего зависит скорость ржавления стали? Как приготовить быстро затвердевающий материал для изготовления зубных пломб? Какими факторами определяется скорость сгорания горючего в двигателе автомобиля и как эта скорость влияет на содержание загрязняющих веществ в выхлопных газах автомобилей?

Область химии, занимающаяся скоростью протекания химических реакций, называется **кинетикой**. В данной главе мы ознакомимся с тем, как выражаются и определяются скорости протекания реакций. Мы узнаем также, как влияют на скорость реакции такие факторы, как концентрация, температура и присутствие катализатора.

13.1. Скорость реакции

Скорость любого процесса определяют по тем изменениям, которые происходят за данный промежуток времени. Например, скорость движения автомобиля характеризуется изменением его положения за определенный промежуток времени; обычно ее измеряют в таких единицах, как километры в час (км/ч). Подобно этому скорость реакции выражают через изменение концентрации реагента или продукта за определенное время обычно в таких единицах, как молярная концентрация (молярность) в секунду (М/с, или $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). В качестве примера рассмотрим реакцию, которая происходит при смешении бутилхлорида $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ с водой. В результате этой реакции образуется бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и соляная кислота:



Допустим, что вначале образуется 0,1000 М раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в воде и мы начинаем измерять концентрацию $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в различные моменты времени после смешения бутилхлорида и воды. Таким способом можно получить данные, содержащиеся в первых двух колонках табл. 13.1. Среднюю скорость реакции определяют по изменению концентрации $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ за соответствующий промежуток времени:

$$\text{средняя скорость} = \frac{\text{изменение концентрации } \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}}{\text{соответствующий промежуток времени}} = - \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} \quad (13.2)$$

ТАБЛИЦА 13.1. Данные о скорости реакции C_4H_9Cl с водой

Время, с	$[C_4H_9Cl]$, моль/л	Средняя скорость, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0,1000	1,90 · 10 ⁻⁴
50	0,0905	
100	0,0820	1,70 · 10 ⁻⁴
150	0,0741	
200	0,0671	1,58 · 10 ⁻⁴
300	0,0549	
400	0,0448	1,40 · 10 ⁻⁴
500	0,0368	
800	0,0200	1,22 · 10 ⁻⁴
10 000	0	

Химическая формула C_4H_9Cl , взятая в квадратные скобки, обозначает концентрацию указанного вещества; греческая буква дельта Δ означает изменение стоящей за ней величины; $\Delta [C_4H_9Cl]$ – это изменение концентрации C_4H_9Cl :

$$\Delta [C_4H_9Cl] = [C_4H_9Cl]_{\text{кон}} - [C_4H_9Cl]_{\text{нач}} \quad (13.3)$$

Точно так же через Δt выражают соответствующий промежуток времени. Отрицательный знак в правой части уравнения (13.2) указывает, что концентрация C_4H_9Cl уменьшается со временем.

Из табл. 13.1 видно, что за первый промежуток времени, равный 50 с, концентрация C_4H_9Cl уменьшилась с 0,1000 М до 0,0905 М. Следовательно, средняя скорость реакции за этот 50-секундный промежуток времени составляет:

$$\text{средняя скорость} = - \frac{(0,0905 - 0,1000) \text{ М}}{(50 - 0) \text{ с}} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Аналогичным образом можно вычислить средние скорости за другие промежутки времени (см. данные в третьей колонке табл. 13.1). Заметим, что по мере протекания реакции ее средняя скорость постепенно уменьшается. В некоторый момент реакция прекращается, другими словами, больше не происходит изменения концентрации с течением времени.

Для наглядности уменьшение скорости реакции удобнее представлять в графическом виде, как сделано на рис. 13.1. Черные точки на этом рисунке соответствуют экспериментальным данным из двух первых колонок табл. 13.1; плавная кривая, проведенная через все эти точки, изображена цветной линией. С помощью такой кривой можно определить мгновенную скорость реакции, т.е. ее скорость в конкретный момент времени, а не среднюю скорость за соответствующий промежуток времени. Мгновенная скорость определяется наклоном касательной к кривой скорости в интересующий нас момент времени. На рис. 13.1 изображены две такие касательные: одна для $t = 0$, другая для $t = 600$ с. Тангенс угла наклона этих касательных дает значения мгновенной скорости в указанные моменты времени *. Например, для $t = 600$ с имеем

* Графическое определение тангенса угла наклона см. в приложении А.

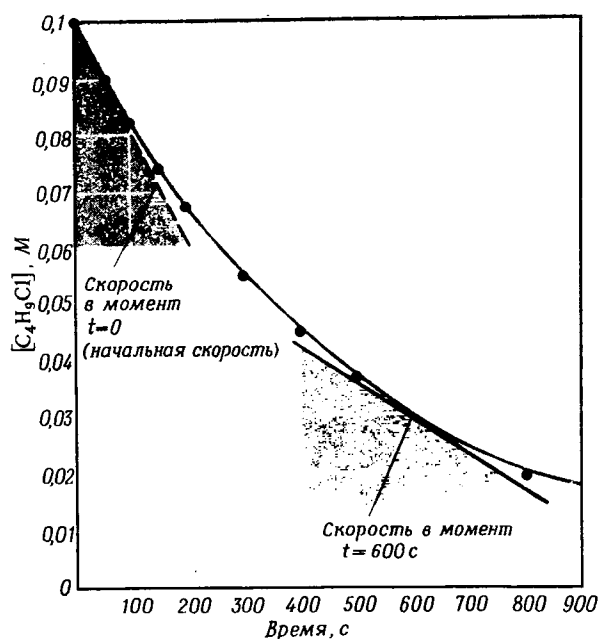
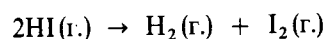


Рис. 13.1. Зависимость концентрации бутилхлорида от времени. Скорость реакции в любой момент времени определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой в соответствующий момент времени. На рисунке показаны касательные к кривой изменения концентрации в моменты $t = 0$ и $t = 600$ с.

$$\text{мгновенная скорость} = - \frac{(0,017 - 0,042) \text{ М}}{(800 - 400) \text{ с}} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для простоты мгновенную скорость называют просто скоростью реакции.

Независимо от того, обсуждаем ли мы мгновенную или среднюю скорость реакции, необходимо знать, по какому веществу следует проводить ее измерение. В реакции



мы можем измерять скорость расходования HI либо образования продуктов H_2 или I_2 . Поскольку на 2 моля HI образуется по одному молю H_2 или I_2 , это означает, что скорость исчезновения HI вдвое больше скорости образования H_2 или I_2 :

$$- \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} \quad (13.4)$$

УПРАЖНЕНИЕ 13.1

а) Пользуясь данными табл. 13.1, вычислите среднюю скорость расходования $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ за промежуток времени начиная с 50 до 150 с после начала эксперимента. б) При помощи рис. 13.1 оцените мгновенную скорость расходования $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в момент времени $t = 0$ (начальная скорость реакции). в) Как связана скорость расходования $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ со скоростью образования $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$?

Решение. а) По данным табл. 13.1 находим

$$\begin{aligned} \text{средняя скорость} &= - \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \\ &= - \frac{(0,0741 - 0,0905) \text{ М}}{(150 - 50) \text{ с}} = \\ &= 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

б) Начальная скорость реакции определяется тангенсом угла наклона пунктирной линии на рис. 13.1. Тангенс угла наклона отрезка прямой равен отношению его проекции на вертикальную ось (ординат) к проекции на горизонтальную ось (абсцисс). Проекция пунктирной прямой на ось ординат соответствует изменению $[C_4H_9Cl]$ от 0,100 М до 0,060 М за промежуток времени от 0 до 200 с. Следовательно, мгновенная скорость в начальный момент времени равна:

$$\begin{aligned} \text{скорость} &= - \frac{(0,060 - 0,100) \text{ М}}{(200 - 0) \text{ с}} = \\ &= 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

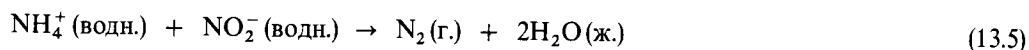
в) Поскольку из каждого моля C_4H_9Cl образуется 1 моль C_4H_9OH ,

$$- \frac{\Delta [C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{\Delta [C_4H_9OH]}{\Delta t}$$

13.2. Зависимость скорости реакции от концентраций

Для реакций типично уменьшение их скорости с течением времени (рис. 13.1), что объясняется уменьшением концентраций реагентов. И наоборот, при увеличении концентраций реагентов скорости реакций возрастают.

Один из способов изучения влияния концентрации на скорость реакции состоит в том, чтобы определить, каким образом скорость реакции в начальный момент времени зависит от исходных концентраций. Проиллюстрируем этот подход на примере следующей реакции:



Мы можем изучать скорость этой реакции, измеряя концентрации NH_4^+ или NO_2^- в зависимости от времени или измеряя объем собранного N_2 . Как следует из стехиометрии реакции (13.5), все эти скорости численно равны друг другу. Определив начальную скорость реакции (мгновенную скорость в момент времени $t = 0$) для различных исходных концентраций NH_4^+ и NO_2^- , можно получить данные, приведенные в табл. 13.2. Эти данные показывают, что изменение $[NH_4^+]$ или $[NO_2^-]$ приводит к изменению скорости реакции. Так, в результате удвоения $[NO_2^-]$ при постоянной $[NH_4^+]$ скорость реакции тоже удваивается (сравните эксперименты 1 и 2). Если $[NO_2^-]$ увеличить в четыре раза, скорость реакции также возрастет в четыре раза (сравните эксперименты 1 и 3) и так далее. Эти результаты показывают, что скорость реакции прямо пропорциональна $[NO_2^-]$. Аналогичное варьирование $[NH_4^+]$ при по-

ТАБЛИЦА 13.2. Данные о скорости реакции иона аммония и нитрит-иона в воде при 25°C

Номер эксперимента	Начальная концентрация NO_2^- , моль/л	Начальная концентрация NH_4^+ , моль/л	Наблюдаемая начальная скорость, моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$
1	0,0100	0,200	$5,4 \cdot 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \cdot 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \cdot 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32,3 \cdot 10^{-7}$
5	0,200	0,0202	$10,8 \cdot 10^{-7}$
6	0,200	0,0404	$21,6 \cdot 10^{-7}$
7	0,200	0,0606	$32,4 \cdot 10^{-7}$
8	0,200	0,0808	$43,3 \cdot 10^{-7}$

стоянной $[\text{NO}_2^-]$ оказывает на скорость реакции точно такое же влияние. Отсюда следует, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации NH_4^+ . Общую зависимость скорости от концентраций реагентов можно выразить соотношением

$$\text{скорость} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] \quad (13.6)$$

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (13.6) называется **константой скорости**. Величину k можно вычислить по данным табл. 13.2. Подставив в уравнение (13.6) результаты эксперимента 1, найдем

$$5,4 \cdot 10^{-7} \text{ М/с} = k(0,0100 \text{ М})(0,200 \text{ М})$$

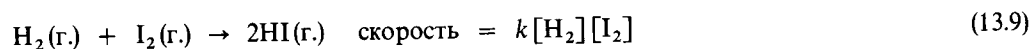
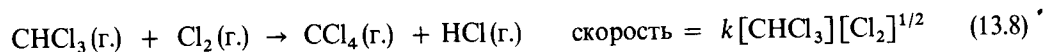
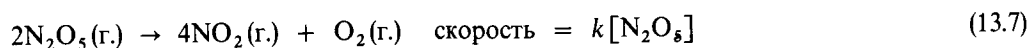
Отсюда следует, что

$$k = \frac{5,4 \cdot 10^{-7} \text{ М/с}}{(0,0100 \text{ М})(0,200 \text{ М})} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$$

Нетрудно убедиться, что к такому же значению k приводят и любые другие экспериментальные данные, приведенные в табл. 13.2. И наоборот, если задано значение константы скорости $k = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$, то по уравнению (13.6) можно вычислить начальную скорость реакции для любых исходных концентраций NH_4^+ и NO_2^- . Допустим, например, что $[\text{NH}_4^+] = 0,100 \text{ М}$ и $[\text{NO}_2^-] = 0,100 \text{ М}$; тогда

$$\text{скорость} = (2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1})(0,100 \text{ М})(0,100 \text{ М}) = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Уравнение, подобное уравнению (13.6), связывающее скорость реакции с концентрациями реагентов, называется **уравнением скорости**, или **кинетическим уравнением реакции**. *Уравнение скорости каждой химической реакции необходимо определять экспериментально; его нельзя предсказать по виду химического уравнения реакции.* Приведем еще несколько примеров кинетических уравнений:



Уравнения скорости для очень многих реакций имеют общий вид:

$$\text{скорость} = k[\text{реагент 1}]^n[\text{реагент 2}]^m \dots \quad (13.10)$$

Мы уже указывали, что коэффициент пропорциональности k в уравнении скорости называется константой скорости. Его значение не меняется при изменениях концентрации, однако, как мы узнаем из разд. 13.4, оно зависит от температуры. При фиксированных концентрациях реагентов скорость реакции пропорциональна константе скорости k . Показатели степенных членов в уравнении (13.10) n и m определяют **порядок реакции** по каждому из реагентов, а их сумма называется **полным порядком реакции**. Для реакции $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$ уравнение скорости (13.6) содержит концентрацию NH_4^+ в первой степени. Следовательно, эта реакция имеет первый порядок по NH_4^+ . Точно так же она имеет первый порядок по NO_2^- . Полный порядок этой реакции равен двум.

Очень большое число реакций имеет нулевой, первый или второй порядок. Однако существуют также реакции с дробным (нецелочисленным) и даже отрицательным порядком реакции. Если реакция имеет нулевой порядок по какому-нибудь реагенту, то изменение его концентрации не оказывает влияния на скорость реакции до тех пор, пока не израсходуется весь этот реагент. Если реакция имеет первый порядок по неко-

тому реагенту, то ее скорость прямо пропорциональна концентрации этого вещества: при удвоении его концентрации удваивается и скорость реакции и так далее. Если реакция имеет второй порядок по какому-либо реагенту, то удвоение его концентрации приводит к возрастанию скорости реакции в $2^2 = 4$ раза, а увеличении концентрации в три раза вызывает возрастание скорости в $3^2 = 9$ раз.

УПРАЖНЕНИЕ 13.2

Начальную скорость гипотетической реакции $A + B \rightarrow C$ измеряли при нескольких исходных концентрациях реагентов A и B и в результате получили следующие данные:

Номер эксперимента	[A], М	[B], М	Начальная скорость, моль/с
1	0,100	0,100	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16,0 \cdot 10^{-5}$

Определите по этим данным: а) уравнение скорости реакции; б) значение константы скорости и в) скорость реакции при $[A] = 0,050$ М и $[B] = 0,100$ М.

Решение. а) Как следует из результатов экспериментов 1 и 2, концентрация реагента B не оказывает влияния на скорость реакции. Поэтому реакция имеет нулевой порядок по реагенту B. Эксперименты 1 и 3 показывают, что при удвоении концентрации реагента A скорость реакции возрастает в четыре раза. Этот результат означает, что скорость реакции пропорциональна $[A]^2$. Следовательно, реакция имеет второй

порядок по реагенту A. Таким образом, полное уравнение скорости реакции должно иметь вид

$$\text{скорость} = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

б) Пользуясь уравнением скорости и данными эксперимента 1, находим

$$k = \frac{\text{скорость}}{[A]^2} = \frac{4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М/с}}{(0,100 \text{ М})^2} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$$

в) По установленным выше уравнению скорости и значению константы скорости находим

$$\begin{aligned} \text{скорость} &= k[A]^2 = \\ &= (4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1})(0,050 \text{ М})^2 = \\ &= 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

Поскольку концентрация второго реагента [B] не входит в уравнение скорости, она не оказывает влияния на скорость; требуется лишь, чтобы этот реагент присутствовал в системе и реагировал с веществом A.

13.3. Уравнения скорости, включающие время и концентрации

Уравнение скорости (13.10) показывает, как изменяется скорость реакции при изменении концентраций реагентов. От уравнений скорости можно перейти к уравнениям, выражающим концентрации реагентов или продуктов в любой момент времени протекания реакции. Математически такой переход осуществляется путем интегрирования дифференциальных уравнений скорости типа уравнения (13.10). Хотя эти математические методы изучают лишь в высшей школе, ничто не мешает нам воспользоваться получаемыми с их помощью уравнениями. Переход к уравнениям с зависимостью от времени рассмотрим на примере двух простейших уравнений скорости — реакций полного первого порядка и полного второго порядка.

РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В качестве простейшей реакции первого порядка рассмотрим превращение метилизонитрила в ацетонитрил:



В этой реакции происходит внутримолекулярная перегруппировка. Реакция имеет первый порядок по изонитрилу (далее для простоты мы будем обозначать метильную группу через R):

$$\text{скорость} = - \frac{\Delta [\text{RNC}]}{\Delta t} = k [\text{RNC}] \quad (13.12)$$

Заметим, что в этом уравнении величина $[\text{RNC}]$ имеет размерность молярности, а t измеряется в секундах. Следовательно,

$$\text{скорость} = \frac{M}{c} = k(M)$$

Отсюда находим

$$k = \frac{(M)1}{(c)(M)} = \frac{1}{c} (\text{или } c^{-1})$$

Интегрированием уравнения (13.12) можно получить уравнение, связывающее концентрацию изонитрила в начальный момент времени реакции $[\text{RNC}]_0$ с его концентрацией в произвольный момент времени t , $[\text{RNC}]_t$:

$$\lg \frac{[\text{RNC}]_0}{[\text{RNC}]_t} = \frac{kt}{2,30} \quad (13.13)$$

В общем случае, если обозначить реагент буквой A, можно записать

$$\lg \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{kt}{2,30} \quad (13.14)$$

Учитывая свойства логарифмов (см. приложение А.2), можно преобразовать уравнение (13.14) к виду

$$\lg [A]_t = \left(- \frac{k}{2,30} \right) t + \lg [A]_0 \quad (13.15)$$

Важным свойством уравнения (13.15) является то, что математически оно представляет собой уравнение прямой линии. Такие уравнения имеют общий вид:

$$y = ax + b \quad (13.16)$$

(См. приложение А.4.) Если положить $y = \lg [A]_t$, $a = -k/2,30$ (тангенс угла наклона прямой), $x = t$ и $b = \lg [A]_0$ (длина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат), то уравнение (13.15) принимает вид уравнения (13.16).

На рис. 13.2 показано, как изменяется концентрация изонитрила с течением времени в процессе его перегруппировки в газовой фазе при 198,9°C. На рис. 13.2,а изображен график зависимости давления CH_3NC от времени. На рис. 13.2,б эти же самые данные представлены в виде зависимости логарифма давления от времени. Давление – вполне обоснованная единица измерения концентрации газа, поскольку число молекул в единице объема прямо пропорционально давлению. Тангенс угла наклона линейного графика равен $-2,22 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. (Проверьте это самостоятельно, причем учтите, что ваш результат может несколько отличаться от указанного выше вследствие неточного считывания показаний графика.) Поскольку тангенс угла наклона это-

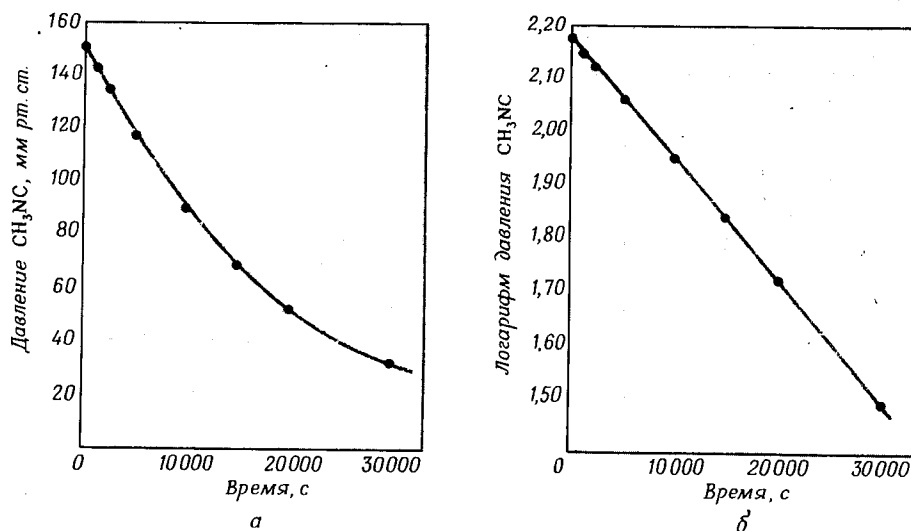


Рис. 13.2. а – изменение давления метилизонитрила CH_3NC с течением времени в процессе реакции $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$; б – данные, приведенные на рисунке а, представлены в виде линейного графика зависимости логарифма давления CH_3NC от времени.

го графика должен быть равен $-k/2,30$, получаем

$$k = -2,30(-2,22 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}) = 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

В случае реакции первого порядка уравнения (13.14) и (13.15) позволяют определить

- 1) концентрацию реагента в произвольный момент времени после начала реакции,
- 2) время, необходимое для того, чтобы прореагировала заданная доля образца,
- 3) время, необходимое для того, чтобы концентрация реагента достигла заданного уровня.

УПРАЖНЕНИЕ 13.3

Гидролиз некоторого инсектицида (средства для борьбы с насекомыми) в воде при 12°C протекает как реакция первого порядка с константой скорости $1,45 \text{ год}^{-1}$. В результате летнего ливня некоторое количество этого инсектицида было смыто с полей в озеро, где установилась средняя его концентрация $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$. Считая, что эффективная температура озера 12°C , вычислите: а) концентрацию инсектицида в озере спустя ровно год; б) время, необходимое для уменьшения концентрации инсектицида в озере до $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$.

Решение. а) Подставляя в уравнение (13.15) $k = 1,45 \text{ год}^{-1}$, $t = 1 \text{ год}$ и $[\text{инсектицид}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$, находим

$$\begin{aligned} \lg [\text{инсектицид}]_t &= -\frac{1,45 \text{ год}^{-1}}{2,30}(1,00 \text{ год}) + \\ &+ \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) = -0,630 - 6,30 = -6,93 \\ [\text{инсектицид}]_t &= 10^{-6,93} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3 \end{aligned}$$

(Единицы выражения концентрации для $[A]_0$ и $[A]_t$ должны быть одинаковыми.)

б) Подставляя в уравнение (13.15) необходимые данные, в том числе $[\text{инсектицид}]_t = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$, находим

$$\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) = -\frac{1,45 \text{ год}^{-1}}{2,30}t + \lg(5,0 \cdot 10^{-7})$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} t &= -\frac{2,30}{1,45 \text{ год}^{-1}} [\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) - \\ &- \lg(5,0 \cdot 10^{-7})] = \\ &= -\frac{2,30}{1,45 \text{ год}^{-1}} (-6,52 + 6,30) = 0,35 \text{ года} \end{aligned}$$

ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

Периодом полупревращения реакции $t_{1/2}$ называют время, необходимое для того, чтобы концентрация реагента уменьшилась до средней величины из ее исходного и конечного значений. В рассмотренных ниже случаях конечная концентрация реагента равна нулю. Чтобы получить выражение для $t_{1/2}$ применительно к реакции первого порядка, будем исходить из уравнения (13.14). Период полупревращения соответствует моменту времени t , в который $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$. Подставляя эти величины в уравнение (13.14), получаем

$$\lg \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{k}{2,30} t_{1/2}$$

$$\lg 2 = \frac{k}{2,30} t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{(2,30) \lg 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (13.17)$$

Отметим, что $t_{1/2}$ не зависит от исходной концентрации реагента. Это означает, что если измерить концентрацию реагента в произвольный момент времени протекания реакции первого порядка, то спустя время, равное $0,693/k$, концентрация реагента уменьшится вдвое. Понятие периода полупревращения широко используют при описании радиоактивного распада ядер (в этом случае его называют периодом полураспада), которое будет подробно рассмотрено в разд. 20.4.

Кинетические данные о перегруппировке метилизонитрила при $198,9^\circ\text{C}$, которая является реакцией первого порядка, представлены в графическом виде на рис. 13.3. Период полупревращения данной реакции равен 13 320 с. Спустя это время исходная концентрация реагента уменьшится до $1/2$ своего начального значения, а еще через 13 320 с до $1/2$ от $1/2$ исходной концентрации, т.е. до $1/4$ исходной концентрации. Для

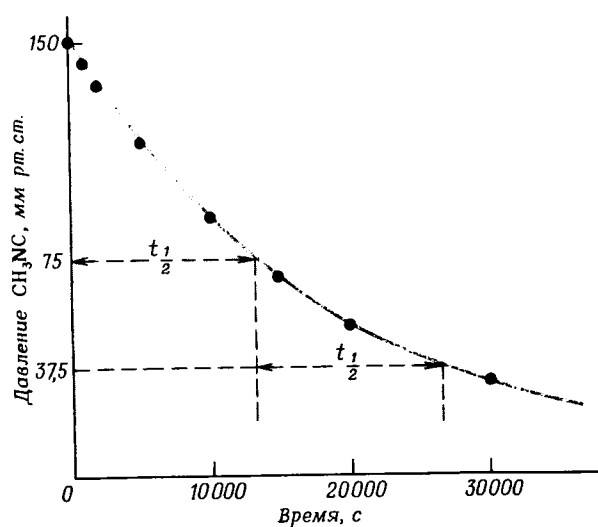


Рис. 13.3. Зависимость давления метилизонитрила от времени. На рисунке показаны два последовательных периода полупревращения для реакции перегруппировки, описываемой уравнением (13.11).

реакций первого порядка характерно последовательное уменьшение концентрации реагента до $1/2$ прежнего значения через одинаковые промежутки времени.

РЕАКЦИИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим реакцию второго порядка только по одному реагенту А. Скорость такой реакции определяется уравнением:

$$\text{скорость} = k[A]^2$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (13.18)$$

Уравнение (13.18) также можно представить в виде прямолинейного графика, если по оси ординат откладывать $1/[A]_t$, а по оси абсцисс — время t . Тангенс угла наклона такого графика равен k , а точка пересечения графика с осью ординат дает значение $1/[A]_0$. Один из способов отличить реакцию первого порядка от реакции второго порядка заключается в построении графиков зависимости $\lg [A]_t$ и $1/[A]_t$ от времени t . Если линейный график получен для $\lg [A]_t$, реакция имеет первый порядок, а если линейный график получен для $1/[A]_t$, реакция имеет второй порядок.

Исходя из уравнения (13.18) можно показать, что период полупревращения реакции второго порядка определяется выражением $t_{1/2} = 1/k[A]_0$. В отличие от периода полупревращения реакции первого порядка период полупревращения реакции второго порядка зависит от исходной концентрации реагента. Таким образом, постоянный период полупревращения характерен только для реакции первого, а не второго порядка.

УПРАЖНЕНИЕ 13.4

В процессе газофазного разложения диоксида азота при 300°C по уравнению $2\text{NO}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$ получены следующие данные:

Время, с	$[\text{NO}_2]$, моль/л
0	0,0100
50	0,0079
100	0,0065
200	0,0048
300	0,0038

Какой порядок по NO_2 имеет эта реакция — первый или второй?

Решение. Чтобы проверить порядок (первый или второй) реакции, построим графики зависимости величин $\lg [\text{NO}_2]$ и $1/[\text{NO}_2]$ от времени. Для этого удобно сначала заготовить по имеющимся данным такую таблицу:

Время, с	$[\text{NO}_2]$	$\lg [\text{NO}_2]$	$1/[\text{NO}_2]$
0	0,0100	−2,00	100
50	0,0079	−2,10	127
100	0,0065	−2,19	154
200	0,0048	−2,32	208
300	0,0038	−2,42	263

Как следует из рис. 13.4, линейный вид имеет только график зависимости величины $1/[\text{NO}_2]$ от времени. Таким образом, рассматриваемая реакция подчиняется уравнению скорости второго порядка: скорость $= k[\text{NO}_2]^2$. По тангенсу угла наклона прямой находим, что $k = 0,543 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$.

Реакция может иметь второй порядок и в том случае, если ее скорость пропорциональна концентрациям каждого из двух реагентов, т.е. если она описывается кинетическим уравнением: скорость $= k[A][B]$. И в этом случае можно получить выражение, описывающее изменение концентраций реагентов А и В с течением времени. Однако мы не будем рассматривать такие и более сложные кинетические уравнения.

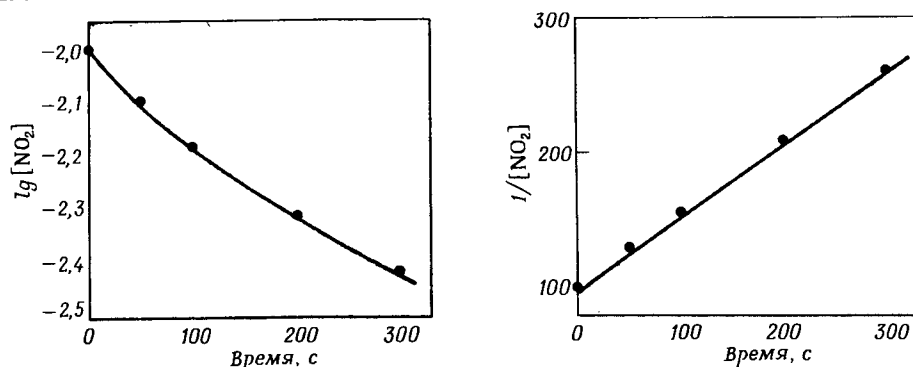


Рис. 13.4. Кинетические данные из упражнения 13.4 для реакции $2\text{NO}_2 (\text{г.}) \rightarrow 2\text{NO} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.})$ при 300°C . График зависимости $\lg [\text{NO}_2]$ от времени нелинеен, следовательно, реакция не имеет первого порядка по NO . График зависимости $1/[\text{NO}_2]$ от времени представляет собой прямую линию, и, следовательно, реакция имеет второй порядок по NO_2 .

13.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорости большинства химических реакций повышаются с ростом температуры. С этой общей закономерностью мы встречаемся во многих биологических процессах, протекающих вокруг нас. Скорость роста травы и метаболическая активность домашних насекомых больше в теплое время года, чем в холодное зимнее время. Пищу быстрее готовить в кипящей воде, чем в просто горячей. Однако не следует слишком сильно полагаться на примеры реакций в биологических системах, скорости протекания которых зависят от температуры, потому что такие реакции являются очень сложными и обычно идут в довольно узком интервале оптимальных температур. Чтобы получить более ясное представление о влиянии температуры на скорость реак-

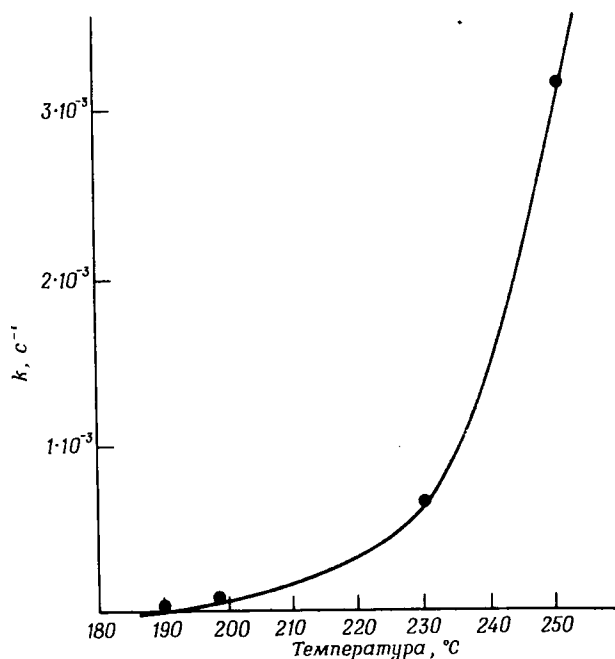


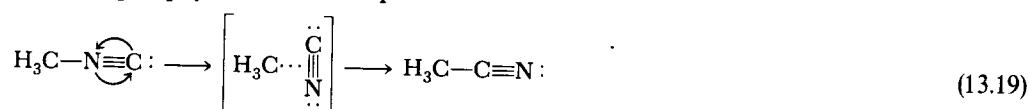
Рис. 13.5. Изменение константы скорости реакции (первого порядка) перегруппировки метилизонитрила в ацетонитрил в зависимости от температуры. (Четыре указанные на графике точки соответствуют значениям константы скорости, обсуждаемым в упражнении 13.5.)

ний, рассмотрим какую-нибудь простую реакционную систему. Исследуем, например реакцию, с которой мы уже немного знакомы, — перегруппировку метилизонитрила [уравнение (13.11)], являющуюся реакцией первого порядка. На рис. 13.5 показан график зависимости константы скорости этой реакции от температуры, установленный экспериментально. Очевидно, что скорость этой реакции при повышении температуры быстро возрастает. Более того, возрастание скорости происходит нелинейно.

Прежде чем пытаться объяснить эту зависимость, зададимся вопросом: почему вообще *любые* реакции происходят не мгновенно? Если молекулы метилизонитрила в конце концов обязательно перегруппировываются в молекулы ацетонитрила, почему бы им не сделать это сразу?

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Из молекулярно-кинетической теории газов нам известно, что при повышении температуры средняя кинетическая энергия молекул газа возрастает. Тот факт, что скорость реакции перегруппировки метилизонитрила при повышении температуры возрастает, заставляет предположить, что перегруппировка молекул может быть связана с их кинетической энергией. В 1888 г. шведский ученый Сванте Аррениус выдвинул предположение, что, прежде чем вступить в реакцию, молекулы должны получить некоторое минимальное количество энергии, чтобы перейти из одного химического состояния в другое. Такая ситуация очень напоминает изображенную на рис. 13.6. Валун, находящийся в долине *А*, имеет более низкую потенциальную энергию, чем в долине *Б*. Для того чтобы переместиться в долину *Б*, валун должен получить определенную энергию, необходимую для преодоления барьера, препятствующего переходу из одного состояния в другое. Подобно этому, молекулам может потребоваться некоторое минимальное количество энергии на преодоление сил, удерживающих их в исходном состоянии, — тогда они смогут образовать новые химические связи, создающие другую структуру. В нашем примере с метилизонитрилом можно представить себе, что для протекания перегруппировки необходимо, чтобы в этой молекуле группа $\text{N}\equiv\text{C}$ перевернулась таким образом:



Даже в том случае, если у образующегося продукта ацетонитрила устойчивость больше, чем у исходного соединения, необходимо затратить энергию на переход молекулы через относительно неустойчивое промежуточное состояние в конечную форму. На рис. 13.7 показано, как изменяется энергия молекулы вдоль этого пути реакции. Аррениус назвал энергетический барьер между энергией молекулы в исходном состоянии

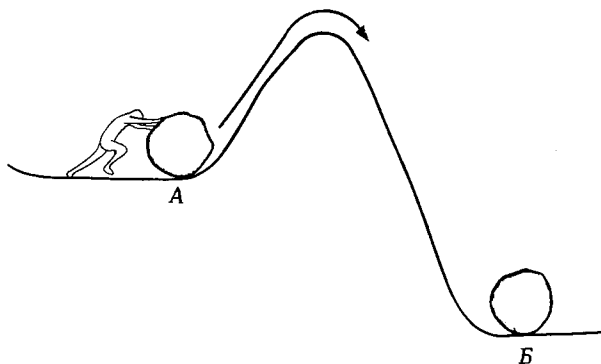


Рис. 13.6. Иллюстрация энергетического профиля реакции при помощи аналогии с перекачиванием валуна. Для того чтобы валун оказался в состоянии покоя в положении *Б* с более низкой энергией, его надо перекатить через потенциальный барьер.

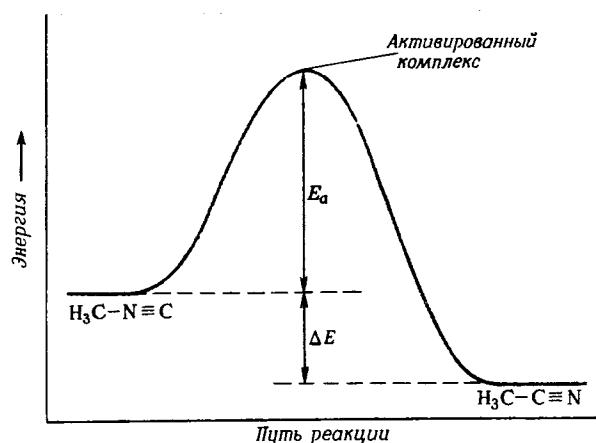


Рис. 13.7. Энергетический профиль реакции перегруппировки метилизонитрила. Прежде чем молекула метилизонитрила превратится в продукт реакции ацетонитрил, она должна преодолеть энергетический барьер активации.

и ее наивысшей энергией вдоль пути реакции энергией активации E_a . Особое расположение атомов, которому соответствует максимальная энергия, часто называют **активированным комплексом**.

Превращение $\text{H}_3\text{CN}\equiv\text{C}$ в $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{N}$ представляет собой экзотермический процесс, поэтому на рис. 13.7 показано, что продукт имеет более низкую энергию, чем реагент. Заметим, что обратная реакция оказывается эндотермической и ее активационный барьер равен сумме энергетического эффекта реакции ΔE и энергии активации прямой реакции E_a .

Перенос энергии происходит в результате столкновений между молекулами. Поэтому за определенный промежуток времени какая-нибудь молекула изонитрила может приобрести энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера и превращения в молекулу ацетонитрила. При любой температуре лишь небольшая часть столкновений происходит с энергией, достаточной для преодоления барьера реакции. Однако, как видно из рис. 9.10 (см. ч. 1), при повышении температуры распределение молекул газа по скоростям смещается в сторону более высоких значений. Таковыми же свойствами обладает распределение молекул по кинетической энергии (рис. 13.8). При повышении температуры увеличивается доля молекул, энергия которых превышает минимум, необходимый для осуществления реакции.

Для того чтобы началась перестройка связей, сталкивающиеся молекулы должны иметь не только достаточную энергию, но и определенную взаимную ориентацию. От взаимной ориентации молекул в момент столкновения зависит, поступит ли необходимая энергия в должное место, другими словами, правильно ли ориентированы атомы

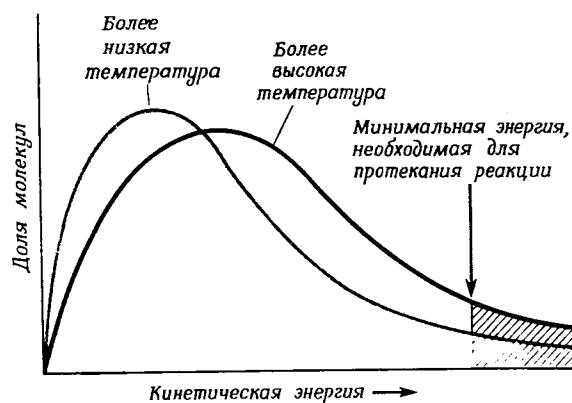


Рис. 13.8. Распределение молекул образца газа по кинетической энергии при двух различных температурах. При более высокой температуре большее число молекул имеет повышенную энергию. Поэтому в любой момент времени возрастает доля молекул с энергией, которая превышает минимальную энергию, необходимую для протекания реакции.

для образования между ними новых связей. Поэтому в действительности лишь некоторая часть столкновений, обладающих энергией, достаточной для протекания реакции, приводит к образованию продуктов.

В смеси H_2 и I_2 при обычных температурах и давлениях происходит приблизительно 10^{10} столкновений в секунду. Если бы каждое столкновение между H_2 и I_2 приводило к образованию HI , реакция закончилась бы намного быстрее, чем за одну секунду. В действительности же при комнатной температуре эта реакция протекает очень медленно. Очевидно, не каждое столкновение между молекулами приводит к реакции. В самом деле, лишь приблизительно одно из каждых 10^{13} столкновений оказывается эффективным. Только небольшая часть столкновений происходит при благоприятной для реакции ориентации молекул и с энергией, достаточной для перехода молекул через энергетический барьер, отделяющий их от продуктов. При повышении температуры возрастает не только общее число столкновений, но и доля столкновений с энергией, достаточной для осуществления реакции. При повышении температуры на каждые $10^\circ C$ скорость этой реакции утраивается.

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

Аррениус обратил внимание на то обстоятельство, что возрастание скорости большинства реакций при повышении температуры происходит нелинейно, как это видно из примера, проиллюстрированного рис. 13.5. Он установил, что в большинстве случаев константа скорости реакции подчиняется уравнению

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,30RT} \quad (13.20)$$

которое получило название **уравнения Аррениуса**. Здесь величина E_a представляет собой энергию активации, о которой уже упоминалось выше; R – молярная газовая постоянная [равная $8,314 \text{ кДж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$], T – абсолютная температура, A – постоянная или очень мало зависящая от температуры величина. Величина A называется **частотным фактором**, так как она связана с частотой молекулярных столкновений и вероятностью того, что столкновения происходят при ориентации молекул, благоприятной для реакции. Отметим, что при увеличении энергии активации E_a константа скорости k уменьшается. Следовательно, скорость реакции уменьшается при повышении ее энергетического барьера.

Если рассматривать $\lg k$ как одну переменную, а $1/T$ как другую переменную, то график уравнения (13.20) представляет собой прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой определяется величиной $-E_a/2,30R$, а точка ее пересечения с осью ординат (при $1/T = 0$) находится на высоте $\lg k = \lg A$ над осью абсцисс. Это позволяет использовать уравнение (13.20) для определения барьера реакции E_a по графику зависимости $\lg k$ от $1/T$.

Иногда бывает удобно преобразовать уравнение (13.20) так, чтобы оно отражало взаимосвязь между значениями константы скорости при двух температурах, T_1 и T_2 .

$$\text{При } T_1 \quad \lg k_1 = \lg A - \frac{E_a}{2,30RT_1}$$

$$\text{а при } T_2 \quad \lg k_2 = \lg A - \frac{E_a}{2,30RT_2}$$

Вычитая второе из этих равенств из первого, получим

$$\lg k_1 - \lg k_2 = \left(\lg A - \frac{E_a}{2,30RT_1} \right) - \left(\lg A - \frac{E_a}{2,30RT_2} \right)$$

После упрощения этого уравнения получаем

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{2,30R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (13.21)$$

Уравнение (13.21) дает удобный способ вычисления константы скорости при некоторой температуре T_1 , если известны энергия активации и константа скорости k_2 при какой-либо другой температуре T_2 .

УПРАЖНЕНИЕ 13.5

В приведенной ниже таблице указаны значения константы скорости реакции перегруппировки метилизонитрила при различных температурах (по этим данным как раз и построен график, изображенный на рис. 13.5).

Температура, °C	k , с^{-1}
189,7	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,2	$3,16 \cdot 10^{-3}$

а) Вычислите по этим данным энергию активации реакции. б) Чему равна константа скорости реакции при 430,0 К?

Решение. а) Прежде всего переведем температуру в градусы абсолютной шкалы Кельвина. Затем вычислим значения «обратной температуры» $1/T$ и найдем соответствующие значения $\lg k$. По этим данным построим новую таблицу:

T , К	$1/T$, К^{-1}	$\lg k$
462,7	$2,160 \cdot 10^{-3}$	-4,60
471,9	$2,118 \cdot 10^{-3}$	-4,29
503,3	$1,986 \cdot 10^{-3}$	-3,20
524,2	$1,907 \cdot 10^{-3}$	-2,50

График, построенный по этим данным, представляет собой прямую линию, как показано на рис. 13.9. Экспериментальные точки точно укладываются на эту линию. Для определения тангенса угла наклона прямолинейного графика на нем выбирают две достаточно далеко отстоящие друг от друга точки и определяют их координаты (как это показано на рисунке):

$$\begin{aligned} \text{тангенс угла наклона} &= \frac{-2,45 - (-4,45)}{0,00190 - 0,00214} = \\ &= -8330 \end{aligned}$$

Числитель этого отношения является безразмерной величиной, поскольку в него входят безразмерные логарифмические величины. Знаменатель имеет размерность $1/T$, т. е. К^{-1} . Следовательно, тангенс угла наклона прямолинейного графика должен иметь размерность К. С другой стороны, он равен $-E_a/2,30R$. Воспользуемся значением $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ (см. табл. 9.1, ч. 1). Тогда

$$\text{тангенс угла наклона} = \frac{-E_a}{2,30R}$$

$$\begin{aligned} E_a &= -(\text{тангенс угла наклона})(2,30R) = \\ &= -(-8330 \text{ К})(2,30) [8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \times \\ &\quad \times \left(\frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} \right) = 159 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

б) Чтобы определить константу скорости k_1 при 430 К, подставим в уравнение (13.21) величины $E_a = 159 \text{ кДж/моль}$, $k_2 = 2,52 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $T_2 = 462,7 \text{ К}$ и $T_1 = 430,0 \text{ К}$:

$$\begin{aligned} \lg \frac{k_1}{2,52 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}} &= \\ &= \frac{159 \text{ кДж/моль}}{(2,30) [8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})]} \times \\ &\quad \times \left(\frac{1}{462,7 \text{ К}} - \frac{1}{430,0 \text{ К}} \right) \left(\frac{10^3 \text{ Дж}}{1 \text{ кДж}} \right) = \\ &= -1,366 \end{aligned}$$

$$\frac{k_1}{2,52 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}} = 10^{-1,366} = 4,31 \cdot 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} k_1 &= (2,52 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1})(4,31 \cdot 10^{-2}) = \\ &= 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \end{aligned}$$

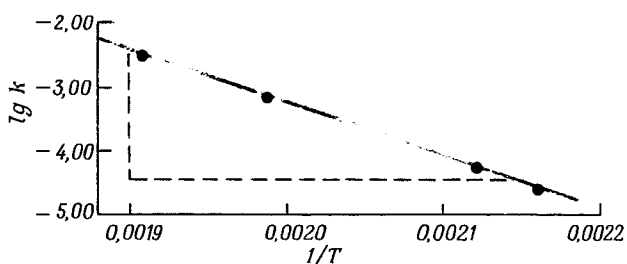


Рис. 13.9. Зависимость логарифма константы скорости реакции перегруппировки метилизонитрила от $1/T$. Линейный характер этой зависимости предсказывается уравнением Аррениуса.

13.5. Механизмы реакций

Сведения о зависимости скорости химической реакции от концентраций, температуры и давления находят широкое практическое применение. Например, такими сведениями необходимо располагать при проектировании химического завода. Чтобы знать, как ведет себя какой-нибудь химический загрязнитель, скажем гербицид (средство для борьбы с сорняками), в окружающей среде, нужно иметь сведения о том, в какие реакции он может вступать в природных условиях и с какой скоростью протекают эти реакции. Но изучение кинетики химических реакций помимо таких практических целей преследует и более фундаментальные задачи. Знание уравнения скорости реакции и ее энергии активации поможет разобраться в механизме реакции, т. е. в подробной картине ее протекания. Механизм реакции описывает ее путь или последовательность стадий, через которые она протекает, а также последовательность разрыва и образования новых связей и порядок изменений относительного положения атомов в ходе реакции. Установление детальных механизмов химических реакций представляет собой одну из величайших задач химии. Если известен механизм реакции, то с его помощью можно предсказать новые реакции и проверить эти предсказания на дополнительных экспериментах.

Простейшие механизмы имеют реакции, протекающие в одну стадию. Например, молекула может приобрести энергию, достаточную для разрыва каких-либо связей или их перегруппировки. Именно это и происходит, когда метилизонитрил превращается в ацетонитрил, как это показано на стр. 16 [реакция (13.19)]. Одностадийный процесс, в котором участвует только одна реагирующая молекула, как в данном примере, называется **мономолекулярным**.

Одностадийные реакции могут также протекать с участием двух (в этом случае реакции называются **бимолекулярными**) или трех (**тримолекулярными** реакциями) молекул. Примером бимолекулярного процесса является реакция между монооксидом азота NO и озоном O_3 , приводящая к образованию диоксида азота NO_2 и молекулярного кислорода O_2 :



Для протекания этой реакции необходимо, чтобы произошло столкновение двух молекул: NO и O_3 . Каждое столкновение, происходящее с достаточной энергией и надлежащей ориентацией, приводит к переносу атома кислорода от молекулы O_3 к молекуле NO.

Одностадийные реакции, включающие одновременное столкновение трех молекул (тримолекулярные процессы), обычно имеют гораздо меньшую вероятность, чем мономолекулярные и бимолекулярные. Вероятность одновременного столкновения четырех или большего числа молекул и тем более вероятность того, что такие столкновения будут происходить сколько-нибудь регулярно, совершенно ничтожна; поэтому такие столкновения никогда не рассматриваются как часть предполагаемого механизма реакции.

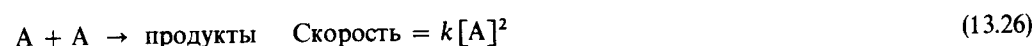
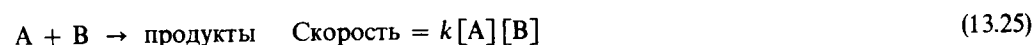
По коэффициентам полного химического уравнения реакции, вообще говоря, нельзя предсказать уравнение скорости реакции, но это можно сделать в частном случае одностадийных реакций. Рассмотрим, например, мономолекулярный процесс самого общего вида:



Ясно, что при возрастании числа молекул А число их распадов в заданный промежуток времени должно увеличиваться. Следовательно, скорость мономолекулярного процесса должна описываться уравнением первого порядка:

$$\text{скорость} = k[A] \quad (13.24)$$

В случае бимолекулярных реакций уравнение скорости должно иметь второй порядок, например:

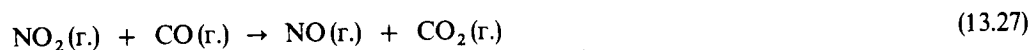


Здесь второй порядок в уравнении скорости обусловлен тем обстоятельством, что частота столкновений между молекулами А и В пропорциональна концентрациям веществ А и В.

Вообще говоря, порядок одностадийной реакции по каждому реагенту равен стехиометрическому коэффициенту при данном реагенте в полном химическом уравнении реакции. Очевидно, однако, что из рассмотрения полного химического уравнения нельзя заключить, является ли данная реакция одностадийной или состоит из нескольких последовательных стадий.

МНОГОСТАДИЙНЫЕ МЕХАНИЗМЫ

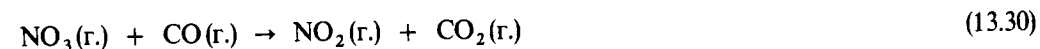
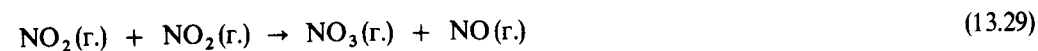
Многие химические реакции протекают в несколько мономолекулярных и бимолекулярных стадий; более того, это скорее является правилом, чем исключением. Рассмотрим, например, реакцию между диоксидом азота NO_2 и монооксидом углерода CO , приводящую к образованию монооксида азота NO и диоксида углерода CO_2 :



При температурах ниже 25°C экспериментально установленное уравнение скорости этой реакции имеет второй порядок по NO_2 и нулевой порядок по CO :

$$\text{Скорость} = k[\text{NO}_2]^2 \quad (13.28)$$

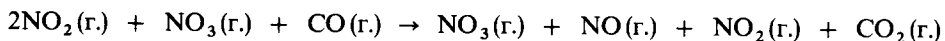
Поскольку порядок реакции не соответствует стехиометрическим коэффициентам ее полного уравнения, следует заключить, что данная реакция не может протекать в одну стадию, которая включала бы столкновение между молекулами NO_2 и CO . Предположим, что эта реакция протекает в две бимолекулярные стадии:



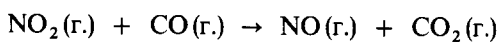
Каждая из этих стадий называется **элементарной реакцией**. На первой стадии происходит столкновение двух молекул NO_2 , в результате чего атом кислорода переходит от

одной из молекул NO_2 к другой. Образовавшийся NO_3 затем быстро передает атом кислорода молекуле CO , в результате чего получаются молекула CO_2 и опять молекула NO_2 .

Суммирование уравнений отдельных стадий реакции с многостадийным механизмом должно всегда приводить к химическому уравнению полной реакции. В рассматриваемом примере суммирование двух стадий дает



Исключая из левой и правой частей этого уравнения одинаковые члены, находим конечное уравнение полной реакции:



Поскольку NO_3 не входит ни в число реагентов, ни в число продуктов полной реакции, а лишь образуется в одной элементарной реакции и поглощается в следующей, это вещество называется **интермедиатом** (промежуточным продуктом). Реакции с многостадийным механизмом включают по одному или несколько интермедиатов.

Теперь постараемся выяснить, как экспериментально устанавливаемое уравнение скорости полной реакции связано с уравнениями скорости ее элементарных стадий. Для рассматриваемого примера уравнение скорости первой стадии имеет вид*:

$$\text{скорость} = k_1 [\text{NO}_2]^2 \quad (13.31)$$

Уравнение скорости второй стадии имеет вид

$$\text{скорость} = k_2 [\text{NO}_3] [\text{CO}] \quad (13.32)$$

Скорость полной реакции не должна быть выше скорости ее самой медленной стадии. Если одна из стадий реакции протекает намного медленнее других, то она и определяет скорость полной реакции; самая медленная стадия называется **лимитирующей** или **скоростьюопределяющей стадией**. Здесь мы сталкиваемся с ситуацией, напоминающей движение потока автомобилей через туннель. Скорость всего потока в этом случае определяется главным образом скоростью движения самых тихоходных автомобилей.

Когда механизм реакции включает скоростьопределяющую стадию, вид уравнения скорости полной реакции должен зависеть от вида уравнения скорости этой самой медленной элементарной стадии. Например, в реакции между NO_2 и CO первая стадия протекает значительно более медленно, чем вторая. Поэтому уравнение скорости полной реакции имеет такой же вид, как и уравнение скорости первой стадии:

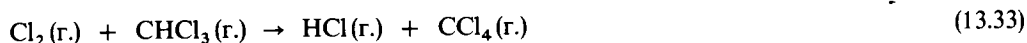
$$\text{скорость} = k [\text{NO}_2]^2$$

Теперь мы видим, почему по коэффициентам химического уравнения обычно нельзя установить уравнение скорости реакции. Уравнение скорости зависит не от всей реакции в целом, а от относительных скоростей ее элементарных стадий.

При установлении механизма химической реакции сначала экспериментально определяют ее уравнение скорости, а затем постулируют одну или несколько элементарных реакций, которые удовлетворяют найденному уравнению скорости и другим экспериментальным фактам. Если скоростьопределяющая стадия реакции протекает с участием интермедиата, то между уравнением скорости для этой стадии и экспери-

* Нижний индекс 1 у константы скорости k указывает, что она относится к первой стадии в последовательности реакций, которые описывают механизм полной реакции.

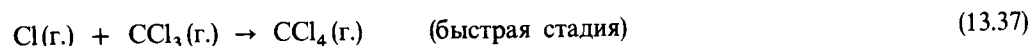
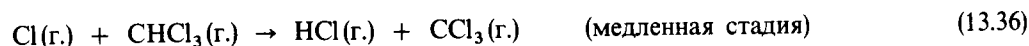
ментально установленным уравнением скорости для всего процесса в целом не существует непосредственной связи. Экспериментальное уравнение скорости реакции всегда включает только те вещества, которые присутствуют в измеримых концентрациях. Интермедиаты обычно образуются в низких, экспериментально не обнаруживаемых концентрациях и не входят в экспериментальное уравнение скорости. Чтобы пояснить сказанное, рассмотрим в качестве примера реакцию, протекающую в газовой фазе между хлором Cl_2 и хлороформом CHCl_3 :



Экспериментально установленное уравнение скорости этой реакции имеет вид

$$\text{скорость} = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3] \quad (13.34)$$

Для описания этой реакции предложен следующий механизм:



Вторая стадия этой реакции является скоростьюопределяющей. Поэтому уравнение скорости полной реакции определяется уравнением скорости этой стадии:

$$\text{скорость} = k_2 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3] \quad (13.38)$$

Чтобы выразить это уравнение скорости через концентрацию молекул Cl_2 , а не через концентрацию атомов Cl , являющихся интермедиатами, нужно найти соотношение между концентрациями Cl_2 и Cl . Поскольку каждая молекула Cl_2 образует два атома (2Cl), концентрация Cl_2 пропорциональна $[\text{Cl}]^2$. Полагая коэффициент пропорциональности между ними равным K , можно записать

$$[\text{Cl}]^2 = K [\text{Cl}_2] \quad (13.39)$$

(Здесь следовало бы воспользоваться представлениями, излагаемыми в гл. 14, разд. 14.2. Укажем лишь, что между концентрациями Cl_2 и Cl существует соотношение, основанное на стехиометрии уравнения (13.35). В общем случае концентрацию интермедиата всегда можно выразить через концентрацию молекулы или молекул, из которых он образуется.) Из уравнения (13.39) следует, что

$$[\text{Cl}] = K^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (13.40)$$

Подставляя соотношение (13.40) в уравнение скорости (13.38) для скоростьюопределяющей стадии реакции, находим

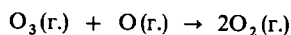
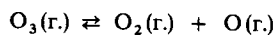
$$\text{скорость} = k_2 K^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3] \quad (13.41)$$

Две константы, входящие в это уравнение, можно объединить в одну, полагая $k = k_2 K^{1/2}$, в результате чего уравнение скорости приобретает вид, полностью совпадающий с установленным экспериментально:

$$\text{скорость} = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$$

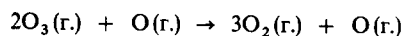
УПРАЖНЕНИЕ 13.6

Для реакции превращения озона в O_2 предложен следующий двухстадийный механизм:

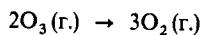


а) Напишите уравнение полной реакции; б) укажите, имеется ли в этой реакции интермедиат и какой; в) напишите уравнение скорости для каждой элементарной стадии предложенного механизма.

Решение. а) Суммирование уравнений двух элементарных стадий дает



Поскольку $O(g)$ содержится в обеих частях уравнения, его следует исключить из них, что приводит к конечному уравнению полной реакции:



б) Интермедиатом в этой реакции является $O(g)$. Он не принадлежит ни к числу исходных реагентов, ни к числу конечных продуктов, а всего лишь образуется в одной стадии и поглощается в следующей стадии.

в) Стадия 1: скорость = $k_1 [O_3]$

Стадия 2: скорость = $k_2 [O_3][O]$

Экспериментально установлено, что уравнение скорости полной реакции имеет вид

$$\text{скорость} = k [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

Такое уравнение скорости позволяет заключить, что первая стадия предложенного механизма не может быть скоростьюопределяющей. Приходится принять, что скоростьюопределяющей стадией является вторая стадия. Но поскольку $O(g)$ не входит в число исходных реагентов, он не появляется в экспериментально установленном уравнении скорости. Однако обнаружено, что концентрация O зависит от концентраций O_3 и O_2 : $[O] = K [O_3] [O_2]^{-1}$. Поэтому уравнение скорости для скоростьюопределяющей стадии согласуется с экспериментально установленным уравнением скорости полной реакции:

$$\begin{aligned} \text{скорость} &= k_2 [O_3][O] = \\ &= k_2 [O_3] K [O_3] [O_2]^{-1} = \\ &= k_2 K [O_3]^2 [O_2]^{-1} \end{aligned}$$

Константа скорости k экспериментально установленного уравнения равна $k_2 K$.

Тот факт, что некоторый механизм позволяет получить уравнение скорости, согласующееся с экспериментально установленным, еще не является доказательством правильности данного механизма. Нередко можно предложить

несколько механизмов, приводящих к одинаковому уравнению скорости. Чтобы установить, какой из этих механизмов является истинным, химики стремятся обнаружить реальное существование предложенных интермедиатов или

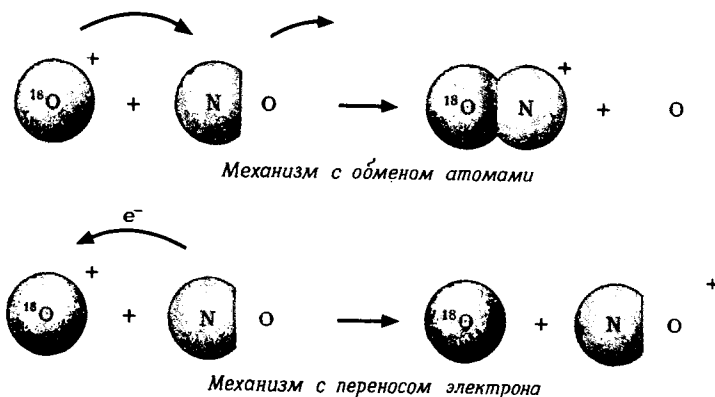
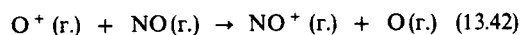


Рис. 13.10. Различные пути протекания реакции $O^+ + NO \rightarrow O + NO^+$. Результаты экспериментов с использованием меченых атомов ^{18}O показывают, что реакция осуществляется посредством переноса электрона.

пытаются выполнить другие дополнительные исследования. В качестве примера приведем следующую реакцию:



Эта реакция протекает в верхних слоях земной атмосферы. Для нее установлено уравнение: скорость = $k[\text{O}^+][\text{NO}]$, и предполагается, что она осуществляется в одну элементарную стадию. Однако можно исходить из того, что эта реакция включает разрыв связи NO и образование новой связи между N и O^+ или что она представляет собой просто перенос электрона от молекулы NO к иону O^+ . Эти две возможности иллюстрируются рис. 13.10. Для того чтобы ответить на вопрос о том, какой из двух

механизмов реально осуществляется в данной реакции, ее проводили с использованием ионов O^+ , обогащенных более редким изотопом ^{18}O . Поскольку естественное содержание этого изотопа составляет всего 0,2%, лишь 0,2% всего количества NO состоит из молекул N^{18}O . Изменяя содержание ^{18}O в продуктах реакции, можно прийти к окончательному выводу относительно истинного механизма рассматриваемой реакции (см. рис. 13.10). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что атомы ^{18}O не включаются в молекулы продукта NO^+ , а это означает, что реакция протекает по механизму электронного переноса, а не по механизму обмена.

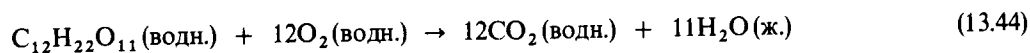
13.6. Катализ

Катализатор представляет собой такое вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само не подвергается окончательному химическому превращению в результате данного процесса. Почти все катализаторы повышают скорость реакций. Катализаторы участвуют в очень многих реакциях: в большинстве реакций, протекающих в человеческом организме, земной атмосфере, океанах и в промышленных химических процессах.

В лабораторный практикум часто включают изучение реакции получения кислорода нагреванием хлората калия KClO_3 :



Без катализатора разложение KClO_3 даже при сильном нагревании протекает очень медленно. Однако если до нагревания смешать KClO_3 с черным порошком диоксида марганца MnO_2 , то реакция протекает намного легче. После окончания этой реакции можно собрать почти весь MnO_2 в неизменившемся виде, а из этого следует, что он не влияет на конечный результат всего химического процесса. Следовательно, MnO_2 играет роль катализатора разложения KClO_3 . Рассмотрим еще один пример. Все знают, что кусочек сахара, растворенный в воде при 37°C , не подвергается окислению со сколько-нибудь значительной скоростью. Через несколько дней его можно извлечь из раствора практически неизменившимся. Однако, попадая в человеческий организм, сахар быстро окисляется и скоро превращается главным образом в диоксид углерода и воду:



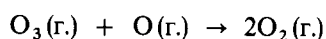
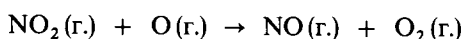
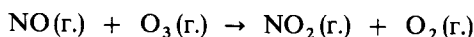
Окисление сахара в биохимической системе сильно ускоряется присутствующими в ней одним или несколькими катализаторами. Такими катализаторами являются **ферменты** — особые белковые молекулы, которые катализируют специфические биохимические реакции. (Более подробно ферменты обсуждаются в гл. 25.)

Многие прикладные химические исследования посвящены поиску новых и более эффективных катализаторов для реакций, имеющих промышленное значение. Значительные усилия исследователей направлены также на отыскание способов ингибирования или удаления катализаторов, способствующих нежелательным реакциям, например реакциям, протекающим при коррозии металлов, при процессах старения, разрушения зубов и т.п.

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Катализатор, находящийся в реакционной системе в том же фазовом состоянии что и основные участники химической реакции, называется **гомогенным катализатором**. Например, гомогенный катализатор реакции, протекающей в растворе, должен сам находиться в растворенном состоянии.

В гл. 10 мы ознакомились с простейшим случаем гомогенного катализа на примере разложения озона O_3 под действием NO . В этом примере монооксид азота играет роль катализатора, реагируя с O_3 , в результате чего образуются NO_2 и O_2 . Затем образующийся NO_2 реагирует с атомарным кислородом, присутствующим в стратосфере, и в результате снова получается NO и в качестве второго продукта O_2 . Последовательность этих реакций и их окончательный результат описываются уравнениями

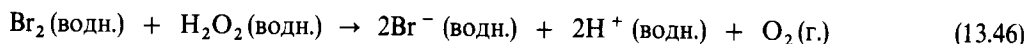


В рассматриваемом примере NO играет роль катализатора реакции разложения O_3 , потому что он повышает скорость полной реакции, но сам в результате не подвергается окончательному химическому превращению, а лишь расходуется в одной стадии реакции и вновь образуется на следующей стадии.

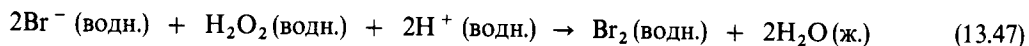
Рассмотрим еще один пример: при растворении в воде перекись водорода H_2O_2 медленно разлагается на кислород и воду:



Данная реакция обладает очень большой тенденцией к протеканию в указанном направлении. Это означает, что в конце концов практически вся перекись водорода, имевшаяся в растворе, разлагается на кислород и воду. Однако в отсутствие катализатора реакция протекает с чрезвычайно низкой скоростью. Эту реакцию могут катализировать самые разнообразные вещества, в том числе бром Br_2 . В водном растворе бром реагирует с перекисью водорода, в результате чего образуются бромид-ионы и выделяется кислород:



Этот процесс представляет собой простую окислительно-восстановительную реакцию (см. гл. 7), в которой бром восстанавливается в бромид-ион, а кислород перекиси водорода окисляется, переходя из состояния окисления -1 в H_2O_2 в нулевое состояние окисления в O_2 . Если бы кроме этой реакции ничего более не происходило, бром не был бы катализатором, поскольку он подвергается химическому превращению. Однако дело в том, что в кислом растворе перекись водорода реагирует с бромид-ионом с образованием брома:



В этой окислительно-восстановительной реакции бромид-ион окисляется перекисью водорода в молекулярный бром, а кислород перекиси водорода восстанавливается, образуя воду. Конечным результатом реакций (13.46) и (13.47) является реакция (13.45), в чем можно убедиться, просуммировав два первых уравнения. Таким образом, бром играет в данной реакции роль катализатора, поскольку он ускоряет полную реакцию, а сам не подвергается в результате окончательному превращению.

Если исходить из уравнения Аррениуса [уравнение (13.20)] для скорости химической реакции, то видно, что константа скорости k определяется энергией активации E_a

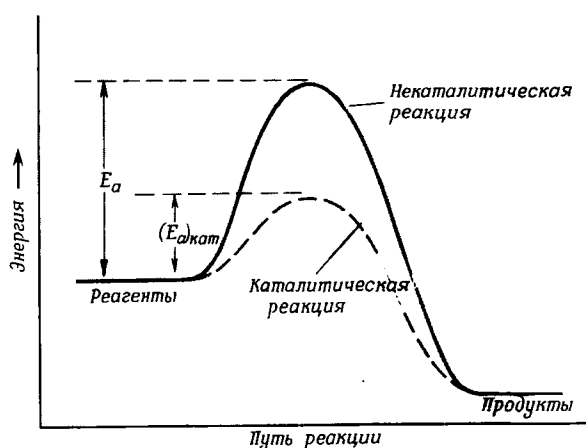


Рис. 13.11. Энергетические профили каталитической и некаталитической реакции. Действие катализатора в данном примере сводится к понижению энергии активации реакции. Обратите внимание на то, что катализатор не изменяет ни энергии реагентов, ни энергии продуктов.

и частотным фактором A . Влияние катализатора на скорость реакции может заключаться в том, что он изменяет или E_a , или A . Катализатор оказывает наиболее сильное влияние на энергию активации E_a . Как правило, катализатор понижает полную энергию активации химической реакции. Понижение E_a катализатором схематически изображено на рис. 13.11.

Обычно катализатор понижает полную энергию активации, открывая для реакции совершенно новый путь. В двух рассмотренных выше примерах катализатор вступает с реагентами в обратимую, циклическую реакцию. Например, при разложении перекиси водорода идут две последовательные реакции H_2O_2 , сначала с бромом, а затем с бромид-ионом. Поскольку эти две реакции в совокупности составляют каталитический путь разложения перекиси водорода, каждая из них должна иметь значительно более низкую энергию активации, чем некаталитическое разложение, что схематически изображено на рис. 13.12.

Все обсуждавшиеся до сих пор катализаторы (в том числе и ферменты, которые более подробно рассматриваются в гл. 25) являются гомогенными. Однако очень многие реакции катализируются веществами, которые присутствуют в реакционной системе в иной фазе по сравнению с реагентами.

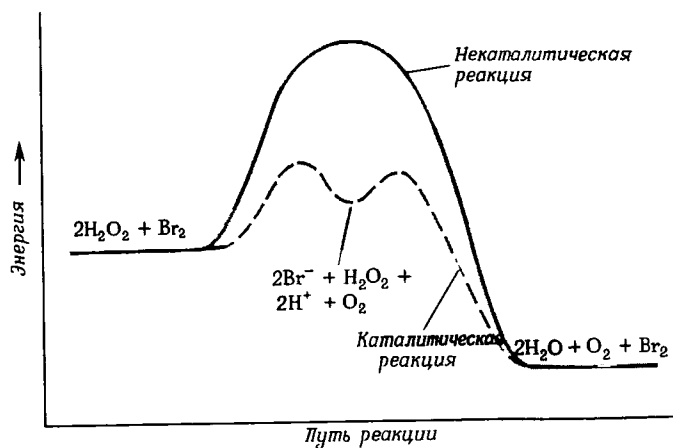


Рис. 13.12. Энергетические профили некаталитического разложения перекиси водорода, а также его разложения, катализируемого Br_2 . Каталитическая реакция включает две последовательные стадии, каждая из которых имеет более низкую энергию активации, чем некаталитическая реакция.

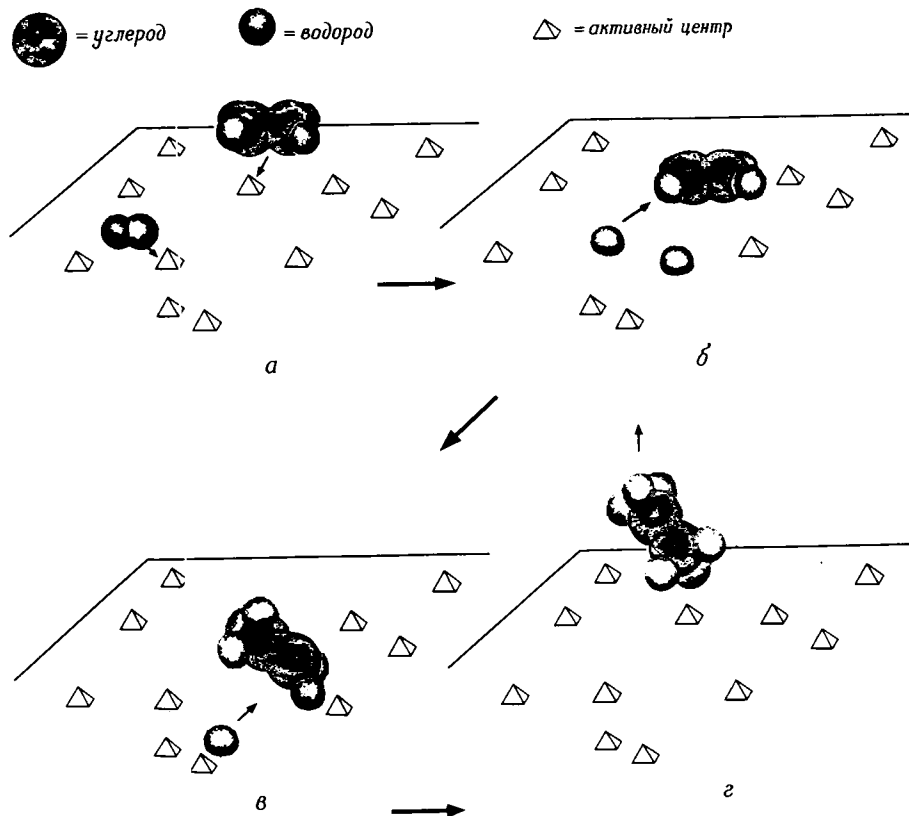


Рис. 13.13. Механизм каталитической реакции этилена с водородом на поверхности металла: а – водород и этилен адсорбируются на поверхности металла; б – разрыв связи Н—Н с образованием адсорбированных атомов водорода; в – миграция атомов водорода к адсорбированному этилену и связывание с его углеродными атомами; г – ослабление адсорбции молекулы поверхностью металла в результате образования новой связи С—Н и высвобождение этана.

связывается с другим мигрирующим атомом водорода, образовавшаяся молекула этана отделяется от поверхности (рис. 13.13, г). Освободившийся активный центр снова готов адсорбировать следующую молекулу этилена, и весь цикл повторяется сначала.

КАТАЛИЗ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУХА

Гетерогенный катализ играет важную роль в борьбе с загрязнением городского воздуха. Как было описано выше, в разд. 10,5, в образовании фотохимического смога участвуют два компонента автомобильных выхлопных газов – оксиды азота и несгоревшие углеводороды. Кроме того, выхлопные газы автомобилей могут содержать большое количество монооксида углерода. Даже при самом тщательном проектировании двигателя и подборе характеристик горючего нормальные условия эксплуатации автомобилей не позволяют снизить содержание этих загрязнителей в выхлопных газах двигателя до приемлемого уровня. Поэтому, прежде чем они попадут в воздух, их необходимо каким-то образом удалять из выхлопных газов. Для этого предназначен каталитический преобразователь.

Каталитический преобразователь, действие которого схематически изображено на рис. 13.14, должен выполнять две функции: 1) окислять СО и несгоревшие углеводороды до диоксида углерода и воды и 2) восстанавливать оксиды азота до газообраз-

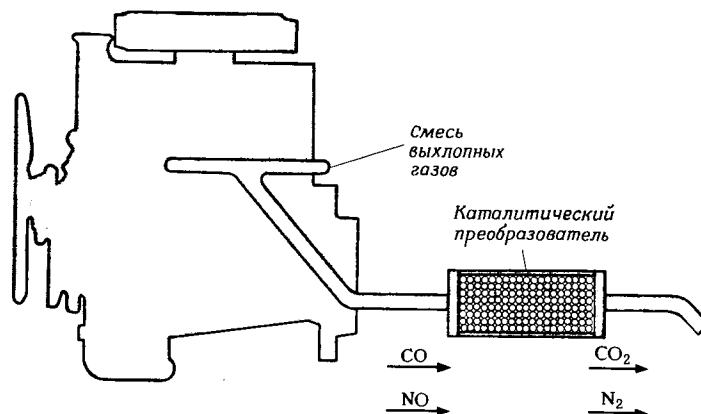
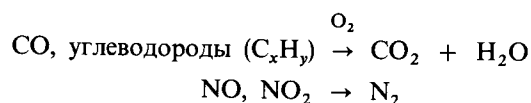


Рис. 13.14. Схема действия каталитического преобразователя автомобильных выхлопных газов.

ного азота:



Для выполнения этих двух функций требуется применение двух совершенно различных катализаторов. Создание единой успешно действующей каталитической системы является очень трудной задачей. Участвующие в ней катализаторы должны иметь высокую эффективность в широком интервале температур, быть устойчивыми к отравлению различными примесями, содержащимися в бензине, которые также выбрасываются в составе выхлопных газов, и, наконец, обладать достаточной механической прочностью, чтобы противостоять турбулентному течению выхлопных газов и механическим сотрясениям при вождении автомобиля в различных условиях на расстояния в многие тысячи километров.

Катализаторами, которые обеспечивают сгорание CO и углеводородов, являются, как правило, оксиды переходных и благородных металлов, например платины. Для этого можно использовать смесь оксидов двух различных металлов, например CuO и Cr_2O_3 . Эти вещества наносят на специальный носитель, который обеспечивает оптимальный контакт между выхлопными газами и поверхностью катализатора (рис. 13.15). На практике с этой целью используются гранулы и ульевидные структуры,

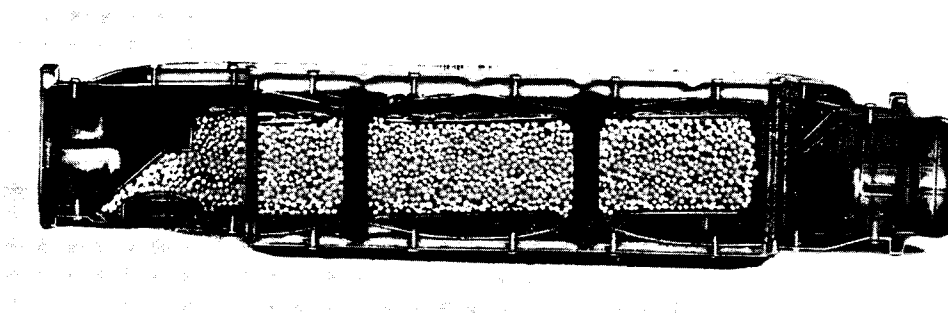


Рис. 13.15. Вид каталитического преобразователя автомобильных выхлопных газов в разрезе. Внутренность преобразователя наполнена гранулами, пропитанными катализатором, который способствует полному сгоранию CO и углеводородов. (Фотография является собственностью фирмы General Motors Corp.)

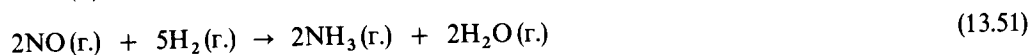
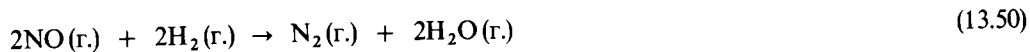
изготовленные из глинозема Al_2O_3 и пропитанные катализаторами. На таких катализаторах в первую очередь адсорбируется газообразный кислород, который также имеется в выхлопных газах. В результате адсорбции связь $\text{O}—\text{O}$ в молекулах O_2 ослабляется, что приводит к появлению атомов кислорода, способных реагировать с адсорбированными молекулами CO с образованием CO_2 . Подобным же образом, по-видимому, происходит окисление углеводородов, причем исходной стадией является адсорбция углеводородов, сопровождаемая разрывом связи $\text{C}—\text{H}$.

Восстановлению оксидов азота благоприятствуют термодинамические факторы. Например, они способствуют разложению NO на N_2 и O_2 , хотя эта реакция протекает чрезвычайно медленно. Следовательно, для ее осуществления необходим катализатор. Наиболее эффективными катализаторами этой реакции являются оксиды переходных и благородных металлов, т.е. вещества тех же самых типов, которые катализируют окисление CO и углеводородов. Однако катализаторы, эффективно действующие в одной реакции, обычно оказываются гораздо менее активными в другой. Поэтому приходится подбирать каталитическую систему, состоящую из двух различных компонентов.

В качестве иллюстрации трудностей, с которыми сталкиваются при разработке каталитических преобразователей, укажем, что одним из наиболее распространенных продуктов восстановления оксидов азота в выхлопных газах является аммиак. Его образование объясняется тем, что в выхлопных газах содержатся пары воды, которые в присутствии катализатора вступают в реакцию с CO , образуя H_2 :



Водород затем адсорбируется на катализаторе и реагирует с NO , в результате чего образуется N_2 или NH_3 :



Аммиак сам по себе, разумеется, является нежелательным загрязнителем воздуха. Кроме того, он может реагировать с кислородом на поверхности катализатора, образуя NO и H_2O , что возвращает нас к исходным веществам. Таким образом, очевидно, что каталитическая система для восстановления оксидов азота не должна приводить к значительному образованию аммиака.

Как выяснилось в последнее время, дополнительная проблема связана с тем, что в каталитическом преобразователе возможно окисление SO_2 в SO_3 . В любом бензине имеется небольшое количество серы, которая обычно появляется в выхлопных газах в виде SO_2 . В каталитическом преобразователе SO_2 каталитически окисляется в SO_3 . Поскольку SO_3 легко растворяется в воде с образованием серной кислоты, которая вызывает сильную коррозию металлов (см. разд. 10.5, ч. 1), появление SO_3 в выхлопных газах может привести к усилению коррозии и оказать вредное влияние на здоровье населения в районах, находящихся вблизи транспортных магистралей.

Активность каталитических преобразователей по мере их использования уменьшается в связи с потерями активного катализатора, его растрескиванием и выкрошиванием в результате чередующихся нагревания и охлаждения, а также из-за отравления катализатора. Одним из наиболее активных каталитических ядов является свинец, который входит в состав тетраметилсвинца $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ или тетраэтилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, добавляемых к бензину в качестве антидетонаторных присадок. Использование горючего со свинцовыми присадками вызывает настолько сильное отравление катализаторов, что в США с 1975 г. стали выпускать автомобили с двигателями, работающими на горючем без свинцовых присадок.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

В данной главе мы изучали, как устанавливается количественное соотношение между скоростью химической реакции и концентрациями реагентов. **Константа скорости** реакции представляет собой коэффициент пропорциональности между скоростью реакции и соответствующей функцией концентраций реагентов. Такую функцию приходится устанавливать экспериментальным путем, варьируя концентрации реагентов и наблюдая за их влиянием на скорость реакции. Уравнение, выражающее скорость реакции через произведение константы скорости на некоторую функцию концентраций реагентов, называется **уравнением скорости**. Скорость реакции первого порядка пропорциональна концентрации одного реагента в первой степени. Для такой реакции график зависимости $\lg [X]_t$, где $[X]_t$ — концентрация реагента X в момент времени t , от времени представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $-k/2,3$, где k — константа скорости реакции первого порядка. **Период полупревращения** $t_{1/2}$ для реакции первого порядка определяется отношением $0,693/k$. Более сложные реакции приводят к различным выражениям для константы скорости и периода полупревращения.

Для того чтобы реагенты могли вступить во взаимодействие и образовывать продукты, они должны обладать определенным минимумом энергии, который называется **энергией активации**. При значительной энергии активации лишь очень небольшая часть всех столкновений между реагентами обеспечивает их энергией, необходимой для преодоления энергетического барьера активации и образования продуктов реакции. По характеру зависимости константы скорости реакции от температуры можно определить энергию активации данной реакции; для этого пользуются **уравнением Аррениуса**: $\lg k = \lg A - E_a/2,30RT$.

Экспериментально установленное уравнение скорости реакции, а также другие сведения о ее кинетике, в частности данные об энергии активации, результаты экспери-

ментов с изотопным мечением и т.п., позволяют устанавливать подробную картину протекания реакции. Полная реакция может идти через несколько последовательных элементарных стадий. Если одна из них протекает медленнее других, то она является **скоростьюопределяющей (лимитирующей) стадией**. Последовательность элементарных стадий, через которые протекает полная реакция, называется **механизмом реакции**.

Энергетический барьер активации, который отделяет реагенты от продуктов, можно понизить при помощи **катализатора**. Катализатор — это вещество, которое повышает скорость реакции, но в результате само не подвергается окончательному химическому превращению. Различают **гомогенные** катализаторы, находящиеся в том же фазовом состоянии, что и реагенты, и **гетерогенные** катализаторы, которые по фазовому состоянию отличаются от реагентов. Гетерогенные катализаторы играют чрезвычайно важную роль в крупнотоннажных промышленных химических процессах, а также в таких устройствах, как каталитические преобразователи выхлопных газов для автомобилей.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Выражать скорость заданной реакции через изменения концентрации какого-либо реагента или продукта с течением времени.
2. Вычислять среднюю скорость реакции за некоторый промежуток времени по заданным концентрациям какого-либо реагента или продукта в начале и в конце этого промежутка времени.
3. Вычислять мгновенную скорость реакции по графику зависимости концентраций реагента или продукта от времени.
4. Объяснять смысл термина «константа скорости» и знать, в каких единицах

измеряются константы скорости реакций первого и второго порядка.

5. Вычислять скорость, константу скорости или концентрацию реагента по заданному уравнению скорости и заданным значениям двух из этих переменных.
6. Пользоваться уравнением (13.14) либо (13.15) (для реакций первого порядка) или уравнением (13.18) (для реакций второго порядка) с целью определения а) концентрации реагента или продукта в любой момент времени после начала реакции, б) времени, необходимого, чтобы прореагировала заданная доля образца, в) времени, необходимого, чтобы концентрация реагента достигла определенного уровня.
7. При помощи уравнений (13.15) и (13.18) графически определять, какой порядок – первый или второй – имеет уравнение скорости реакции.
8. Объяснять смысл понятия «период полупревращения» и знать соотношение между периодом полупревращения и константой скорости реакций первого порядка.
9. Объяснять смысл понятия «энергия активации» и знать, как она связана с зависимостью скорости реакции от температуры.
10. Определять энергию активации реакции по данным о зависимости константы скорости от температуры (уравнение Аррениуса).
11. Объяснять, что такое механизм реакции, при помощи понятий об элементарных стадиях, скоростьопределяющей стадии и интермедиате.
12. Устанавливать уравнение скорости для реакции со скоростьюопределяющей стадией по заданным элементарным стадиям и сведениям об их относительных скоростях или, наоборот, предлагать вероятный механизм реакции на основании заданного для нее уравнения скорости.
13. Описывать влияние катализатора на энергетические требования к реакции.
14. Перечислять факторы, оказывающие наибольшее влияние на активность гетерогенного катализатора.
15. Объяснять принцип действия катали-

ческого преобразователя в выхлопной системе автомобильного двигателя.

Важнейшие понятия

К важнейшим понятиям и выражениям, впервые введенным в данной главе, относятся следующие.

Активированный комплекс (разд. 13.4) – особое расположение атомов в молекулах реагентов и продуктов, соответствующее состоянию с максимальной энергией при протекании скоростьопределяющей стадии реакции.

Гетерогенный катализатор (разд. 13.6) – катализатор, находящийся в ином фазовом состоянии, чем реагенты.

Гомогенный катализатор (разд. 13.6) – катализатор, находящийся в одинаковом фазовом состоянии с реагентами.

Интермедиат (разд. 13.5) – вещество, образовавшееся на одной элементарной стадии многостадийного механизма и израсходованное на другой его стадии; оно не входит ни в число реагентов, ни в число продуктов полной реакции.

Катализатор (разд. 13.6) – вещество, изменяющее скорость химической реакции, но само не подвергающееся окончательному химическому превращению в данном процессе.

Каталитический преобразователь (разд. 13.6) – каталитическая система, встроенная в выхлопную трубу автомобиля с целью удаления из выхлопных газов CO, NO и несгоревших углеводородов.

Константа скорости (разд. 13.2) – коэффициент пропорциональности между скоростью реакции и концентрациями реагентов в уравнении скорости.

Механизм (разд. 13.5) химической реакции – подробная картина или модель протекания реакции; другими словами, это последовательность разрыва и образования связей, а также изменений в относительном расположении атомов при протекании реакции.

Период полупревращения (разд. 13.3) реакции – время, необходимое для того, чтобы концентрация реагента стала равна половине суммы исходного и конечного значений.

Порядок реакции (разд. 13.2) – сумма по-

казателей степеней концентраций всех реагентов, входящих в уравнение скорости реакции.

Реакция первого порядка (разд. 13.3) – реакция, скорость которой пропорциональна концентрации только одного реагента, взятой в первой степени.

Скоростьопределяющая (лимитирующая) стадия (разд. 13.5) химической реакции – самая медленная стадия реакции, протекающей через ряд последовательных элементарных стадий от реагентов к продуктам.

Скорость реакции (разд. 13.1) определяется по уменьшению концентрации какого-либо реагента или увеличению концентрации какого-либо продукта реакции со временем. Ее можно выразить как среднюю скорость за некоторый промежуток времени или как мгновенную скорость в определенный момент времени.

Уравнение Аррениуса (разд. 13.4) связы-

вает константу скорости реакции с частотным фактором A , энергией активации E_a и температурой T : $\lg k = \lg A - E_a/2,30RT$.

Уравнение скорости (разд. 13.2) – уравнение, выражающее скорость реакции через математическую функцию концентраций реагентов (а иногда и продуктов).

Фермент (разд. 13.6) – белковая молекула, играющая роль катализатора специфических биохимических реакций.

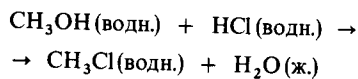
Элементарная реакция (разд. 13.5) – одностадийная мономолекулярная, бимолекулярная или тримолекулярная реакция. Многостадийный механизм включает две или несколько таких реакций.

Энергия активации E_a (разд. 13.4) – минимальная энергия, которую должны получить реагенты в химической реакции, чтобы преодолеть барьер, препятствующий образованию продуктов.

ЗАДАЧИ

Скорость реакции, уравнение скорости и константа скорости

13.1*. При измерении скорости исчезновения ионов H^+ в реакции



получены следующие данные:

Время, мин	$[H^+]$, моль/л
0	1,85
79	1,67
158	1,52
316	1,30
632	1,00

Вычислите среднюю скорость реакции за промежуток времени между каждыми двумя последовательными измерениями.

13.2*. Перегруппировку метилизонитрила CH_3NC изучали в газовой фазе при $215^\circ C$ и получили следующие кинетические данные:

Время, с	Давление CH_3NC , мм рт. ст.
0	502
2000	335
5000	180
8000	95,5
12000	41,7
15000	22,4

а) Пользуясь этими данными, постройте график зависимости давления CH_3NC от времени. Затем постройте касательные к этой кривой в точках, отвечающих моментам времени $t = 0,5000$ и 10000 с. Определите скорость реакции в эти моменты времени. б) Исходя из того, что уравнение скорости этой реакции имеет первый порядок по CH_3NC , определите значения константы скорости в моменты времени $t = 0,5000$ и 10000 с.

13.3. Пользуясь данными, приведенными в условии задачи 13.1, постройте график зависимости $[H^+]$ от времени. Затем постройте касательные к этой кривой в точках, отвечающих моментам времени $t = 100$ и 500 мин. Определите скорость реакции в эти моменты времени.

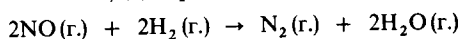
13.4*. Для каждой из указанных ниже реак-

ций определите соотношение между скоростью расходования каждого реагента и скоростью образования каждого продукта:

- а) $3\text{H}_2(\text{г.}) + \text{N}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г.})$
 б) $2\text{NOCl}(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.})$
 в) $\text{HI}(\text{г.}) + \text{CH}_3\text{I}(\text{г.}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.})$

13.5. Найдено, что средняя скорость расходования озона в реакции $2\text{O}_3(\text{г.}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{г.})$ за некоторый промежуток времени равна $9,0 \cdot 10^{-3}$ атм/с. Какова скорость образования O_2 за этот промежуток времени?

13.6. а) Для реакции



определите соотношение между скоростью расходования NO и скоростью образования N_2 .

б) Указанная выше реакция имеет первый порядок по H_2 и второй порядок по NO . Напишите для нее уравнение скорости. в) В каких единицах выражается константа k скорости этой реакции, если концентрации реагентов выражены в молях на литр (моль/л)?

13.7*. Рассмотрим гипотетическую реакцию $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{продукты}$. Для каждого из перечисленных ниже возможных уравнений скорости такой реакции укажите порядок реакции по реагенту А, по реагенту В и полный порядок реакции: а) скорость $= k[\text{A}][\text{B}]$; б) скорость $= k[\text{A}]^2$; в) скорость $= k[\text{A}][\text{B}]^2$.

13.8. В каких единицах выражается константа скорости в каждом из уравнений скорости, приведенных в предыдущей задаче 13.7, если концентрации реагентов измеряются в моль/л, а скорость в моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

13.9*. Для каждого из уравнений скорости, приведенных в задаче 13.7, укажите, как изменяется скорость реакции при следующих условиях: а) если концентрация реагента А удваивается, а концентрация реагента В остается прежней; б) если концентрация реагента В удваивается, а концентрация реагента А остается без изменений.

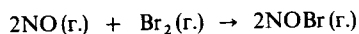
13.10. Какое влияние на скорость реакции оказывает удвоение концентрации реагента, по которому реакция имеет следующий порядок: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3; д) 1/2?

13.11*. Допустим, что для гипотетической реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{С}$ получены следующие кинетические данные:

Эксперимент	[A], моль/л	[B], моль/л	$\Delta[\text{C}]/\Delta t$, моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0,20	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,40	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,20	0,20	$2,8 \cdot 10^{-4}$

а) Напишите уравнение скорости этой реакции. б) Каков порядок этой реакции по реагенту А, по реагенту В и ее полный порядок? в) Определите численное значение константы скорости данной реакции.

13.12. Для реакции между монооксидом азота и бромом, протекающей в газовой фазе при 273°C ,



получены следующие данные:

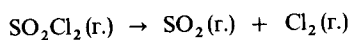
Эксперимент	[NO], моль/л	[Br ₂], моль/л	Начальная скорость образования NOBr, моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0,10	0,10	12
2	0,10	0,20	24
3	0,20	0,10	48
4	0,30	0,10	108

а) Определите уравнение скорости данной реакции. б) Вычислите значение ее константы скорости. в) Каково соотношение между скоростью образования NOBr и скоростью расходования Br_2 ?

13.13*. Установлено, что разложение некоторого вещества протекает по уравнению первого порядка. Если концентрация этого вещества уменьшается до половины исходного значения за время $2,5 \cdot 10^3$ с, то каково значение константы скорости его разложения?

13.14. Установлено, что вещество разлагается по реакции первого порядка. Если известна константа скорости $k = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, то какой период полупревращения имеет эта реакция?

13.15*. Реакция

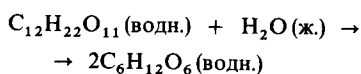


имеет первый порядок по SO_2Cl_2 . При помощи указанных ниже кинетических данных определите значение константы скорости этой реакции первого порядка:

Время, с	Давление SO_2Cl_2 , атм
0	1,000
2500	0,947
5000	0,895
7500	0,848
10000	0,803

13.16. Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, которая больше известна под названием столового сахара, в разбавленном кислом растворе превращается в два более простых сахара, глюкозу и фруктозу.

Каждый из этих сахаров имеет молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$, хотя они отличаются по молекулярной структуре. Реакция описывается уравнением



В результате изучения скорости этой реакции при температуре 23°C и концентрации HCl $0,5$ моль/л были получены следующие данные:

Время, мин	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$, моль/л
0	0,316
39	0,274
80	0,238
140	0,190
210	0,146

Какой порядок по концентрации сахарозы имеет эта реакция – первый или второй? Каково численное значение константы скорости этой реакции?

13.17. Реакция, имеющая второй порядок по реагенту А, за 350 мин проходит на 50%. Если $[A]_0 = 1,35$ моль/л, то каково значение константы скорости этой реакции?

13.18*. Константа скорости газофазного разложения N_2O_5 на NO_2 и O_2 , являющегося процессом первого порядка, при 65°C равна $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. а) Если в начале реакции в сосуде объемом 500 мл содержится 0,500 моля N_2O_5 , то сколько молей N_2O_5 останется там по истечении 5,00 мин? б) Сколько времени должно пройти для того, чтобы количество N_2O_5 уменьшилось до 0,100 моля?

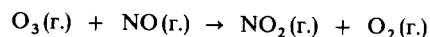
13.19. Константа скорости разложения некоторого антибиотика в воде, протекающего по уравнению первого порядка, при 20°C равна $1,29 \text{ год}^{-1}$. а) Если $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствор антибиотика хранится при 20°C в течение 1 месяца, то какова в нем концентрация антибиотика по прошествии этого времени? Какой она станет через 1 год? б) Через какое время концентрация антибиотика в растворе достигнет значения $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$?

Влияние температуры на скорость реакции, энергия активации

13.20. Изобразите энергетические профили (подобные показанным на рис. 13.7, 13.11 и 13.12) для одностадийных реакций, характеризующихся следующими значениями E_a и ΔE : а) $E_a = 100 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E = -50 \text{ кДж/моль}$; б) $E_a = 50 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E = -120 \text{ кДж/моль}$; в) $E_a = 120 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E = 50 \text{ кДж/моль}$.

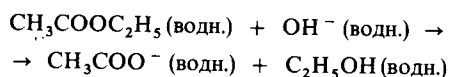
13.21*. а) Какая из реакций, перечисленных в задаче 13.20, самая быстрая? Какая из них самая медленная? б) В каком из этих случаев обратная реакция имеет наибольшую скорость? В каком случае обратная реакция имеет наименьшую скорость?

13.22. Изобразите энергетический профиль каждой из следующих реакций: а) Некаталитическое разложение $H_2O_2(\text{водн.})$ на $O_2(\text{г.})$ и $H_2O(\text{ж.})$, для которого $E_a = 75,3 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta E = -98,1 \text{ кДж/моль}$. б) Реакция



для которой $E_a = 10,3 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta E = -199,6 \text{ кДж/моль}$.

13.23*. В результате измерения скорости реакции

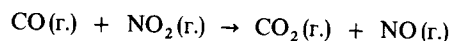


при нескольких температурах были получены следующие данные:

Температура, $^\circ\text{C}$	k , моль $^{-1}$ л $\cdot$ с $^{-1}$
15	0,0521
25	0,101
35	0,184
45	0,332

При помощи этих данных постройте график зависимости $\lg k$ от $1/T$. По этому графику определите энергию активации E_a .

13.24. Для температурной зависимости константы скорости реакции



получены следующие данные:

Температура, $^\circ\text{C}$	k , моль $^{-1}$ л $\cdot$ с $^{-1}$
600	0,028
650	0,22
700	1,3
750	6,0
800	23

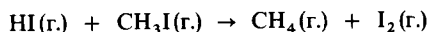
На основании этих данных найдите энергию активации реакции E_a и частотный фактор A .

13.25*. Энергия активации E_a для некоторой реакции равна $70,0 \text{ кДж/моль}$. Какое влияние на ее скорость оказывает повышение температуры а) от $25,0$ до $35,0^\circ\text{C}$; б) от 100 до 110°C ? (Предполагается, что кинетические параметры E_a и A не зависят от температуры.)

13.26. Для реакции газофазного разложения HI на H_2 и I_2 установлено, что $E_a = 182$ кДж/моль, а константа скорости при 700°C равна $1,57 \cdot 10^{-3}$ моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$. Какое значение имеет эта константа скорости а) при 600°C ; б) при 800°C ?

13.27*. Константа скорости k некоторой реакции при 25°C равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$. Вычислите значение константы скорости этой реакции при 100°C , если известно, что а) $E_a = 67,0$ кДж/моль; б) $E_a = 134$ кДж/моль.

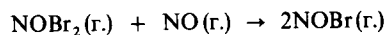
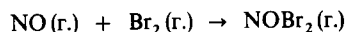
13.28. Для реакции



константа скорости имеет величину $1,7 \times 10^{-2}$ с $^{-1}$ при 430 К и $9,5 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ при 450 К. Каково численное значение энергии активации E_a данной реакции?

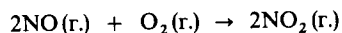
Механизм реакции, катализ

13.29*. Для реакции NO с Br_2 , в результате которой образуется NOBr, предложен следующий механизм:

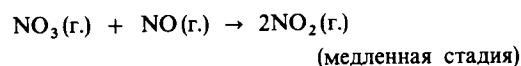
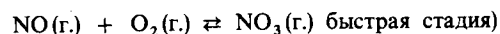


а) Укажите интермедиат, образующийся в этой реакции. б) Напишите уравнение скорости для каждой стадии механизма реакции. в) Каким должно быть уравнение скорости полной реакции, если ее первая стадия очень медленная, а вторая очень быстрая? г) Экспериментально установленное уравнение скорости рассматриваемой реакции имеет вид: скорость = $k[NO]^2[Br_2]$. Если предложен правильный механизм реакции, то какой вывод можно сделать об относительных скоростях первой и второй стадий реакции?

13.30. Уравнение скорости реакции



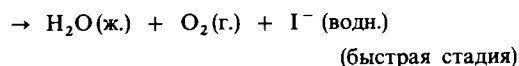
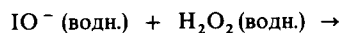
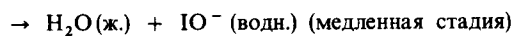
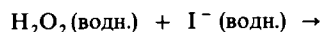
имеет вид: скорость = $k[NO]^2[O_2]$. Для этой реакции предложен следующий механизм:



Объясните, каким образом предложенный механизм приводит к экспериментально наблюдаемому уравнению скорости.

13.31. Разложение перекиси водорода катализируется иодид-ионом. Предполагается, что каталитическая реакция протекает по двухста-

дийному механизму:



Изобразите энергетические профили некаталитического разложения H_2O_2 , а также каталитической реакции, которые согласуются с описанным выше механизмом.

13.32*. Активность гетерогенного катализатора очень сильно зависит от способа его получения и предварительной обработки. Объясните, в чем причина такой зависимости.

13.33. При реакции D_2 с этиленом C_2H_4 в присутствии тонко измельченного катализатора образуется этан, в молекулах которого содержатся два атома дейтерия CH_3D-CH_3D . (Дейтерий представляет собой изотоп водорода с массовым числом 2.) Количество этана, в молекулах которого оба атома дейтерия присоединены к одному атому углерода, например CH_3-CHD_2 , очень незначительно. Объясните причину этого явления, основываясь на последовательности стадий процесса каталитического гидрирования.

Дополнительные задачи

13.34*. а) Назовите три фактора, изменение которых может повлиять на скорость какой-либо конкретной реакции. б) Объясните на молекулярном уровне, как осуществляется влияние каждого указанного вами фактора.

13.35. Какими факторами определяется вероятность того, что столкновение молекул приводит к химической реакции?

13.36. Вычислите среднюю скорость реакции за первые 100 с ее протекания, если в начале реакции концентрация реагента составляла $0,200$ М, а спустя 100 с она стала равной $0,187$ М.

13.37. а) Как связана скорость расходования N_2O_5 со скоростями образования NO_2 и O_2 в реакции



б) Если уравнение скорости данной реакции имеет вид: скорость = $k[N_2O_5]$, в чем различие между константой скорости расходования N_2O_5 и константой образования NO_2 ?

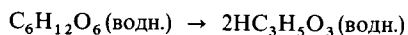
13.38*. Установлено, что некоторая реакция описывается кинетическим уравнением: скорость = $k[A]^2[B]$. На какие члены этого уравнения повлияет а) удвоение концентрации

реагента А; б) внесение катализатора; в) повышение концентрации реагента А в 2 раза и одновременное уменьшение концентрации реагента В в 4 раза; г) повышение температуры?

13.39. Окисление NO молекулами O_3 играет важную роль в образовании фотохимического смога (см. разд. 10.5, ч. 1); эта реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов, т.е. общий второй порядок, а ее константа скорости при $28^\circ C$ равна $1,5 \cdot 10^7$ моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$. Какова скорость окисления NO, если концентрации NO и O_3 равны каждая по $2 \cdot 10^{-8}$ М?

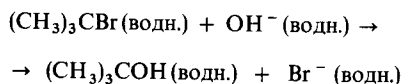
13.40*. Объясните, почему в общем случае стехиометрические коэффициенты полного уравнения химической реакции не определяют порядок реакции по соответствующим реагентам и не могут быть использованы для составления уравнения скорости реакции.

13.41. Анаэробное (в отсутствие воздуха) разложение глюкозы с образованием молочной кислоты протекает по уравнению



Эта реакция происходит в мышечных тканях организма при их напряженной деятельности, когда энергетические потребности клеток превышают количество поступающего в них O_2 , достаточное для нормального окислительного разложения глюкозы на CO_2 и H_2O . Накопление молочной кислоты вызывает усталость мышечных тканей и появление учащенного дыхания, в результате чего в организм поступает кислород O_2 , необходимый для разложения молочной кислоты. Допустим, что при выполнении лабораторной работы требуется определить скорость превращения глюкозы в молочную кислоту при $25^\circ C$. Опишите процедуру, при помощи которой можно получить такие данные.

13.42. Реакция $(CH_3)_3CBr$ с гидроксид-ионом приводит к образованию $(CH_3)_3COH$:

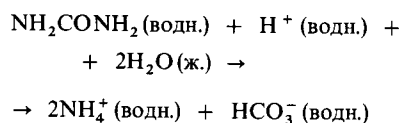


В результате изучения этой реакции при $55^\circ C$ были получены следующие данные:

Эксперимент	$[(CH_3)_3CBr]$ моль/л	$[OH^-]$, моль/л	Начальная скорость, моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$
1	0,10	0,10	$1,0 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	$2,0 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Напишите уравнение скорости данной реакции и вычислите ее константу скорости.

13.43*. Мочевина NH_2CONH_2 является конечным продуктом метаболизма белков в организме животных. Разложение мочевины в 0,1 М растворе HCl происходит по уравнению



Эта реакция имеет первый порядок по концентрации мочевины. Если $[мочевина] = 0,200$ М, то скорость реакции при $61,05^\circ C$ равна $8,56 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$. а) Каково численное значение константы скорости k этой реакции? б) Какова концентрация мочевины в растворе с начальной концентрацией 0,500 М по прошествии $5,00 \cdot 10^3$ с?

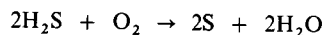
13.44. Период полупревращения для некоторой реакции первого порядка равен 75 мин. Каково значение константы скорости этой реакции, выраженное в с $^{-1}$?

13.45. Газофазное разложение HI на H_2 и I_2 характеризуется следующими данными:

Время, ч	$[HI]$, моль/л
0	1,00
2,0	0,50
4,0	0,33
6,0	0,25

Какой порядок по HI (первый или второй) имеет данная реакция? Каково численное значение ее константы скорости?

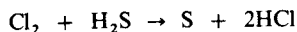
13.46*. Сероводород H_2S является распространенным и вредным загрязнителем промышленных сточных вод. Один из способов его удаления основан на окислении сероводорода растворенным в воде кислородом:



Полагая, что эта реакция протекает по уравнению второго порядка и имеет первый порядок по каждому реагенту, определите, как зависит скорость удаления H_2S от концентрации растворенного в воде кислорода. Допустим, что концентрация растворенного H_2S в загрязненной воде равна $5 \cdot 10^{-6}$ М. Концентрация растворенного в воде кислорода в равновесии с воздухом составляет приблизительно $2,6 \cdot 10^{-4}$ М. Если константа скорости уравнения второго порядка для окисления H_2S равна $4 \cdot 10^{-5}$ моль $^{-1}$ ·л·с $^{-1}$, то какова начальная скорость окисления H_2S ?

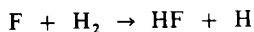
13.47. Реакция Cl_2 с H_2S в воде, протекаю-

щая по уравнению



имеет первый порядок по каждому реагенту. Константа скорости этой реакции второго порядка при 28°C имеет значение $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$. Если в заданный момент времени концентрация H_2S составляет $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, а концентрация Cl_2 равна $0,05 \text{ М}$, то какова при этом скорость образования HCl ?

13.48. В результате изучения реакции



в газовой фазе при различных температурах было установлено, что она имеет энергию активации 22 кДж/моль . Полное изменение энергии в этой реакции $\Delta E = -130 \text{ кДж/моль}$. Изобразите энергетический профиль реакционной системы как функцию координаты реакции?

13.49. Гидролиз некоторого хлорорганического соединения в воде представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой зависит от температуры следующим образом:

Температура, К	Константа скорости, с^{-1}
300	$1,0 \cdot 10^{-5}$
320	$5,0 \cdot 10^{-5}$
340	$2,0 \cdot 10^{-4}$
355	$5,0 \cdot 10^{-4}$

По этим данным вычислите энергию активации в единицах кДж/моль .

[13.50 *]. Интенсивность свечения светляка зависит от температуры насекомого, поскольку в его организме протекает определенная реакция, скорость которой зависит от температуры. Установлено, что продолжительность свечения светляка при $21,0^\circ\text{C}$ равна $16,3 \text{ с}$, а при $27,8^\circ\text{C}$ она уменьшается до $13,0 \text{ с}$. Какова энергия активации реакции, определяющей интенсивность свечения светляка?

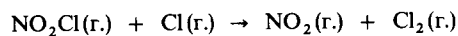
13.51 *. Энергия активации реакции



равна $113,8 \text{ кДж/моль}$. Если при 600°C $k = 0,75 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$, то каково значение константы скорости при 500°C ?

13.52. Предполагают, что газофазное разложение NO_2Cl протекает по двухстадийному механизму:

ханизму:



а) Укажите, является ли каждая стадия этой реакции мономолекулярной, бимолекулярной, тримолекулярной. б) Укажите интермедиат в описанном механизме реакции. в) Какой вид имеет уравнение скорости полной реакции, если исходить из того, что первая стадия реакции является скоростьюопределяющей?

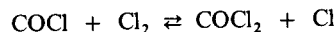
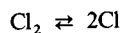
13.53. Газофазная реакция хлора с монооксидом углерода, приводящая к образованию фосгена:



подчиняется уравнению скорости:

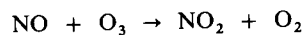
$$\text{скорость} = \frac{\Delta[\text{COCl}_2]}{\Delta t} = k[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$$

С этим уравнением скорости согласуется механизм, состоящий из таких последовательных стадий:



Допустим, что этот механизм оказался правильным. Какая из указанных выше стадий является наиболее медленной, или скоростьюопределяющей? Поясните свой ответ.

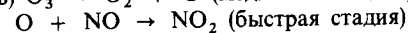
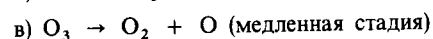
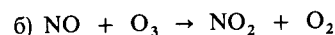
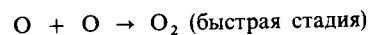
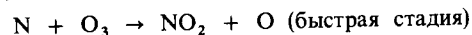
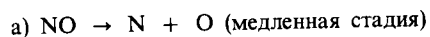
13.54. Реакция



описывается следующим уравнением скорости:

$$\text{скорость} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Какой из следующих механизмов согласуется с этим уравнением скорости? Поясните свой ответ.



ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Многие химические реакции не протекают до конца, другими словами, смесь реагентов не полностью превращается в продукты. По прошествии некоторого времени изменение концентраций реагентов прекращается. Реакционная система в таком состоянии представляет собой смесь реагентов и продуктов реакции. Химическая система в таких условиях находится в состоянии так называемого **химического равновесия**. Мы уже встречались с примерами простейших равновесий. Так, в замкнутом сосуде устанавливается равновесие между парами вещества над поверхностью его жидкой фазы и самой жидкостью. Скорость перехода молекул жидкости в газовую фазу становится равной скорости перехода в жидкую фазу газовых молекул, ударяющихся о поверхность жидкости. Другим примером является равновесие между твердым хлоридом натрия и его ионами, растворенными в воде (разд. 12.2, ч. 1). В этом примере скорость, с которой ионы кристалла покидают его поверхность, переходя в раствор, равна скорости перехода ионов из раствора в кристаллическое вещество. Приведенные примеры показывают, что равновесие не является статическим состоянием, которое характеризуется отсутствием всяческих изменений. Наоборот, оно имеет динамический характер, т.е. представляет собой совокупность противоположно направленных процессов, протекающих с одинаковой скоростью. Данная глава посвящена рассмотрению химического равновесия и изучению законов, на которых основано его описание. Чтобы продемонстрировать, какую роль играют в химии представления о равновесии, и сделать их более понятными, мы начнем с обсуждения одной из промышленно важных реакций – процесса Габера, применяемого для синтеза аммиака.

14.1. Процесс Габера

Из всех химических реакций, которые люди научились проводить и контролировать для своих нужд, синтез аммиака из водорода и атмосферного азота, вероятно, имеет наибольшее значение. Это особенно понятно в нынешней ситуации, когда с каждым годом становится все ощутимее нехватка продовольствия. Выращивание растительных веществ требует внесения в почву значительных количеств азота в форме, легко усвояемой растениями. Количество продовольствия, необходимое, чтобы прокормить все возрастающее население земного шара, намного превосходит то, что можно произвести, полагаясь лишь на естественное содержание азота в почве. Для обеспечения высокой урожайности сельскохозяйственных культур требуются огромные количества удобрений, богатых азотом. Единственным широко доступным источником азота на земле является атмосферный N_2 . Таким образом, возникает проблема «связывания» атмосферного азота, т.е. превращения его в форму, усвояемую растениями. Этот процесс называют еще *фиксацией азота*.

Молекула N_2 обладает чрезвычайно низкой реакционной способностью. Ее низкая

реакционная способность объясняется главным образом высокой прочностью тройной связи между атомами азота (разд. 7.4, ч. 1). Из-за наличия прочной связи $N \equiv N$ молекула азота с трудом вступает в химические реакции, приводящие к разрыву тройной связи $N \equiv N$ и образованию других связей с азотом. По этой причине процесс фиксации атмосферного азота проходит с большим трудом. В природе фиксация N_2 осуществляется при помощи особых связывающих азот бактерий, которые размножаются на корнях некоторых растений, например клевера и люцерны. Процесс связывания атмосферного азота в промышленных условиях впервые разработан Габером.

В начале XX века немецкий химик Фриц Габер, исследовавший энергетические соотношения в реакции между азотом и водородом, обнаружил, что из этих двух исходных веществ можно получать с приемлемым выходом аммиак. Уравнение такой химической реакции имеет вид



Двойная стрелка в этом уравнении указывает на обратимый характер реакции, т.е. на то, что наряду с образованием NH_3 из N_2 и H_2 возможно также разложение аммиака на исходные элементы.

Исследования Габера представляли большой интерес для немецкой химической промышленности того времени. Германия готовилась к первой мировой войне, а соединения азота имели большое значение для производства взрывчатых веществ. Без синтетического источника этих соединений азота Германия могла бы проиграть в соперничестве с другими странами. К 1913 г. Габер разработал процесс, который можно было использовать в промышленности, и затем впервые было организовано крупнотоннажное производство аммиака из атмосферного азота. В следующем году разразилась первая мировая война.

Впоследствии процесс Габера стал основным способом связывания атмосферного азота во всем мире. По имеющимся оценкам только в Соединенных Штатах в 1978 г. с помощью процесса Габера синтезировано 18 миллионов тонн аммиака*. Получаемый в процессе Габера аммиак можно не только непосредственно вносить в почву, но и превращать в аммонийные соли, например сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ или в гидрофосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$, которые затем используются в качестве удобрений.

При разработке процесса, названного впоследствии его именем, Габер столкнулся с двумя совершенно разными проблемами. Во-первых, существует ли катализатор, который бы позволил осуществить данную реакцию с достаточно высокой скоростью при приемлемых на практике условиях. После длительных и трудных поисков Габеру удалось найти подходящий катализатор; мы вернемся к этому аспекту его работы в одном из следующих разделов. Во-вторых (при условии, что катализатор удалось найти), необходимо было выяснить, до какой степени можно поднять выход аммиака, получаемого из азота? Вот этим-то последним вопросом, который имеет прямое отношение к химическому равновесию, мы сейчас и займемся.

14.2. Константа равновесия

Процесс Габера проводят в высокопрочном реакционном сосуде под давлением в несколько сотен атмосфер в присутствии катализатора и при температуре в несколько сотен градусов Цельсия. В таких условиях газообразные азот и водород реагируют друг с другом, образуя аммиак. Но в процессе реакции N_2 и H_2 расходуются не полностью. В какой-то момент времени реакция, по-видимому, приостанавливается, и

* Связанный азот, получаемый промышленным способом, главным образом, при помощи процесса Габера, в настоящее время составляет более 30% всего имеющегося на нашей планете связанного азота.

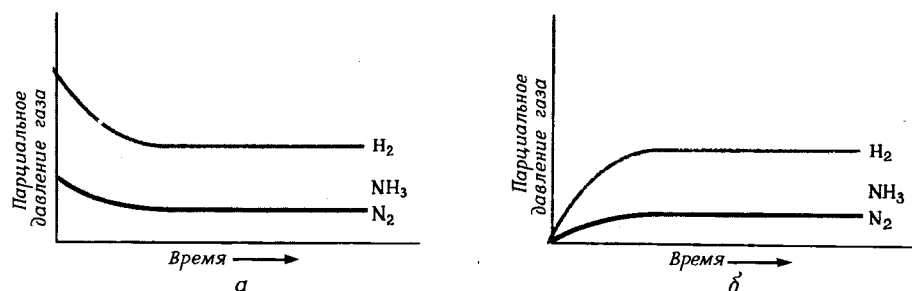


Рис. 14.1. Изменение давлений газов в процессе достижения равновесия $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$: а – в исходной смеси молярное отношение $\text{H}_2:\text{N}_2$ равно 3:1; б – исходная система состоит только из NH_3 .

в реакционной смеси временно присутствуют все три компонента. На рис. 14.1, а показано изменение концентрации N_2 , H_2 и NH_3 с течением времени. Состояние системы, в которой концентрации всех ее компонентов достигли постоянных значений, принято называть химическим равновесием. В условиях равновесия относительные количества N_2 , H_2 и NH_3 не зависят от наличия в системе катализатора. Однако они зависят от относительных количеств H_2 и N_2 , которые присутствовали в начале реакции. Кроме того, оказывается, что если при обычных условиях проведения реакции в сосуд поместить только аммиак, то после установления равновесия в системе снова появится смесь N_2 , H_2 и NH_3 . Изменения концентраций участников реакции в зависимости от времени для такого случая показаны на рис. 14.1, б. Сравнивая между собой обе части рис. 14.1, можно убедиться, что в равновесных условиях относительные концентрации H_2 , N_2 и NH_3 одинаковы независимо от того, представляла ли собой исходная система смесь реагентов H_2 и N_2 в отношении 3:1 или же только чистый NH_3 . Таким образом, равновесие – это такое состояние системы, к которому можно приблизиться с двух противоположных направлений. Последнее свидетельствует о том, что равновесие не является статическим состоянием. Напротив, в состоянии равновесия протекают как прямая реакция [уравнение (14.1)], приводящая к образованию аммиака, так и обратная реакция, в которой из аммиака образуются H_2 и N_2 , но только обе реакции идут с совершенно одинаковыми скоростями. По этой причине скорость наблюдаемых изменений в системе оказывается равной нулю.

Тот факт, что к одним и тем же равновесным условиям можно подойти с двух совершенно различных исходных точек, свидетельствует как раз о том, что мы имеем дело с истинным равновесием. Такое равновесие очень важно отличать от другого состояния, которое иногда называют *метастабильным* (неустойчивым) *равновесием*. Допустим, что мы поместили в реакционный сосуд смесь N_2 , H_2 и NH_3 , но не внесли в нее катализатор. Установив, что концентрации компонентов этой смеси не меняются со временем, мы можем ошибочно заключить, что в системе установилось равновесие, т. е. скорости прямой и обратной реакции одинаковы. Однако скорости только кажутся одинаковыми, потому что они практически равны нулю. Истинное состояние равновесия достигается лишь в результате повышения температуры, которая ускоряет реакцию, или при внесении катализатора.

Путем систематических изменений относительных количеств N_2 , H_2 и NH_3 в исходной смеси газов и последующего анализа газовых смесей в равновесных условиях можно установить, какому закону подчиняется состояние равновесия. Задолго до работы Габера, еще в девятнадцатом столетии, химики проводили подобные исследования над другими химическими системами. В 1864 г. Като Максимилиан Гульберг и Петер Вааге сформулировали **закон действующих масс**, который выражает относительные концентрации реагентов и продуктов в равновесных условиях через величину,

называемую константой равновесия. Рассмотрим реакцию общего вида



где A, B, R и S – химические вещества, участвующие в реакции, а j , k , p и q – их стехиометрические коэффициенты в полном уравнении реакции. Согласно закону действующих масс, в условиях равновесия выполняется соотношение

$$K = \frac{[R]^p[S]^q}{[A]^j[B]^k} \quad (14.3)$$

где K – постоянная величина, называемая **константой равновесия**, а квадратные скобки означают *концентрации* соответствующих веществ. Закон действующих масс применим лишь к системе, достигшей состояния равновесия. В общем случае константа равновесия равна отношению произведения концентраций всех продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при каждом продукте в полном уравнении реакции, к произведению концентраций всех реагентов в соответствующих степенях. (Следует запомнить, что в выражении для константы равновесия принято записывать в *числителе* отношения концентрации *продуктов*, а в *знаменателе* – концентрации *реагентов*.)

Константа равновесия имеет постоянное значение, не зависящее при заданной температуре от исходных концентраций реагентов и продуктов. Не имеет также значения и присутствие в реакционной системе других веществ, если только они не изменяют концентраций какого-либо реагента или продукта в результате химической реакции. Однако значение константы равновесия зависит от температуры.

В качестве иллюстрации закона действующих масс рассмотрим равновесие, устанавливающееся в газовой фазе между тетроксидом азота и диоксидом азота:



Поскольку NO_2 представляет собой темно-коричневый газ, а N_2O_4 бесцветен, о количестве NO_2 в газовой смеси можно судить, измеряя интенсивность ее коричневой окраски.

Следуя сформулированному выше правилу, нетрудно найти выражение для константы равновесия реакции, описываемой уравнением (14.4):

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \quad (14.5)$$

Допустим, что для определения численного значения константы равновесия K и для проверки того, действительно ли это значение остается постоянным при изменении концентраций NO_2 и N_2O_4 , в закрытые стеклянные сосуды поместили три разных образца NO_2 , а в четвертый сосуд – образец N_2O_4 . Эти сосуды выдерживали при $100^\circ C$ до тех пор, пока в каждом из них не прекращалось дальнейшее изменение окраски газа. Затем смесь газов в каждом сосуде анализировали для определения концентраций NO_2 и N_2O_4 . Результаты этого эксперимента представлены в табл. 14.1.

Чтобы вычислить значение константы равновесия K , найденные равновесные концентрации нужно подставить в выражение для константы равновесия [уравнение (14.5)]. В тех случаях, когда концентрации измеряются в молях на литр (М), как это имеет место в рассматриваемом примере, константу равновесия обозначают символом K_c .

Начнем с первого набора данных (эксперимент 1):

$$[NO_2] = 0,0172 \text{ М} \quad [N_2O_4] = 0,00140 \text{ М}$$

ТАБЛИЦА 14.1. Исходные и равновесные молярные концентрации NO_2 и N_2O_4 в газовой фазе при 100°C

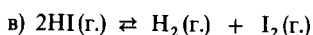
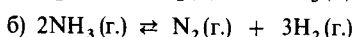
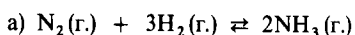
Номер эксперимента	Исходная концентрация N_2O_4 , моль/л	Исходная концентрация NO_2 , моль/л	Равновесная концентрация N_2O_4 , моль/л	Равновесная концентрация NO_2 , моль/л	K_c
1	0,0	0,0200	0,00140	0,0172	0,211
2	0,0	0,0300	0,00280	0,0243	0,211
3	0,0	0,0400	0,00452	0,0310	0,213
4	0,0200	0,0	0,00452	0,0310	0,213

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,0172)^2}{0,00140} = 0,211$$

Подобным же образом можно вычислить значения K_c для остальных образцов, приведенные в последней колонке табл. 14.1. Как видно из этих данных, значения K_c по существу остаются постоянными, несмотря на изменения исходных концентраций. Кроме того, результаты эксперимента 4 показывают, что равновесие может установиться и в том случае, если исходить не из NO_2 , а из N_2O_4 . Другими словами, к равновесию можно подойти с противоположной стороны. Рис. 14.2 показывает, что эксперименты 3 и 4 приводят к одинаковой равновесной смеси, хотя в одном из них исходным продуктом является 0,0400 М NO_2 , а в другом — 0,0200 М N_2O_4 .

УПРАЖНЕНИЕ 14.1

Составьте выражение для константы равновесия каждой из следующих реакций:



Решение. а) Как показывает формула (14.3), выражение для константы равновесия имеет вид отношения (дроби). В числителе этой дроби стоит произведение концентраций продуктов, причем каждая из концентраций возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем веществе в полном уравнении реакции. Знаменатель дроби получают аналогичным образом из концентраций реагентов:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

б) Данная реакция является обратной по отношению к реакции «а». Меняя местами реагенты и продукты, находим

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

Отметим, что полученное выражение представляет собой величину, обратную выражению для константы равновесия реакции «а». Здесь мы столкнулись с общим правилом, согласно которому выражение для константы равновесия прямой реакции обратно выражению для константы равновесия обратной реакции. Точно так же и численное значение константы равновесия для реакции в одном направлении обратно значению константы равновесия для реакции в обратном направлении.

в) $K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$

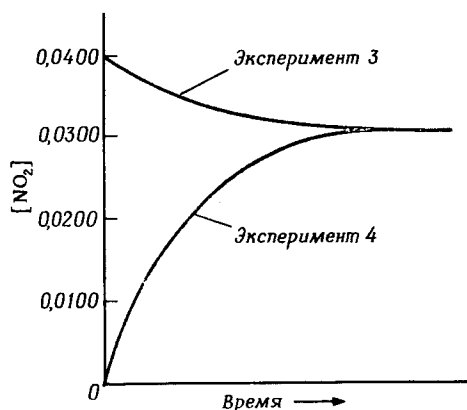
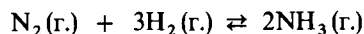


Рис. 14.2. Из двух разных исходных состояний получена одинаковая равновесная смесь; в одном из них (эксперимент 3) имеется только 0,400 М NO, а в другом (эксперимент 4) — только 0,0200 М N₂O₄.

Одной из первых задач, возникших перед Габером и его сотрудниками, когда они приступили к работе над проблемой синтеза аммиака, было определение численного значения константы равновесия синтеза NH₃ при различных температурах. Если бы значение K для этой реакции оказалось слишком низким, это означало бы, что количество образующегося NH₃ было бы мало в сравнении с используемыми исходными количествами N₂ и H₂. В таком случае можно сказать, что равновесие реакции

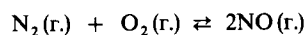


сдвинуто влево, т.е. в сторону образования реагентов. Ясно, что, если бы равновесие было сдвинуто влево слишком сильно, это не позволило бы разработать удовлетворительный процесс синтеза аммиака.

Значение константы равновесия K можно вычислить по известным равновесным концентрациям всех реагентов и продуктов, участвующих в реакции. Такие данные можно получить непосредственно из экспериментальных измерений, подобно тому как это было сделано при составлении табл. 14.1. Наряду с этим равновесные концентрации можно вычислить по известным исходным концентрациям в начале реакции и по равновесной концентрации по крайней мере одного вещества. Оба эти подхода описаны в упражнениях 14.3 и 14.4.

УПРАЖНЕНИЕ 14.2

Реакцию N₂ с O₂, в результате которой образуется NO, можно рассматривать как способ «фиксации» азота. Она протекает по уравнению



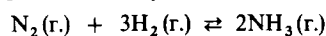
Значение константы равновесия данной реакции при 25°C равно $K_c = 1 \cdot 10^{-30}$. Оцените применимость этой реакции для фиксации азота.

Решение. Поскольку K_c имеет очень низкое значение, при 25°C должно образовываться очень небольшое количество NO. В этом случае равновесие сильно сдвинуто влево, в сторону реагентов. Следовательно, данная реакция мало подходит для фиксации азота, по крайней мере при 25°C.

УПРАЖНЕНИЕ 14.3

В одном из экспериментов Габер и его сотрудники вводили в реакционный сосуд смесь водорода и азота, а затем ждали, пока в системе не установится равновесие при 472°C. После анализа в равновесной смеси газов было обнаружено 0,1207 М H₂, 0,0402 М N₂ и 0,00272 М NH₃. Вычислите по этим данным константу

равновесия K_c реакции

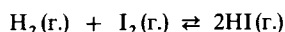


Решение.

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,00272)^2}{0,0402(0,1207)^3} = 0,105$$

УПРАЖНЕНИЕ 14.4.

Смесь, состоящую из $5,00 \cdot 10^{-3}$ моля H_2 и $1,00 \cdot 10^{-2}$ моля I_2 , поместили в сосуд объемом 5,00 л при 448°C и выждали, пока в ней не установится равновесие. Анализ равновесной смеси показал, что концентрация HI в ней равна $1,87 \cdot 10^{-3}$ М. Вычислите K_c при 448°C для реакции



Решение. Вычислим начальные концентрации H_2 и I_2 :

$$[\text{H}_2]_0 = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моля}}{5,00 \text{ л}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{I}_2]_0 = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моля}}{5,00 \text{ л}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

По этим начальным концентрациям и равновесной концентрации HI можно вычислить равновесные концентрации H_2 и I_2 . В ходе реакции концентрация HI изменяется от 0 до $1,87 \cdot 10^{-3}$ М. Согласно полному уравнению реакции, из каждого моля H_2 образуются 2 моля HI . Следовательно, было израсходовано такое

количество H_2 :

$$\left(1,87 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моля HI}}{\text{л}}\right) \left(\frac{1 \text{ моль H}_2}{2 \text{ моля HI}}\right) = 0,935 \cdot 10^{-3} \text{ моля H}_2/\text{л}$$

Равновесная концентрация H_2 равна разности между его начальной концентрацией и израсходованным количеством:

$$[\text{H}_2] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М} - 0,935 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 0,065 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

На основании аналогичных рассуждений найдем равновесную концентрацию I_2 :

$$[\text{I}_2] = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ М} - 0,935 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 1,065 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

При вычислении равновесных концентраций в задачах подобного типа часто удобно составлять таблицу, в которой указаны начальная концентрация каждого вещества, ее изменение и равновесная концентрация:

	$\text{H}_2(\text{г.})$	+	$\text{I}_2(\text{г.})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{г.})$
Исходная концентрация:	$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		$2,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		0 М
Изменение концентрации:	$-0,935 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		$-0,935 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		$+1,87 \cdot 10^{-3} \text{ М}$
Равновесная концентрация:	$0,065 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		$1,065 \cdot 10^{-3} \text{ М}$		$1,87 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

Начальные концентрации набраны жирными цифрами. Изменения концентраций и, наконец, равновесные концентрации H_2 и I_2 определены описанным выше образом.

Как только станут известны равновесные концентрации каждого реагента и продукта,

можно вычислять значение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1,87 \cdot 10^{-3})^2}{(0,065 \cdot 10^{-3})(1,065 \cdot 10^{-3})} = 50,5$$

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Как мы уже знаем, химическая формула вещества, заключенная в квадратные скобки, например $[\text{NH}_3]$, означает концентрацию данного вещества. Для реакций в растворах концентрации обычно выражают в молях на литр, т.е. указывают молярную концентрацию, или молярность. Для реакций в газовой фазе в качестве единиц измерения концентрации можно также пользоваться молярностью, но можно наряду с этим измерять концентрации парциальными давлениями соответствующих газов, выраженными в атмосферах. При использовании молярных концентраций константу равновесия обозначают символом K_c , а при измерении концентраций газообразных веществ в атмосферах константу равновесия обозначают символом K_p . Поскольку численные зна-

чения констант K_c и K_p , вообще говоря, должны быть разными, следует всегда указывать с помощью нижних индексов, какой константой мы пользуемся.

Уравнение состояния идеального газа позволяет найти связь между парциальными давлениями в атмосферах и молярными концентрациями и, следовательно, дает возможность переходить от K_c к K_p , и наоборот:

$$PV = nRT$$

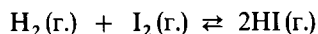
откуда

$$P = \frac{n}{V}RT = MRT \quad (14.6)$$

где n/V — молярная концентрация (М) газа (число его молей в литре). Найденное соотношение между давлением и молярной концентрацией газа позволяет установить общее выражение, связывающее между собой K_p и K_c :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (14.7)$$

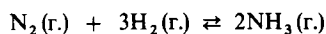
Величина Δn в этой формуле означает изменение числа молей газа при переходе от реагентов к продуктам, т.е. разность между числом молей газообразных продуктов и числом молей газообразных реагентов. Например, в реакции



два моля HI (коэффициент в полном уравнении реакции равен 2) образуются из двух молей газообразных реагентов ($1\text{H}_2 + 1\text{I}_2$). Следовательно, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, и поэтому для данной реакции $K_c = K_p$.

УПРАЖНЕНИЕ 14.5

Используя значение K_c , найденное в упражнении 14.3, вычислите значение K_p для реакции,



при 472°C.

Решение. В реакции из 4 молей газообразных реагентов ($1\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) образуются 2 моля газообразных продуктов (2NH_3). Следовательно, $\Delta n = 2 - 4 = -2$. (Напомним, что любую величину, обозначаемую символом Δ , всегда получают вычитанием из результата, в рассматри-

ваемом случае данных для продуктов, исходного значения, т.е. данных для реагентов.) Абсолютная температура эксперимента $T = 273 + 472 = 745$ К. Воспользуемся значением молярной газовой постоянной $R = 0,0821$ л·атм/(К·моль). Значение K_c из упражнения 14.3 равно 0,105. Из этих данных находим

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = K_c(RT)^{\Delta n} = \\ &= 0,105(0,0821 \cdot 745)^{-2} = 2,81 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

При вычислении констант равновесий соответствующие концентрации можно подставлять вместе с единицами измерения, и тогда константа равновесия K приобретет определенную размерность. Например, для реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г.})$ имеем $K = [\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$. Если в данном случае концентрацию веществ выразить в молях, константа равновесия примет размерность $\text{M}^2/\text{M} = \text{M}$, а если концентрацию выразить в атмосферах, константа равновесия имеет размерность $\text{атм}^2/\text{атм} = \text{атм}$. Выражая

константы равновесия в единицах определенной размерности, мы тем самым указываем и единицы, в которых выражены концентрации, а это имеет свои удобства. Тем не менее чаще константы равновесия записывают как безразмерные величины, и в дальнейшем мы будем придерживаться этой практики.

14.3. Гетерогенные равновесия

Во многих важных равновесных системах, как, например, в рассмотренной выше системе водород–азот–аммиак, все вещества находятся в одинаковом фазовом состоянии. Такие равновесные системы называются **гомогенными**. Но равновесие может устанавливаться и между веществами, которые находятся в разных фазовых состояниях, и в таком случае говорят о **гетерогенном равновесии**. В качестве примера рассмотрим разложение карбоната кальция:



В этой системе газ находится в равновесии с двумя твердыми веществами. Если написать выражение для константы равновесия так, как мы это делали до сих пор, то получим

$$K = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (14.9)$$

В этом примере мы столкнулись с проблемой, которая нами еще не обсуждалась: каким образом выражать концентрацию твердого вещества? Поскольку карбонат и оксид кальция присутствуют в системе в виде твердых веществ, их «концентрации» остаются постоянными. Число молей твердого вещества, приходящееся на литр его объема, не зависит от того, много или мало этого вещества имеется в системе. Концентрацию чистого жидкого или твердого вещества можно выразить через отношение плотности к молекулярной массе; как следует из рассмотрения размерностей

$$\frac{\text{плотность}}{\text{мол. масса}} = \frac{\text{г/см}^3}{\text{г/моль}} = \frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$$

Плотность чистого жидкого или твердого вещества при любой заданной температуре постоянна, а при изменении температуры меняется очень незначительно. Поэтому можно с удовлетворительной точностью считать эффективную концентрацию чистого жидкого или твердого вещества постоянной. Это позволяет упростить выражение (14.9) для константы равновесия. В самом деле, поскольку

$$K = \frac{[\text{CO}_2](\text{константа 1})}{\text{константа 2}}$$

где константа 1 – концентрация CaO, а константа 2 – концентрация CaCO₃, обе константы удобно перенести в левую часть равенства, после чего оно принимает вид

$$K' = K \frac{\text{константа 2}}{\text{константа 1}} = [\text{CO}_2] \quad (14.10)$$

С практической точки зрения результат этой процедуры эквивалентен тому, как если бы мы в выражении для константы равновесия условно приняли концентрации обоих твердых веществ равными единице.

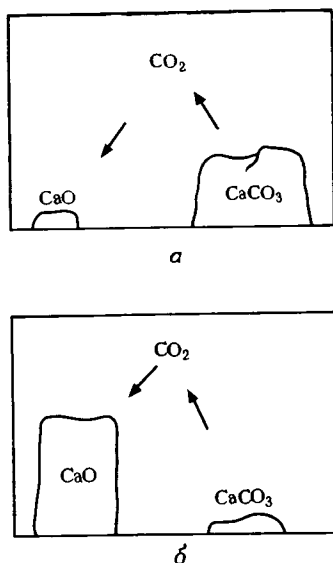


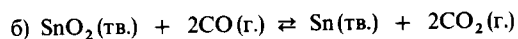
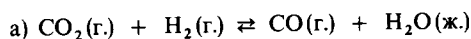
Рис. 14.3. Гетерогенное равновесие при разложении CaCO_3 . Если температура в обоих случаях (а) и (б) одинакова, равновесное давление CO_2 в системе тоже одинаково.

Выражение (14.10) говорит нам о том, что не имеет значения, сколько CaCO_3 и CaO содержится в равновесной системе, пока в ней присутствует хотя бы незначительное количество любого из этих веществ. Как показано на рис. 14.3, независимо от того, какое из веществ находится в системе в избытке – CaO или CaCO_3 , – давление CO_2 в равновесных условиях остается постоянным. Однако, если в системе отсутствует хотя бы один из трех компонентов данной реакции, в ней уже не может быть равновесия.

Таким образом, любое чистое твердое или жидкое вещество, участвующее в равновесии, оказывает на него одинаковое влияние независимо от того, в каком количестве оно находится в равновесной системе. В константу равновесия принято включать «концентрации» чистых твердых и жидких веществ, что позволяет исключить их из выражения для константы равновесия.

УПРАЖНЕНИЕ 14.6

Напишите выражение для константы равновесия каждой из следующих реакций:



$$K = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

б) Поскольку SnO_2 и Sn являются чистыми твердыми веществами, они не входят в выражение для константы равновесия:

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

Решение. а) Поскольку вода участвует в данной реакции в виде чистой жидкости, ее концентрацию не следует включать в выражение для константы равновесия:

14.4. Применение констант равновесий

Мы уже указывали, что по величине константы равновесия K можно судить о степени протекания реакции. При очень большом значении K реакция должна быть сильно смещена вправо (в сторону продуктов), а при очень низком значении K реак-

ция протекает в очень незначительной степени, и равновесная смесь содержит преимущественно реагенты. Помимо этого, по константе равновесия можно 1) предсказывать направление, в котором будет изменяться реакционная смесь по мере приближения к равновесию, и 2) вычислять концентрации реагентов и продуктов по достижении равновесия.

ПРЕДСКАЗАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ

Допустим, что смесь 2,00 моля H_2 , 1,00 моля N_2 и 2,00 моля NH_3 поместили в сосуд объемом 1 л при температуре 472 К. Будет ли реакция между N_2 и H_2 давать дополнительное количество NH_3 ? Подставив начальные концентрации N_2 , H_2 и NH_3 в выражение для константы равновесия реакции, найдем

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2,00)^2}{1,00(2,00)^3} = 0,500$$

В упражнении 14.3 было установлено, что при заданной температуре $K_c = 0,105$. Следовательно, для того чтобы система приблизилась к равновесию, отношение $[\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$ должно уменьшиться с 0,500 до 0,105. Это произойдет при уменьшении $[\text{NH}_3]$ и увеличении $[\text{N}_2]$ и $[\text{H}_2]$. Следовательно, по мере образования N_2 и H_2 из NH_3 реакция будет смещаться в сторону установления равновесия, другими словами, реакция должна протекать справа налево.

Подставляя произвольные концентрации реагентов и продуктов в выражение для константы равновесия, как было сделано выше, мы получим **кажущуюся константу равновесия**, которую обозначают буквой Q . Кажущаяся константа равновесия становится равной истинной константе равновесия K только тогда, когда концентрации всех компонентов реакционной системы достигнут своих равновесных значений, короче говоря, $Q = K$ только при равновесии. Мы убедились, что если кажущаяся константа равновесия больше K , то вещества, указанные в правой части химического уравнения реакции, должны реагировать с образованием веществ, указанных в его левой части, другими словами, реакция приближается к равновесному состоянию, смещаясь справа налево. Короче, если $Q > K$, реакция сдвигается справа налево. И наоборот, если $Q < K$, реакция приближается к равновесному состоянию с образованием дополнительного количества продуктов (смещается слева направо).

УПРАЖНЕНИЕ 14.7

При 448°C константа равновесия K_c реакции

$$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г.})$$

равна 50,5. Предскажите направление, в котором реакция приближается к состоянию равновесия при 448°C, если в исходном состоянии имеется $2,0 \cdot 10^{-2}$ моля HI, $1,0 \cdot 10^{-2}$ моля H_2 и $3,0 \cdot 10^{-2}$ моля I_2 и смесь газов занимает объем 2,0 л.

Решение. Начнем с вычисления начальных концентраций:

$$[\text{HI}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моля/2,0 л} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$[\text{H}_2] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моля/2,0 л} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{I}_2] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ моля/2,0 л} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Кажущаяся константа равновесия равна

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2})^2}{(5,0 \cdot 10^{-3})(1,5 \cdot 10^{-2})} = 1,3$$

Поскольку $Q < K_c$, равновесие должно установиться при возрастании $[\text{HI}]$ и уменьшении $[\text{H}_2]$ и $[\text{I}_2]$, следовательно, реакция должна протекать слева направо.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Если нам известна константа равновесия некоторой реакции, то мы можем вычислить концентрации веществ в реакционной смеси при равновесии. Сложность такого расчета зависит от нескольких факторов: сложности химического уравнения реакции и от того, какие концентрации уже известны. Общий характер подобных расчетов станет понятен после решения следующих упражнений.

УПРАЖНЕНИЕ 14.8

При каком парциальном давлении NH_3 находится в равновесии с N_2 и H_2 при 500°C , если равновесное парциальное давление H_2 равно $0,733$ атм, а N_2 $0,527$ атм. При 500°C для реакции $\text{N}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г.})$ константа равновесия $K_p = 1,45 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = 1,45 \cdot 10^{-5}$$

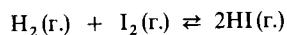
Поскольку значения K_p , P_{N_2} и P_{H_2} заданы, из выражения для константы равновесия можно найти P_{NH_3} :

$$\begin{aligned} P_{\text{NH}_3}^2 &= K_p P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3 = \\ &= (1,45 \cdot 10^{-5})(0,527)(0,733)^3 = \\ &= 3,01 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\text{откуда } P_{\text{NH}_3} = \sqrt{3,01 \cdot 10^{-6}} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$$

УПРАЖНЕНИЕ 14.9

В сосуде объемом 1 л находится $0,50$ моля HI при 448°C . Значение константы равновесия K_c для реакции



при указанной температуре равно $50,5$. Каковы концентрации H_2 , I_2 и HI в сосуде при равновесных условиях?

Решение. В данном случае не известна ни одна из равновесных концентраций; заданы лишь исходные концентрации $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0$ и $[\text{HI}] = 0,50$ М. Аналогичный случай уже встречался нам в упражнении 14.4. Для того чтобы выразить равновесные концентрации через начальные концентрации, необходимо воспользоваться полным уравнением реакции. Как мы делали в упражнении 14.4, построим таблицу концентраций. Обозначим количество HI , которое прореагирует с образованием H_2 и I_2 , через x . При разложении x молей HI образуется $(x/2)$ молей H_2 и $(x/2)$ молей I_2 . Таким образом:

	H_2 (г.)	I_2 (г.)	$\rightleftharpoons$	2HI (г.)
Исходные концентрации:	0 М	0 М		$0,50$ М
Изменение концентраций:	$(x/2)$ М	$(x/2)$ М		$-x$ М
Равновесные концентрации:	$(x/2)$ М	$(x/2)$ М		$(0,50 - x)$ М

Теперь подставим равновесные концентрации в выражение для константы равновесия и вычислим с его помощью единственную неизвестную величину x :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0,50 - x)^2}{(x/2)^2} = 50,5$$

Это уравнение имеет второй порядок по x , т.е. является квадратным уравнением. Способ решения квадратных уравнений описан в приложении А.3. Впрочем, в данном конкретном случае решение уравнения можно упростить. Если возвести в квадрат обе его части, получим

$$\frac{0,50 - x}{x/2} = \sqrt{50,5} = 7,11$$

Отсюда найдем x :

$$0,50 - x = (x/2)(7,11) = 3,56x$$

$$0,50 = x + 3,56x = 4,56x$$

$$x = \frac{0,50}{4,56} = 0,11 \text{ М}$$

Таким образом, равновесные концентрации участников реакции таковы:

$$[\text{H}_2] = \frac{x}{2} = \frac{0,11 \text{ М}}{2} = 0,055 \text{ М}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{x}{2} = \frac{0,11 \text{ М}}{2} = 0,055 \text{ М}$$

$$[\text{HI}] = 0,50 \text{ М} - 0,11 \text{ М} = 0,39 \text{ М}$$

14.5. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье

Разрабатывая процесс синтеза аммиака из N_2 и H_2 , Габер пытался установить, при изменении каких факторов выход NH_3 увеличивается. Определив значения константы равновесия при разных температурах, он вычислил равновесные количества NH_3 , образующиеся в различных условиях. Результаты некоторых из его расчетов приведены в табл. 14.2. Отметим, что выход NH_3 уменьшается при повышении температуры и возрастает при увеличении давления. Эти результаты можно качественно объяснить на основании принципа Ле Шателье, с которым мы уже познакомились в разд. 12.4, ч. 1. Здесь мы воспользуемся принципом Ле Шателье для предсказания влияния изменений внешних условий на поведение равновесной системы. Мы рассмотрим три способа, с помощью которых можно сместить химическое равновесие: 1) добавление в реакционную систему дополнительных количеств реагентов или продуктов, 2) изменение давления и 3) изменение температуры.

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ ИЛИ ПРОДУКТОВ

В системе, находящейся в состоянии динамического равновесия, прямой и обратный процессы протекают с одинаковыми скоростями. Изменение условий, в которых находится система, может нарушить состояние равновесия. В результате этого равновесие смещается до тех пор, пока не установится новое равновесие. Принцип Ле Шателье указывает, что смещение равновесия должно происходить в таком направлении, чтобы свести к минимуму или уменьшить влияние воздействия, вызвавшего нарушение равновесия. Следовательно, если в химическую систему, находящуюся в равновесии, добавить какое-либо вещество (реагент или продукт), реакция сместится таким образом, чтобы равновесие восстанавливалось в результате поглощения части добавленного вещества. И наоборот, удаление из равновесной системы какого-либо вещества приводит к смещению равновесия в направлении, соответствующем образованию дополнительного количества данного вещества.

Например, добавление водорода в равновесную смесь H_2 , N_2 и NH_3 должно смещать равновесие системы в таком направлении, чтобы давление водорода уменьшилось в сторону его исходного значения. Это возможно только в том случае, если равновесие смещается в направлении образования дополнительного количества NH_3 . Одновременно произойдет и некоторое уменьшение количества N_2 . Добавление в равновесную систему дополнительного количества N_2 точно так же вызовет смещение равновесия в сторону образования нового количества аммиака. Вместе с тем если добавить в равновесную систему NH_3 , то, согласно принципу Ле Шателье, равновесие

ТАБЛИЦА 14.2. Влияние температуры и полного давления газовой смеси на выход аммиака (в процентах) в положении равновесия для исходной смеси с соотношением реагентов H_2/N_2 3:1

Температура, °C	Полное давление реакционной смеси, атм			
	200	300	400	500
400	38,7	47,8	54,9	60,6
450	27,4	35,9	42,9	48,8
500	18,9	26,0	32,2	37,8
600	8,8	12,9	16,9	20,8

сместится в направлении, соответствующем снижению концентрации NH_3 в сторону его исходного значения; другими словами, некоторая часть добавленного аммиака должна разложиться на N_2 и H_2 .

К тем же самым выводам можно прийти, рассматривая влияние добавления или удаления какого-либо вещества на кажущуюся константу равновесия (см. разд. 14.4). Например, при удалении NH_3 из равновесной смеси

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = Q < K$$

Поскольку $Q < K$, реакция смещается слева направо, что означает образование дополнительного количества NH_3 и уменьшение $[\text{N}_2]$ и $[\text{H}_2]$, в результате чего устанавливается новое равновесие, которое по-прежнему описывается константой равновесия K .

Если из реакционной системы непрерывно удалять образующиеся в ней продукты, реакция будет смещаться в сторону образования все новых и новых продуктов. Сжигая образующийся NH_3 , можно значительно повысить выход NH_3 в процессе Габера; одновременно с удалением жидкого NH_3 газообразные N_2 и H_2 используются для очередного цикла реакции, что позволяет получить дополнительное количество NH_3 . Общая схема процесса Габера показана на рис. 14.4. Если реакцию проводят так, что равновесие не успевает установиться вследствие удаления продуктов, или если кон-

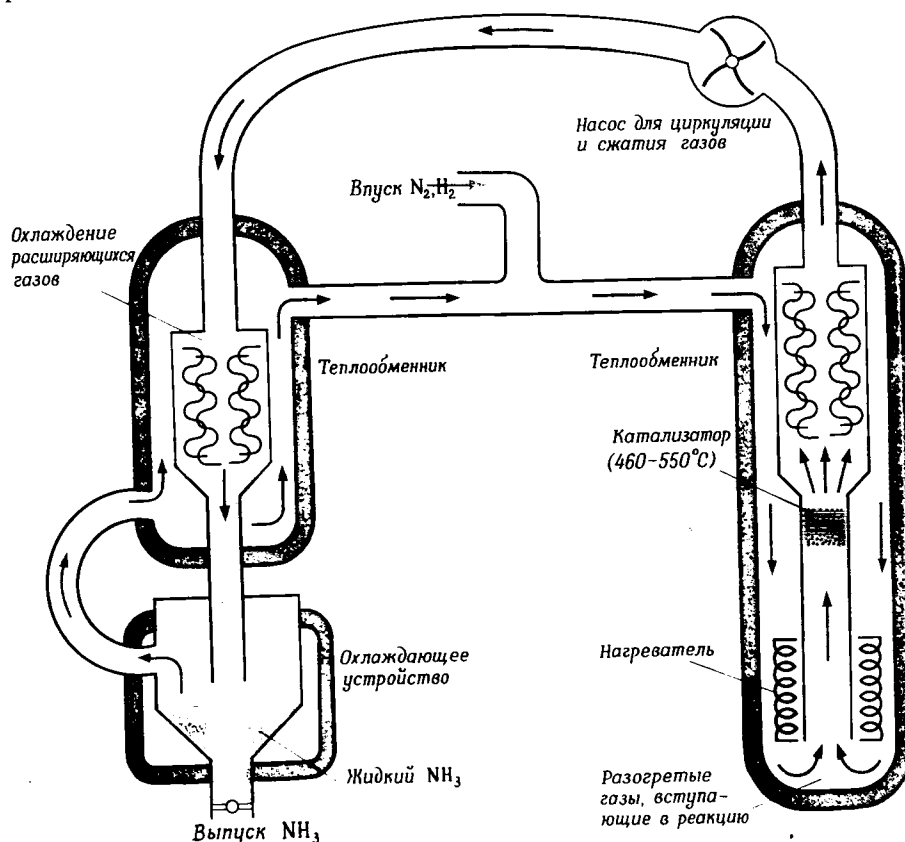
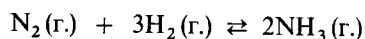


Рис. 14.4. Схема промышленного процесса синтеза аммиака (процесс Габера). Поступающие в систему газообразные N_2 и H_2 нагревают приблизительно до 500°C и пропускают над катализатором. Образующаяся газовая смесь дает расширяться, в результате чего она охлаждается и из нее сжижается NH_3 . Непрореагировавшие N_2 и H_2 возвращают на повторный цикл.

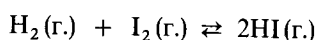
станта равновесия имеет очень большую величину, то реакция идет практически до конца. В таких случаях химическое уравнение реакции принято записывать при помощи не двойной, а одинарной стрелки: реагенты $\rightarrow$ продукты.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ДАВЛЕНИЯ И ОБЪЕМА

Если повышать полное давление системы, находящейся в состоянии равновесия, путем уменьшения ее объема, то система реагирует на это смещением равновесия в сторону уменьшения объема. Практически это означает, что смещение происходит в сторону уменьшения числа молей газа в системе. И наоборот, уменьшение давления в результате увеличения объема приводит к смещению реакции в сторону образования дополнительного количества молекул газа. В реакции



происходит образование 2 молей газа (2NH_3 в правой части уравнения) из 4 молей газообразных реагентов ($1\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ в левой части уравнения). Следовательно, повышение полного давления должно привести к образованию дополнительного количества NH_3 . Повышение давления смещает реакцию в сторону уменьшения числа молекул газа. Для реакции



изменение полного давления не влияет на положение равновесия. В данном случае число молекул газообразного продукта совпадает с числом молекул газообразных реагентов.

Важно запомнить, что изменение полного давления не приводит к изменению величины константы равновесия K_c , если только при этом температура остается постоянной. Изменение давления приводит только к изменениям концентраций газообразных веществ. В упражнении 14.3 мы вычисляли значение K_c для равновесной смеси, в которой при 472°C содержится $[\text{H}_2] = 0,1207 \text{ М}$, $[\text{N}_2] = 0,0402 \text{ М}$ и $[\text{NH}_3] = 0,0027 \text{ М}$. Это значение K_c равно 0,105. Посмотрим, что произойдет, если мы удвоим давление равновесной смеси, а ее объем уменьшим в два раза. Если бы не произошло смещения равновесия, при изменении объема концентрации всех веществ, имеющихся в системе, должны были бы удвоиться, т.е. мы получили бы новые концентрации: $[\text{H}_2] = 0,2414 \text{ М}$, $[\text{N}_2] = 0,0804 \text{ М}$ и $[\text{NH}_3] = 0,00544 \text{ М}$. При этом кажущаяся константа равновесия уже не была бы равной истинной константе равновесия:

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,00544)^2}{(0,0804)(0,2414)^3} = 2,62 \cdot 10^{-2}$$

Поскольку $Q < K_c$, система больше не находится в состоянии равновесия. В результате увеличения $[\text{NH}_3]$ и уменьшения $[\text{N}_2]$ и $[\text{H}_2]$ в ней устанавливается новое равновесие до тех пор, пока не восстановится равенство $Q = K_c = 0,105$. Следовательно, как и предсказывает принцип Ле Шателье, равновесие смещается вправо.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Изменения концентраций или полного давления могут вызывать смещение равновесия, но константа равновесия при этом не изменяется. Однако изменения температуры влияют на величину констант равновесия почти всех реакций. Рассмотрим, например, разложение диоксида углерода на монооксид углерода и кислород:



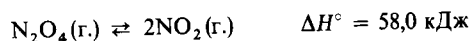
Зная теплоты образования $\text{CO}_2(\text{г.})$ и $\text{CO}(\text{г.})$, можно заключить, что прямая реакция является сильно эндотермической; если воспользоваться значениями $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ из приложения Г, то нетрудно убедиться, что ΔH° полной реакции равно 566 кДж. При комнатной температуре или близких к ней условиях CO_2 не диссоциирует на CO и O_2 . Однако при высоких температурах равновесие смещается вправо, как видно из табл. 14.3. Очевидно, константа равновесия реакции (14.11) сильно зависит от температуры и возрастает при ее повышении.

Константы равновесия всех экзотермических реакций, т.е. реакций, протекающих с выделением теплоты, при повышении температуры уменьшаются. В отличие от этого константы равновесия эндотермических реакций с повышением температуры увеличиваются.

Рассуждая таким же образом, как и в разд. 12.4, ч. 1, с помощью принципа Ле Шателье можно вывести правила для температурной зависимости констант равновесия. Когда вследствие повышения температуры в систему поступает некоторое дополнительное количество теплоты, равновесие должно сместиться в таком направлении, чтобы частично устранить влияние поступившей теплоты. Следовательно, оно смещается в сторону поглощения теплоты. Если реакция в прямом направлении является экзотермической, в обратном направлении она должна быть эндотермической. Следовательно, если теплота подводится к равновесной системе, которая является экзотермической в направлении прямой реакции, то равновесие смещается в обратном направлении, т.е. в сторону образования реагентов. В итоге можно сформулировать следующее правило: *если к равновесной системе, находящейся при постоянном давлении, подводить теплоту, то равновесие сместится в сторону поглощения теплоты.* И наоборот, если теплоту отводить из равновесной системы, то равновесие сместится в сторону выделения теплоты.

УПРАЖНЕНИЕ 14.10

Рассмотрим реакцию



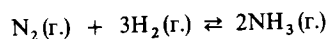
В каком направлении должно смещаться ее равновесие при а) добавлении N_2O_4 ; б) удалении NO_2 ; в) повышении давления; г) увеличении объема; д) понижении температуры?

Решение. Для определения влияния всех этих изменений можно воспользоваться принципом Ле Шателье. а) При добавлении N_2O_4 концентрация этого вещества в системе должна уменьшиться, следовательно, реакция сместится в сторону образования большего количества продуктов (в правую сторону уравнения); б) при удалении NO_2 в системе образуется дополнительное количество NO_2 и равновесие сместится

в сторону образования продуктов (вправо); в) в системе установится новое равновесие, соответствующее меньшему объему (с меньшим числом молекул газа), следовательно, реакция должна сместиться влево; г) равновесие в системе сместится в сторону возрастания объема системы (повышения числа молекул газа), т.е. вправо; д) система ответит на повышение температуры смещением равновесия в сторону выделения теплоты. Реакция является эндотермической в прямом направлении (слева направо). Поэтому равновесие должно сместиться влево, так как при образовании дополнительного количества N_2O_4 произойдет выделение теплоты. Отметим, что только это последнее изменение оказывает влияние на численное значение константы равновесия K .

УПРАЖНЕНИЕ 14.11

Пользуясь данными о стандартных теплотах образования из приложения Г, определите изменение энтальпии реакции



На этом основании определите, как изменится

константа равновесия рассматриваемой реакции при изменении температуры.

Решение. Напомним, что стандартное изменение энтальпии реакции равно разности между стандартными молярными энтальпиями всех продуктов, помноженными на их стехиометри-

ТАБЛИЦА 14.3. Зависимость степени диссоциации CO_2 на CO и O_2 от температуры

Температура, К	Степень диссоциации, %
1500	0,048
2000	2,05
2500	17,6
3000	54,8

ТАБЛИЦА 14.4. Изменения константы равновесия K_p для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \approx 2\text{NH}_3$ в зависимости от температуры

Температура, °С	K_p
300	$4,34 \cdot 10^{-3}$
400	$1,64 \cdot 10^{-4}$
450	$4,51 \cdot 10^{-5}$
500	$1,45 \cdot 10^{-5}$
550	$5,38 \cdot 10^{-6}$
600	$2,25 \cdot 10^{-6}$

ческие коэффициенты в полном уравнении реакции, и стандартными молярными энтальпиями всех реагентов с соответствующими коэффициентами. $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ для NH_3 (г.) при 25°C равно $-46,19$ кДж/моль, а для H_2 (г.) и N_2 (г.) энтальпии образования равны нулю по определению как стандартные энтальпии образования элементов при 25°C (см. разд. 4.5, ч. 1). Поскольку в реакции образуется 2 моля NH_3 , полное изменение энтальпии реакции равно

$$2 \text{ моля } (-46,19 \text{ кДж/моль}) - 0 = \\ = -92,38 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, реакция является экзотермической в прямом направлении. Следовательно, при повышении температуры реакция должна сместиться в *обратном* направлении, т.е. в сто-

рону уменьшения количества NH_3 и образования дополнительных количеств N_2 и H_2 . Именно это и происходит на самом деле, как следует из данных табл. 14.4 для K_p . Отметим, что изменение температуры приводит к довольно значительным изменениям значений K_p и что при понижении температуры K_p увеличивается. Это обстоятельство имеет важное практическое значение. Для получения аммиака с достаточно большой скоростью необходимо вести процесс при повышенных температурах. Однако при повышении температуры константа равновесия уменьшается, это означает уменьшение выхода аммиака. Чтобы скомпенсировать этот недостаток, приходится прибегать к высоким давлениям, поскольку повышение давления благоприятствует образованию аммиака.

14.6. Связь между химическим равновесием и химической кинетикой

Очень важно проводить четкое различие между равновесным состоянием системы и скоростью, с которой система приближается к равновесию. Представим себе систему, которая вначале состоит только из молекул реагентов и не содержит молекул продуктов. Когда в такой системе начинают происходить изменения, в ней протекает лишь прямая реакция, приводящая к образованию продуктов. Однако по мере накопления продуктов начинает протекать и обратная реакция. Во многих системах обратная реакция идет настолько медленно, что ею можно полностью пренебречь. В этом случае изменения в системе продолжают происходить до тех пор, пока практически все молекулы реагентов не превратятся в продукты. О реакциях подобного типа говорят, что они протекают до конца. Несмотря на то что обратная реакция, приводящая к превращению продуктов в реагенты, в принципе возможна, она не наблюдается.

Однако во многих реакциях обратный процесс протекает гораздо быстрее. По прошествии некоторого времени молекулы реагентов начинают образовываться почти с такой же скоростью, с какой они сами вступают в реакцию, образуя продукты. Когда скорости двух противоположных процессов уравниваются, результирующая ско-

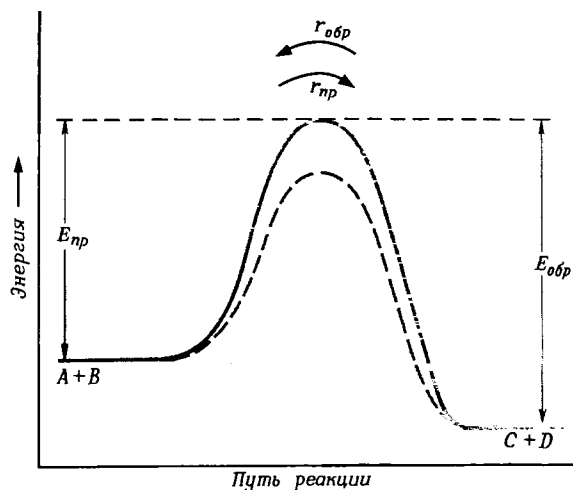


Рис. 14.5. Схематическое изображение химического равновесия в реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$. При равновесии скорость прямой реакции r_{np} становится равной скорости обратной реакции $r_{обр}$. Штриховая линия соответствует энергетическому профилю каталитической реакции с пониженной энергией активации. В присутствии катализатора скорости прямой и обратной реакций увеличиваются в одинаковое число раз.

рость изменений в системе становится равной нулю и система оказывается в состоянии химического равновесия. Истинное химическое равновесие всегда включает конкуренцию двух противоположно направленных процессов, протекающих с одинаковой скоростью, независимо от конкретного механизма или пути реакции, по которому она осуществляется. На рис. 14.5 показан энергетический профиль одностадийной реакции между реагентами A и B, приводящей к продуктам C и D:



В состоянии равновесия скорость, с которой реагенты преодолевают энергетический барьер и образуют продукты, становится равной скорости, с которой продукты преодолевают энергетический барьер в обратном направлении, образуя реагенты. Поскольку мы выбрали для рассмотрения случай, когда реакция идет в одну бимолекулярную стадию в любом направлении, уравнение скорости для прямой и обратной реакций должно иметь второй порядок. Таким образом,

$$r_{np} = \text{скорость прямой реакции} = k_{np}[A][B]$$

$$r_{обр} = \text{скорость обратной реакции} = k_{обр}[C][D]$$

При равновесии обе эти скорости должны быть равны друг другу:

$$k_{np}[A][B] = k_{обр}[C][D]$$

После преобразования этого равенства имеем

$$\frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K \quad (14.13)$$

Следовательно, константа равновесия оказывается равной отношению констант скоростей прямой и обратной реакций*. Напомним, что скорость реакции уменьшается

* Соотношение между константами скоростей и константой равновесия оказывается несколько более сложным, если реакция протекает по многостадийному механизму. Однако даже в таком случае константу равновесия можно связать с отношением констант скоростей. При любом механизме, зная вид уравнения полной реакции, можно написать выражение для константы равновесия. В отличие от этого, константы скорости требуют экспериментального определения.

ся при возрастании высоты энергетического барьера активации (см. разд. 13.4). Как видно из рис. 14.5, в рассматриваемом случае барьер для прямой реакции $E_{\text{пр}}$ ниже, чем для обратной реакции $E_{\text{обр}}$. Следовательно, $k_{\text{пр}}$ должна быть больше, чем $k_{\text{обр}}$, а K выражаться большим числом. Это согласуется с тем фактом, что в рассматриваемой реакции энергии продуктов ниже энергий реагентов.

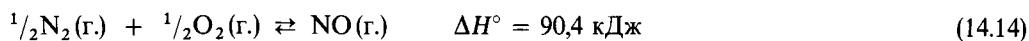
ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Допустим, что мы вводим катализатор в реакцию систему, описываемую уравнением (14.12), что вызывает понижение барьера реакции, как это показано штриховой линией на рис. 14.5. В присутствии катализатора повышаются скорости как прямой, так и обратной реакций. В самом деле, катализатор оказывает одинаковое влияние на константы скоростей прямой и обратной реакций. Другими словами, никакой катализатор не способен снизить барьер активации только прямой, но не обратной реакции. Поскольку константы скоростей прямой и обратной реакций подвергаются одинаковому воздействию, их отношение не меняется. На этом основано правило, согласно которому *катализатор изменяет скорость достижения равновесия, но не влияет на значение константы равновесия*.

Скорость, с которой реакция достигает состояния равновесия, имеет важное практическое значение. В качестве примера снова обратимся к синтезу аммиака из N_2 и H_2 . При разработке процесса синтеза аммиака Габер столкнулся с очень серьезной проблемой. Желательно было синтезировать аммиак при как можно более низкой температуре, допускающей, однако, достаточно большую скорость реакции. Но в отсутствие катализатора азот реагирует с водородом с незначительной скоростью как при комнатной, так и при намного более высоких температурах. Вместе с тем Габер должен был считаться с быстрым уменьшением константы равновесия при повышении температуры, о чем позволяют судить данные табл. 14.4. При достаточно высоких температурах, обеспечивающих удовлетворительную скорость реакции, образовывалось слишком мало аммиака. Для решения этой дилеммы необходимо было разработать катализатор, который бы обеспечивал довольно быстрое достижение равновесия при сравнительно невысокой температуре, чтобы константа равновесия оставалась еще достаточно большой. Поэтому Габер направил свои усилия на разработку именно такого катализатора.

Опробовав эффективность различных веществ в роли катализаторов, Габер в конце концов остановился на смеси железа с оксидами металлов. Некоторые варианты разработанных им рецептов катализаторов используются еще до сих пор. Эти катализаторы позволили достаточно быстро достигать равновесия при температурах порядка 400–500°C и давлении газовой смеси в диапазоне 200–600 атм. Высокие давления необходимы для получения удовлетворительной степени превращения (выхода) при равновесии. Как можно видеть из табл. 14.2, если бы удалось найти улучшенный катализатор, с помощью которого можно было бы достаточно быстро проводить реакцию при температурах ниже 400–500°C, это позволило бы получать аналогичный выход при значительно более низких давлениях. Последнее, в свою очередь, привело бы к большой экономии в стоимости оборудования для синтеза аммиака. Учитывая все возрастающие потребности в азотных удобрениях, фиксацию азота следует рассматривать как весьма актуальную проблему, которая заслуживает затраты дополнительных исследовательских усилий.

Другим интересным примером практической важности изменений константы равновесия и скорости реакции в зависимости от температуры является образование NO из N_2 и O_2 . Эта реакция описывается уравнением



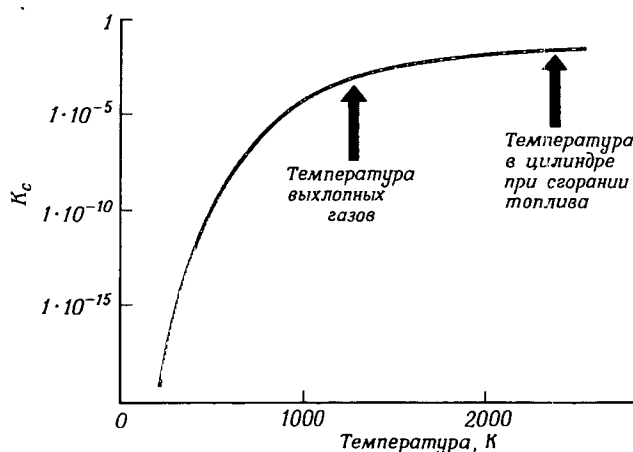


Рис. 14.6. Зависимость константы равновесия реакции $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г.})$ от температуры.

Она является эндотермической, т. е. при образовании NO из элементов происходит поглощение теплоты. На основании принципа Ле Шателье можно заключить, что повышение температуры должно приводить к смещению равновесия в сторону образования NO. Величина константы равновесия K_c образования 1 моля NO из элементов при 300 К составляет всего 10^{-15} . Однако при более высоких температурах, порядка 2400 К, константа равновесия гораздо выше — приблизительно 0,05. Характер изменения K_c для реакции (14.14) показан на рис. 14.6. (На этом рисунке из-за очень большого диапазона изменений K_c для ее измерения использована логарифмическая шкала.)

График, изображенный на рис. 14.6, помогает понять, какая связь существует между реакцией образования NO из N_2 и O_2 и проблемой загрязнения атмосферы. В цилиндре современного автомобильного двигателя, характеризующегося высоким сжатием на стадии сгорания топлива, развиваются температуры порядка 2400 К. Поскольку в цилиндре имеется довольно большой избыток воздуха, создаются условия для образования некоторого количества NO. Однако после стадии сгорания газы быстро охлаждаются. При падении температуры равновесие реакции (14.14) сильно смещается влево в сторону образования реагентов (N_2 и O_2). Но понижение температуры приводит также к уменьшению скорости реакции. В результате образовавшийся при высокой температуре NO при последующем охлаждении газа как бы «замораживается» (не может снова распасться на элементы).

Выхлопные газы, покидающие цилиндр двигателя внутреннего сгорания, имеют все еще довольно высокую температуру, вероятно, порядка 1200 К. При такой температуре, как следует из рис. 14.6, константа образования NO сильно уменьшается. Но скорость распада NO на N_2 и O_2 все же слишком низка, чтобы количество NO успело значительно уменьшиться, прежде чем газы еще больше остынут. Удаление NO из выхлопных газов, как это обсуждалось в гл. 10, ч. 1, зависит от того, удастся ли найти катализатор, действующий при температуре выхлопных газов и способствующий превращению NO во что-нибудь менее вредное. Если удастся найти катализатор, который будет в выхлопной системе автомобиля превращать NO снова в N_2 и O_2 , равновесие между ними окажется вполне благоприятным. Но пока что не найден катализатор, способный выдерживать тяжелые условия работы в выхлопной системе автомобиля и катализировать превращение NO в N_2 и O_2 . Существующие катализаторы катализируют реакцию NO с H_2 или CO (см. разд. 13.6).

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

Если реагенты и продукты реакции находятся во взаимном контакте, химическая реакция может достичь состояния динамического равновесия, в котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковыми скоростями. Это состояние называется **химическим равновесием**. Свойства равновесной системы не меняются с течением времени. Для такой системы отношение произведения концентраций всех продуктов к произведению концентраций всех реагентов, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту данного участника реакции в ее полном химическом уравнении, называется **константой равновесия K** . Константа равновесия зависит от температуры, но на нее не влияют ни изменения относительных концентраций реагирующих веществ, ни давление в реакционной системе, ни наличие в ней катализатора. В **гетерогенных равновесиях** концентрации чистых твердых веществ или жидкостей не входят в выражение для константы равновесия.

При использовании молярных концентраций константу равновесия обозначают символом K_c , а при измерении концентраций парциальными давлениями (в атмосферах) константу равновесия обозначают символом K_p . Константы K_c и K_p связаны между собой соотношением $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, где Δn — изменение числа молей газа в реакции. Большое значение константы равновесия указывает на то, что в равновесной смеси должно содержаться больше продуктов, чем реагентов. Малая величина константы равновесия означает, что равновесие сдвинуто в сторону реагентов.

Кажущуюся константу равновесия Q вычисляют, подставляя в выражение для константы равновесия концентрации реагентов и продуктов в рассматриваемой реакционной системе. Если система находится в состоянии равновесия, $Q = K$. Однако, если $Q \neq K$, система находится в неравновесных условиях, причем в случае, когда $Q < K$, реакция должна приближаться к равновесию с образованием дополни-

тельного количества продуктов (реакция идет слева направо), а в случае, когда $Q > K$, реакция должна протекать справа на лево. По известным значениям K_c или K_p можно вычислять равновесные концентрации реагентов и продуктов.

Принцип Ле Шателье указывает, что если на равновесную систему оказывать внешнее воздействие, равновесие должно смещаться в такую сторону, чтобы свести к минимуму результат этого воздействия. Пользуясь принципом Ле Шателье, нетрудно предсказать, к чему приведет добавление (или удаление) реагентов либо продуктов, изменение давления, объема или температуры. Значение константы равновесия зависит от температуры. Введение в реакционную систему катализатора изменяет скорость достижения равновесия, но не влияет на константу равновесия K (т.е. не изменяет положения равновесия).

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Записывать выражение для константы равновесия реакции по ее полному химическому уравнению как для гомогенного, так и для гетерогенного равновесий.
2. Проводить численное вычисление K_c (или K_p) по заданным равновесным концентрациям (или давлениям) реагентов или продуктов либо по исходным и равновесным концентрациям по крайней мере одного из участников реакции.
3. Переводить значения K_c в значения K_p .
4. Вычислять кажущуюся константу равновесия Q и путем ее сопоставления со значениями K_c или K_p определять, находится ли реакция в состоянии равновесия. Если реакция не находится в состоянии равновесия, нужно уметь предсказывать, в каком направлении она будет смещаться, приближаясь к равновесию.
5. Пользоваться константой равновесия для вычисления равновесных concentra-

ций. (Для этого нужно иметь данные о равновесных концентрациях всех участников реакции, кроме вещества, концентрацию которого требуется вычислить, или данные об исходных концентрациях и о равновесной концентрации какого-либо одного вещества.)

6. Объяснять, как изменяются относительные равновесные количества реагентов и продуктов при изменениях температуры, давления или концентраций веществ, участвующих в равновесной реакции.
7. Объяснять, каким образом температурная зависимость константы равновесия реакции связана с тепловым эффектом этой реакции.
8. Описывать результат действия катализатора на систему, которая приближается к положению равновесия.

Важнейшие понятия

К наиболее важным понятиям и выражениям, впервые введенным в данной главе, относятся следующие:

Гетерогенное равновесие (разд. 14.3) – равновесное состояние между веществами, образующими две или больше различных фаз, например между газом и твердым веществом либо между твердым веществом и жидкостью.

Гомогенное равновесие (разд. 14.3) – состояние равновесия, устанавливающееся между реагентами и продуктами, которые

находятся в одинаковой фазе, например между газами или между растворенными веществами.

Закон действующих масс (разд. 14.2) – правило составления выражения для константы равновесия через концентрации реагентов и продуктов в соответствии с полным химическим уравнением реакции.

Кажущаяся константа равновесия Q (разд. 14.4) – величина, полученная подстановкой в выражение для константы равновесия концентраций реагентов и продуктов при любом (не обязательно равновесном) состоянии реакции. Если концентрации совпадают с равновесными, то $Q = K$, в противном случае $Q \neq K$.

Принцип Ле Шателье (разд. 14.5) гласит, что при внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии равновесия, относительные концентрации реагентов и продуктов изменяются таким образом, чтобы частично ослабить результат этого воздействия.

Процесс Габера (разд. 14.1) – реакция синтеза аммиака NH_3 из H_2 и N_2 , оптимальные условия проведения которой (температура, давление и катализатор) были разработаны Фрицем Хаббером и его сотрудниками.

Химическое равновесие (разд. 14.2) – состояние химической системы, в котором скорость образования продуктов становится равной скорости образования реагентов из продуктов.

ЗАДАЧИ

Выражения для константы равновесия

14.1*. Напишите выражение для константы равновесия каждой из следующих реакций:

- а) $2\text{SO}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г.})$
- б) $\text{ZnO}(\text{тв.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
- в) $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
- г) $4\text{NH}_3(\text{г.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
- д) $\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$

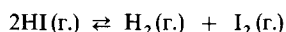
14.2. Напишите выражения для константы равновесия каждой из перечисленных ниже реакций. В каждом случае укажите, гомогенной или гетерогенной является реакция.

- а) $2\text{H}_2\text{S}(\text{г.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 2\text{SO}_2(\text{г.})$
- б) $2\text{NO}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$
- в) $\text{PbCO}_3(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{PbO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$
- г) $\text{S}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{г.})$
- д) $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{г.})$

Вычисление K_c и K_p

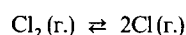
14.3*. Газообразный иодоводород ввели в сосуд, где при температуре 425°C он частично

разложился на водород и иод:



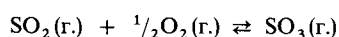
Анализ равновесной смеси показал, что $[\text{H}_2] = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $[\text{I}_2] = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и $[\text{HI}] = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Найдите значение K_c при указанной температуре.

14.4. Образец газообразного хлора поместили в сосуд и нагрели до 1400 К. Хлор диссоциирует по уравнению

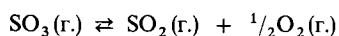


Когда при указанной температуре было достигнуто состояние равновесия, анализ смеси показал, что $P_{\text{Cl}_2} = 1,00 \text{ атм}$ и $P_{\text{Cl}} = 2,97 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$. Найдите значение K_p при 1400 К.

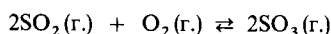
14.5. Константа равновесия реакции



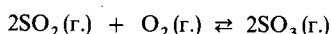
$K_c = 20,4$ при 700°C . а) Найдите значение K_c для реакции



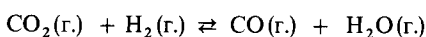
б) Найдите значение K_c для реакции



в) Найдите значение K_p для реакции

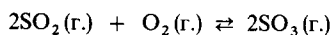


14.6*. При 700 К диоксид углерода и водород реагируют с образованием монооксида углерода и воды:



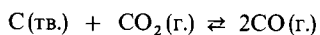
При указанной температуре $K_c = 0,11$. Найдите значение K_p при той же температуре.

14.7. При 1000 К реакция



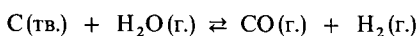
имеет константу равновесия $K_c = 278$. Найдите значение K_p при той же температуре.

14.8. Реакция



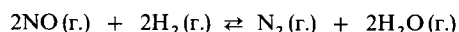
при температуре 1000°C имеет константу равновесия $K_p = 167,5$. Найдите значение K_c при той же температуре.

14.9. При температуре порядка 800°C водяной пар, пропускаемый над раскаленным коксом (форма углерода, получаемая из угля), реагирует с последним, образуя CO и H_2 :



Образующаяся смесь газов представляет собой важное промышленное топливо, называемое водяным газом. В условиях равновесия при 800°C $[\text{H}_2] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{CO}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ и $[\text{H}_2\text{O}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. Вычислите значения K и K_p при указанной температуре.

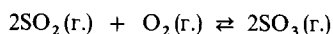
14.10*. В сосуд объемом 1,00 л поместил газовую смесь, состоящую из 0,100 моля NO, 0,050 моля H_2 и 0,100 моля H_2O . Установилось следующее равновесие:



В состоянии равновесия $[\text{NO}] = 0,070 \text{ М}$

а) Вычислите равновесные концентрации H_2 , N и H_2O . б) Вычислите значение K_c .

14.11. В сосуд объемом 1,000 л поместил смесь, состоящую из 1,000 моля SO_2 и 1,000 моля O_2 , и выдерживали ее при температур 1000 К до тех пор, пока в ней не установилось равновесие. Установлено, что при равновесии в сосуде содержится 0,919 моля SO_3 . Вычислите K_c для реакции

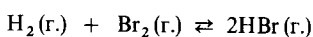


14.12*. Образец нитрозилбромид NOBr разлагается по уравнению



Равновесная смесь в сосуде объемом 5,00 л при 100°C содержит 3,22 г NOBr, 3,08 г NO и 4,19 г Br_2 . а) Вычислите K_c ; б) вычислите K_p ; в) найдите полное давление газовой смеси в сосуде

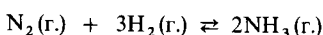
14.13. Смесь, состоящую из 0,34 моля H_2 и 0,22 моля Br_2 , нагревали в сосуде объемом 1,00 л при 700 К. Указанные вещества реагируют по уравнению



По достижении равновесия смесь в сосуде содержит 0,14 моля H_2 . Найдите численное значение константы равновесия K_c указанной реакции при 700 К.

Кажущаяся константа равновесия

14.14*. Согласно данным табл. 14.4, константа равновесия реакции



при 450°C $K_p = 4,51 \cdot 10^{-5}$. Ниже перечислены различные смеси, которые при температуре 450°C могут находиться в равновесном или в неравновесном состоянии. Укажите для каждого случая, находится ли смесь в равновесии, а если она не находится в состоянии равновесия,

укажите направление, в котором должна смещаться реакция, чтобы достичь равновесия (т.е. смещается ли она в сторону образования продуктов или реагентов): а) парциальные давления NH_3 100 атм, N_2 30 атм и H_2 500 атм; б) парциальные давления NH_3 30 атм, H_2 600 атм, N_2 в смеси отсутствует; в) парциальные давления NH_3 26 атм, H_2 42 атм и N_2 202 атм; г) парциальные давления NH_3 100 атм, H_2 60 атм и N_2 5 атм.

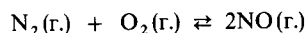
14.15. При 100°C реакция



имеет константу равновесия $K_c = 2,19 \cdot 10^{-10}$. Находятся ли перечисленные ниже смеси CO , Cl_2 и COCl_2 в состоянии равновесия? Если они не находятся в равновесии, укажите направление, в котором должна смещаться реакция, чтобы достичь равновесия. а) $[\text{CO}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{Cl}_2] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{COCl}_2] = 2,19 \cdot 10^{-1} \text{ М}$; б) $[\text{CO}] = 3,31 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{Cl}_2] = 3,31 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{COCl}_2] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; в) $[\text{CO}] = 4,50 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $[\text{Cl}_2] = 5,73 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{COCl}_2] = 8,57 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

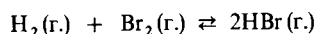
Равновесные концентрации

14.16*. Реакция



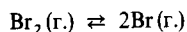
при 2000°C имеет $K_c = 4,1 \cdot 10^{-4}$. Если равновесные концентрации N_2 и NO равны 0,10 и 0,050 М соответственно, то какова равновесная концентрация O_2 ?

14.17. Для реакции



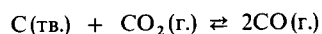
при 1495 К $K_p = 3,5 \cdot 10^4$. Каково парциальное давление HBr в равновесной смеси, которая при указанной температуре содержит H_2 при парциальном давлении 0,10 атм и Br_2 при 0,40 атм?

14.18*. При 1558 К константа равновесия K_c реакции



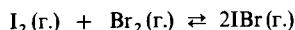
имеет значение $1,04 \cdot 10^{-3}$. Сколько молей Br находится в равновесии с $4,53 \cdot 10^{-2}$ моля Br_2 в сосуде объемом 0,200 л?

14.19. Для реакции



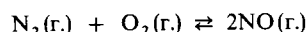
при температуре 1000°C $K_p = 167,5$. Каково парциальное давление CO_2 , находящегося в равновесии с CO , который имеет парциальное давление 0,500 атм?

14.20*. Константа равновесия реакции



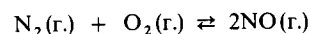
при температуре 150°C равна 280. Допустим, что некоторое количество IBr поместили в закрытый сосуд и привели систему в состояние равновесия. При равновесии давление IBr составляет 0,20 атм. Каковы парциальные давления $\text{I}_2(\text{г.})$ и $\text{Br}_2(\text{г.})$ в указанных условиях?

14.21. При высоких температурах газобразные N_2 и O_2 вступают в реакцию



При 2400 К константа равновесия этой реакции $K_c = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Каковы равновесные концентрации N_2 , O_2 и NO (в молях на литр), если равновесие достигнуто при 2400 К и исходная реакционная смесь, помещенная в сосуд объемом 5,00 л, содержала 0,20 моля N_2 и 0,20 моля O_2 ?

[14.22*]. Реакция



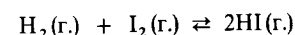
при 1500 К имеет $K_c = 1,0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите равновесные концентрации N_2 , O_2 и NO , если перед реакцией в сосуд объемом 2,00 л поместили 0,500 моля NO .

14.23. Реакция



при 21,8°C имеет $K_c = 1,2 \cdot 10^{-4}$. Вычислите равновесные концентрации NH_3 и H_2S , достигнутые после того, как образец твердого NH_4HS поместили в замкнутый сосуд, где он разлагался при температуре 21,8°C до достижения равновесия.

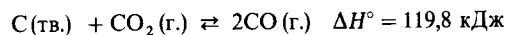
14.24. Константа равновесия реакции



при температуре 699 К имеет значение 54,6. Каковы равновесные концентрации H_2 , I_2 и HI при 699 К в реакционной смеси, которая в начале реакции содержала 0,0700 М H_2 и 0,0500 М I_2 ?

Принцип Ле Шателье

14.25*. Рассмотрим равновесную систему

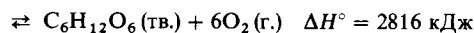
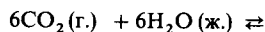


Какое влияние на положение равновесия окажет

- а) добавление $\text{CO}_2(\text{г.})$; б) добавление $\text{C}(\text{тв.})$;
- в) подвод некоторого количества теплоты;
- г) сжатие системы; д) введение катализатора;
- е) удаление $\text{CO}(\text{г.})$?

14.26. Как повлияет на равновесный выход

продукта $C_6H_{12}O_6$ в реакции



а) повышение парциального давления P_{CO_2} ; б) повышение температуры; в) удаление CO_2 ; г) повышение полного давления; д) удаление части $C_6H_{12}O_6$?

14.27. Как повлияют на численное значение константы равновесия экзотермической реакции следующие изменения: а) удаление из реакционной системы реагента или продукта; б) повышение полного давления; в) понижение температуры?

14.28*. Растворимость $CuSO_4$ в воде, в граммах на 100 г H_2O , зависит от температуры следующим образом:

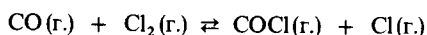
Температура, °C	Растворимость, г/100 г H_2O
15	19,3
25	22,3
30	25,5
50	33,6
60	39,0
80	53,5

Представляет ли собой растворение $CuSO_4$ экзотермический или эндотермический процесс? Поясните свой ответ.

14.29. Хорошо известно, что лед при $0^\circ C$ имеет меньшую плотность, чем жидкая вода. Воспользуйтесь принципом Ле Шателье, чтобы определить, как температура плавления льда зависит от повышения давления.

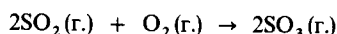
Химическое равновесие и кинетика

14.30*. Рассмотрим следующую одностадийную обратимую реакцию:



Кинетические исследования показывают, что константа скорости прямой реакции $k_{пр} = 1,38 \cdot 10^{-28} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$, а обратной реакции $k_{обр} = 9,3 \cdot 10^{10} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ (обе константы скорости указаны для температуры $25^\circ C$). Найдите значение константы равновесия данной реакции при $25^\circ C$.

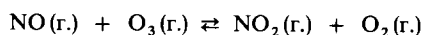
14.31. Для реакции



стандартное изменение энтальпии $\Delta H^\circ = -196,6 \text{ кДж}$. Энергия активации некаталитической реакции составляет приблизительно

160 кДж/моль. Изобразите в масштабе энергетический профиль данной реакции подобно тому, как это сделано на рис. 14.5. Диоксид серы образуется в цилиндре автомобильного двигателя в результате окисления небольшого количества серы, присутствующей в бензине. Каталитические преобразователи, устанавливаемые на автомобилях с 1975 г., превращают большую часть образующегося SO_2 в SO_3 (см. разд. 13.6). Изобразите на выполненном вами рисунке пунктирной линией возможный энергетический профиль каталитического окисления SO_2 .

14.32. Рассмотрим равновесие



Уравнение скорости прямой реакции имеет вид

$$r_{пр} = k_{пр} [NO][O_3]$$

а обратной реакции

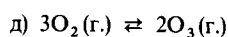
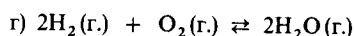
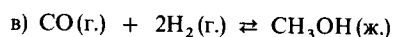
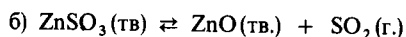
$$r_{обр} = k_{обр} [NO_2][O_2]$$

Пользуясь этими выражениями, напишите условие равновесия через скорости противоположных направленных реакций и покажите, каким образом константа равновесия K_c связана с константами скорости $k_{пр}$ и $k_{обр}$.

14.33. Какое из следующих утверждений ошибочно? Если таковые найдутся, обсудите, какая в них допущена ошибка. а) Если катализатор повышает скорость прямой реакции в 1000 раз по сравнению с некаталитической реакцией, то он повышает скорость обратной реакции также в 1000 раз. б) Катализатор способствует образованию продукта в некоторых реакциях, замедляя обратную реакцию в состоянии равновесия. в) Хотя гетерогенный катализатор должен в равной мере влиять на скорости прямой и обратной реакций, можно получить гомогенный катализатор, который будет влиять на скорость только прямой или только обратной реакции. г) Все быстрые реакции имеют большие константы равновесия.

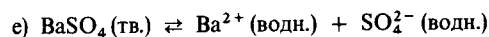
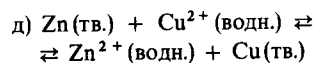
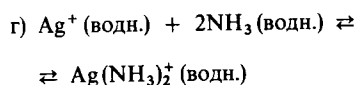
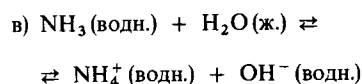
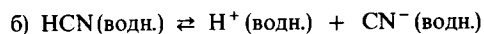
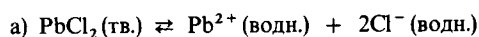
Дополнительные задачи

14.34. Составьте выражения для константы равновесия каждой из следующих реакций:

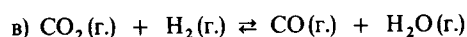
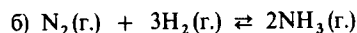
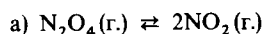


14.35*. Укажите, какие реакции из числа приведенных в задаче 14.34 являются гомогенными, а какие гетерогенными.

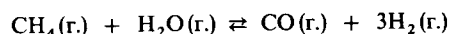
14.36. В данной главе для иллюстрации представления о химическом равновесии широко использовались примеры газозависимых реакций, однако для этого можно воспользоваться также и реакциями в растворах. Напишите выражение для константы равновесия каждой из следующих реакций, протекающих в растворе:



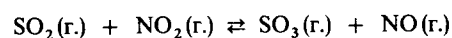
14.37. Допустим, что мы решили выражать константы равновесия в размерных единицах. Какие размерности должны иметь K_c и K_p для каждой из следующих реакций?



14.38*. Смесь CH_4 и H_2O пропускали над никелевым катализатором при 1000 К. Выходящий из реактора газ имел состав: $[\text{CO}] = 0,0616 \text{ М}$, $[\text{H}_2] = 0,260 \text{ М}$ и $[\text{CH}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,538 \text{ М}$. Исходя из предположения, что в системе достигнуто равновесие, вычислите константу равновесия K_c реакции



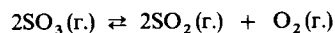
14.39. В сосуд объемом 2,0 л поместили смесь, состоящую из 3,0 моля SO_2 , 4,0 моля NO_2 , 1,0 моля SO_3 и 4,0 моля NO . В сосуде протекала реакция



Анализ, проведенный после установления равновесия при 700°C, показал, что в сосуде находит-

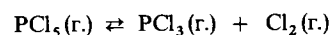
ся 1,0 моля SO_2 . а) Вычислите равновесные концентрации SO_2 , NO_2 , SO_3 и NO . б) Вычислите значение константы равновесия K_c для данной реакции при 700°C.

[14.40*]. Образец SO_3 массой 0,831 г поместили в сосуд объемом 1,00 л и нагрели до 1100 К. Разложение SO_3 приводит к образованию SO_2 и O_2 по уравнению



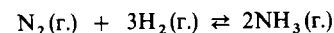
При равновесии полное давление в сосуде составляет 1,300 атм. Найдите значения констант равновесия K_p и K_c для данной реакции при 1100 К.

[14.41]. В сосуд емкостью 2,00 л поместили образец PCl_5 при 250°C. При этом в сосуде протекала реакция

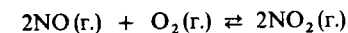


При равновесии полное давление газовой смеси в сосуде составляет 2,00 атм, а парциальное давление PCl_5 0,37 атм. Вычислите K_p при 250°C.

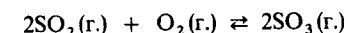
14.42. В сосуд объемом 1,00 л поместили смесь 1,000 моля N_2 и 3,000 моля H_2 при 600°C. После достижения равновесия было установлено, что смесь содержит 0,371 моля NH_3 . Вычислите константу равновесия K_c при 600°C для реакции



14.43*. Моноксид азота NO даже при комнатной температуре быстро окисляется до диоксида азота NO_2 . В сосуд объемом 2,00 л при 1000 К поместили 0,0400 моля NO и 0,0600 моля O_2 . В состоянии равновесия концентрация NO_2 оказалась равной $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. а) Вычислите равновесные концентрации NO и O_2 ; б) вычислите константу равновесия K_c реакции

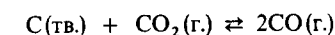


14.44. Вычислите константу равновесия K_p реакции



если при некоторой температуре и полном давлении 88,0 атм равновесная смесь состоит из 56,6 мол.% SO_2 , 10,6 мол.% O_2 и 32,8 мол.% SO_3 .

[14.45]. Составьте выражение для константы равновесия реакции

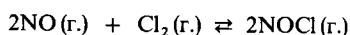


В помещенной ниже таблице указан относительный молярный состав газовой части системы при полном давлении 1 атм для несколь-

ких температур. Вычислите значения K_c для каждой температуры. Какой является рассматриваемая реакция: экзотермической или эндотермической? Поясните свой ответ.

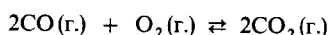
Температура, °C	Содержание CO ₂ , мол. %	Содержание CO, мол. %
850	6,23	93,77
950	1,32	98,68
1050	0,37	99,63
1200	0,06	99,94

14.46. Моноксид азота NO легко реагирует с газообразным хлором по уравнению



При 700 К константа равновесия этой реакции $K_p = 0,26$. Предскажите поведение каждой из перечисленных ниже смесей при этой температуре: а) $P_{\text{NO}} = 0,15$ атм, $P_{\text{Cl}_2} = 0,31$ атм и $P_{\text{NOCl}} = 0,11$ атм; б) $P_{\text{NO}} = 0,12$ атм, $P_{\text{Cl}_2} = 0,10$ атм и $P_{\text{NOCl}} = 0,050$ атм; в) $P_{\text{NO}} = 0,15$ атм, $P_{\text{Cl}_2} = 0,20$ атм и $P_{\text{NOCl}} = 5,10 \cdot 10^{-3}$ атм.

14.47*. Рассмотрим реакцию



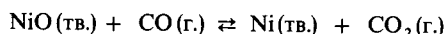
$$\Delta H^\circ = -514,2 \text{ кДж}$$

В каком направлении должно смещаться равновесие этой реакции при а) добавлении CO₂; б) удалении CO₂; в) увеличении объема системы; г) повышении давления; д) повышении температуры?

14.48*. Какое влияние оказывает повышение температуры на величину константы равновесия реакции, которая обсуждалась в задаче 14.47?

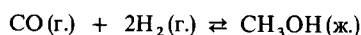
14.49. Испарение любой жидкости требует затраты тепловой энергии. а) Как должно влиять повышение температуры на равновесие жидкость–пар, например, в системе $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$? б) Как изменится константа этого равновесия при увеличении количества жидкости?

14.50. В промышленности NiO восстанавливают до металлического никеля по реакции



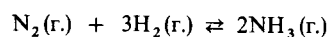
При 1600 К константа равновесия этой реакции равна 600. Пойдет ли восстановление при условии, что давление CO в печи достигает 150 мм рт.ст., а полное давление не превышает 760 мм рт.ст.?

14.51*. Рассмотрим реакцию



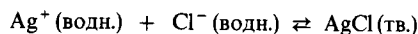
Пользуясь термодатными данными из приложения Г, определите, увеличивается или уменьшается константа равновесия указанной реакции при повышении температуры. Допустим, что парциальные давления CO и H₂ одинаковы; как будет изменяться выход продукта метанола CH₃OH в зависимости от полного давления?

[14.52]. Допустим, что в верхних слоях земной атмосферы имеется область, где исходная концентрация водорода равна 10² молекул/см³, концентрация N₂ равна 1 молекула/см³ и температура равна 100 К. При такой температуре константа равновесия K_p реакции



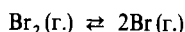
имеет значение $6 \cdot 10^{37}$. Допустим, что между H₂, N₂ и NH₃ установилось равновесие. Превратилась ли при этом значительная доля N₂ в NH₃?

14.53. Раствор, содержащий $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Ag⁺, смешали с равным объемом раствора, содержащего $2,00 \cdot 10^{-4}$ М Cl⁻. а) Вычислите кажущуюся константу равновесия реакции



б) Если для указанной реакции $K = 1,4 \cdot 10^{10}$, должен ли в растворе образовываться твердый AgCl?

[14.54*]. Константа равновесия K_c реакции



при 1558 К имеет значение $1,04 \cdot 10^{-3}$. а) Вычислите равновесную концентрацию атомов Br, если исходная концентрация Br₂ равна 1,00 М; б) вычислите, какая доля исходного количества Br₂ диссоциировала на атомы.

14.55. При 400 К константа равновесия K_p реакции



имеет значение $6,0 \cdot 10^{-9}$. Каковы равновесные парциальные давления газообразных NH₃ и HCl, образующихся при разложении твердого NH₄Cl при температуре 400 К?

[14.56]. Рассмотрим равновесие, которое обсуждалось в упражнении 14.9 ($[\text{HI}] = 0,39$ М, $[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = 0,055$ М, $K_c = 50,5$). Если в равновесную смесь добавить $6,0 \cdot 10^{-2}$ моля HI, какими станут новые равновесные концентрации?

14.57. Как бы вы ответили на заявку изобретателя, где утверждается, что разработан новый

катализатор синтеза аммиака, который позволяет получить значительно больший выход NH_3 из N_2 и H_2 , чем катализатор, использованный Габером, при тех же условиях?

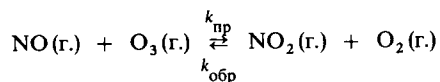
14.58*. При 1200 К, что приблизительно соответствует температуре автомобильных выхлопных газов (см. рис. 14.6), константа равновесия реакции



имеет значение около $1 \cdot 10^{-13}$ атм. Допустим, что выхлопной газ (при полном давлении 1 атм) содержит 0,2% (по объему) СО, 12% CO_2 и 3% O_2 ; соответствует ли указанный состав газа

равновесным условиям для рассматриваемой реакции? В зависимости от ответа на предыдущий вопрос укажите, как изменится концентрация СО в выхлопном газе в результате введения катализатора, ускоряющего рассматриваемую реакцию.

14.59. Для одностадийной реакции



$K_p = 1,32 \cdot 10^{10}$ при 1000 К. Вычислите константу скорости обратной реакции $k_{\text{обр}}$ при этой температуре, если $k_{\text{пр}} = 6,26 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$.

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

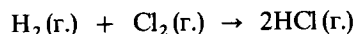
Один из наиболее важных способов классификации веществ в химии заключается в установлении у них кислотных или основных свойств. Еще в начале развития экспериментальной химии было замечено, что некоторые вещества, называемые кислотами, имеют кислый вкус и способны растворять активные металлы, например цинк. Кроме того, под действием кислот некоторые красители растительного происхождения принимают характерную окраску; например, лакмус, который получают из лишайников (сложное растение, состоящее из водорослей и грибков), при взаимодействии с кислотами приобретает красную окраску. Подобно кислотам, у оснований тоже имеется целый ряд характерных свойств, по которым можно отличить эти вещества. Но если кислоты имеют кислый вкус (кислый вкус лимонов обусловлен присутствием в их соке лимонной кислоты), то основания имеют характерный горький вкус. Кроме того, основания кажутся скользкими на ощупь. Подобно кислотам, основания также изменяют окраску лакмуса, но если кислоты делают лакмус красным, то основания делают его синим. При взаимодействии оснований со многими солями металлов в растворе из раствора выпадает осадок.

Все кислоты и все основания обнаруживают определенные характерные для них химические свойства, из чего можно заключить, что все вещества каждого класса должны обладать какими-то общими для них специфическими особенностями. Лавуазье считал, что все кислоты являются кислородсодержащими веществами, и эту свою точку зрения отразил в названии элемента кислорода. (Латинское название кислорода *oxxygen* образовано из греческих слов, означающих кислотообразователь.) Однако тщательные исследования ряда других ученых показали, что соляная кислота не содержит кислорода. К 1830 г. стало ясно, что во всех известных в то время кислотах содержится один общий элемент – водород. Впоследствии было установлено, что водные растворы кислот и оснований проводят электрический ток. В 1880 г. шведский ученый Сванте Аррениус (1859–1927) для объяснения электропроводности водных растворов кислот и оснований выдвинул предположение о существовании в них ионов. Через некоторое время он предложил считать кислотами вещества, образующие в водных растворах ионы H^+ , а основаниями – вещества, образующие в водных растворах ионы OH^- . Эти определения кислот и оснований были даны в разд. 3.3, ч. 1, и использовались нами в последующих обсуждениях.

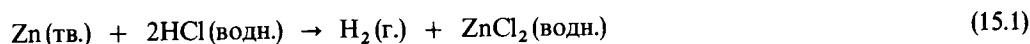
В данной главе нам предстоит подробнее ознакомиться с кислотами и основаниями. Мы увидим, какая связь существует между свойствами этих веществ и их структурой и особенностями химической связи. Кроме того, в последующих рассуждениях мы будем часто опираться на представление о равновесии, которое было введено в предыдущей главе. Мы убедимся, что свойства кислот и оснований, с которыми нам часто приходится встречаться, очень сильно зависят от того, что растворителем для них служит вода. Чтобы получить лучшее представление о том, насколько интересными свойствами обладает водный раствор кислоты, начнем с рассмотрения довольно распространенного химического реактива – соляной кислоты.

15.1. Вода и растворы кислот

На рис. 15.1 воспроизведена этикетка с бутылки химически чистой* концентрированной соляной кислоты. Хотя эта этикетка на первый взгляд может показаться не заслуживающей внимания, на самом деле она содержит интересные и даже удивительные сведения. Но прежде всего рассмотрим некоторые свойства HCl. Это газообразное вещество получают в промышленности в результате контролируемой реакции водорода с хлором:



При давлении 1 атм хлороводород сжижается при температуре -84°C , а затвердевает при -112°C . С жидким HCl трудно и малопривлекательно работать, но это не помешало установить, что жидкий HCl очень плохо проводит электрический ток. Из этого следует, что в жидком HCl имеется очень мало ионов. Сухой газообразный HCl ограниченно растворяется в безводных органических растворителях, например в бензоле. Такие растворы тоже не проводят электрический ток. Кроме того, они не проявляют и других свойств, которые кажутся привычными для соляной кислоты, например, не вступают в химическую реакцию с активными металлами наподобие цинка. Вместе с тем цинк легко реагирует с водными растворами HCl, в результате чего выделяется газообразный водород:



Имея в виду все сказанное выше, приступим теперь к изучению этикетки, изображенной на рис. 15.1. На ней указано, что концентрированный водный раствор соляной кислоты содержит 37 вес. % хлороводорода; следовательно, HCl обладает очень высокой растворимостью в воде. При 15°C в одном литре воды может раствориться до 450 л сухого газообразного HCl, находящегося под давлением 1 атм! На лекциях часто демонстрируют опыт с хлороводородным фонтанчиком, который является прекрасной иллюстрацией высокой растворимости HCl. Устройство хлороводородного фонтанчика показано на рис. 15.2. Концентрированный водный раствор соляной кислоты имеет молярную концентрацию около 12 М (этот результат получается в упражнении 15.1). Чтобы представить себе, насколько велика растворимость HCl в воде, укажем, что аргон, который обладает приблизительно такой же молекулярной массой, как и HCl, при 15°C и давлении 1 атм создает раствор с концентрацией только 0,002 М.

УПРАЖНЕНИЕ 15.1

По данным, приведенным на рис. 15.1, вычислите молярную концентрацию концентрированного водного раствора соляной кислоты.

Решение. По указанным на этикетке плотности раствора ($1,19 \text{ г/см}^3$) и весовому составу (0,37%) находим

$$\begin{aligned} & \frac{1,19 \text{ г раствора}}{1 \text{ см}^3} \cdot \frac{1000 \text{ см}^3}{1 \text{ л}} \cdot \frac{0,37 \text{ г HCl}}{1 \text{ г раствора}} \times \\ & \times \frac{1 \text{ моль HCl}}{36,5 \text{ г HCl}} = \\ & = \frac{12 \text{ молей HCl}}{1 \text{ л раствора}} = 12 \text{ М} \end{aligned}$$

* Термин «химически чистый» означает высокую степень чистоты вещества.

Рис. 15.1. Этикетка на бутылки с химически чистой концентрированной соляной кислотой фирмы «Дюпон». (С разрешения E. I. du Pont de Nemours and Co.)

Текст в середине этикетки

Дюпон

Опасно!

(2,721 кг)

Вызывает ожоги.

Соляная кислота

Реагент

Храните в холодном месте,
снимайте крышку осторожно,
чтобы не пролить

Е. И. Дюпон де Немурс энд Компэни (Инк.)
Министерство химической промышленности
Уилмингтон, Делавер, США

Текст на этикетке справа

НСI	Минимум 37,0%
	Максимум 38,0%
Удельный вес при 15°С	минимум 1,19 г/см ³

Максимальное содержание примесей

Свободный Cl	0,00005%
Сульфиты (SO ₃)	0,00008%
Сульфаты (SO ₄)	0,00008%
Тяжелые металлы (например, Pb)	0,00002%
Остаток после сжигания	0,0004%
Fe	0,00001%
As	0,0000005%
NH ₄	0,0003%
Br	0,0005%
Cu	0,00005%
Ni	0,00005%
Окраска, АРНА	10

Количество экстрагируемых органических веществ соответствует пробе Американского химического общества (приблизительно 0,0005%).

При попадании внутрь: немедленно вызовите врача. Давайте пить в больших количествах воду с порошком магнезии или молоко, мыльную воду, оксид магнезия, взбитые в воде яичные белки или оливковое масло. Избегайте приема карбонатов. Не давайте рвотного!

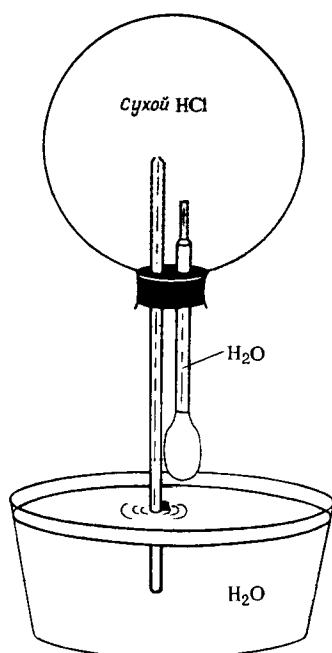
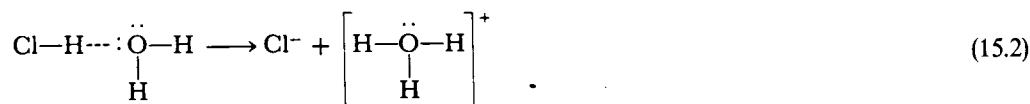


Рис. 15.2. Хлороводородный фонтан. Большая колба наполнена сухим газообразным хлороводородом при давлении 1 атм. После введения в колбу небольшого количества воды из медицинской пипетки HCl очень быстро растворяется в воде. Это приводит к понижению давления в колбе, в результате чего в нее по стеклянной трубке втягивается вода из нижнего сосуда. Фонтанчик бьет до тех пор, пока колба не наполнится водой почти полностью.

В отличие от растворов HCl в сухом бензоле водные растворы HCl , т.е. растворы соляной кислоты, очень хорошо проводят электрический ток. Такие свойства означают, что соляная кислота содержит ионы. Как уже было указано, именно на этом основании Аррениус ввел определение кислоты как вещества, способного образовывать в воде избыток ионов H^+ . Определение кислоты по Аррениусу довольно обоснованно, однако оно почти ничего не говорит нам о том, что же происходит в действительности при растворении кислоты в воде. Чтобы разобраться в природе растворов кислот, а следовательно, лучше понять, с чем связаны специфические свойства кислот, нужно глубже вникнуть в вопрос о том, как и почему такие вещества, как HCl , реагируют с водой, образуя при этом ионы.

СТРОЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ПРОТОНА

Какие же свойства воды заставляют молекулы, наподобие молекул HCl , разъединяться, или диссоциировать, на ионы H^+ и Cl^- ? Прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что вода является полярной жидкостью (см. разд. 11.5, ч. 1). Следовательно, атом кислорода, на котором имеется небольшой отрицательный заряд, притягивается к положительно заряженному водородному концу полярной молекулы HCl . Кроме того, молекула воды имеет неподеленные электронные пары на атоме кислорода, посредством которых она может образовывать ковалентную связь с ионом водорода:



Реакция между HCl и H_2O , описываемая уравнением (15.2), включает перенос протона (иона H^+) от HCl к молекуле воды. В результате образуется ион H_3O^+ , называемый гидроксонием.

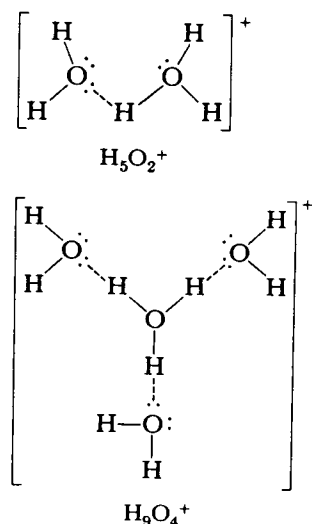
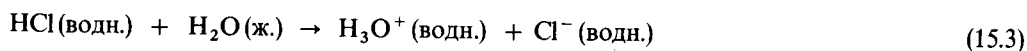


Рис. 15.3. Две возможные формы существования протона в воде, не считая H_3O^+ . Существование обеих этих частиц установлено экспериментально.

В действительности дело обстоит гораздо сложнее, чем это указано в уравнении (15.2). Из разд. 11.3, ч. 1, известно, что жидкая вода пронизана водородными связями. Существование каркаса из водородных связей обуславливает многие специфические свойства воды, например ее высокую полярность, а также высокие температуры плавления и кипения. Много исследований было посвящено выяснению того, каким образом ионы H^+ встраиваются в сложную структуру жидкой воды. Экспериментальные исследования показывают, что ионы H^+ могут частично существовать в воде в виде ионов гидроксония. Действительно, можно выделить соли состава $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$, $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ и другие, в кристаллической решетке которых несомненно имеется ион H_3O^+ . Но поскольку молекулы воды связаны друг с другом прочными водородными связями, ион H_3O^+ в растворе тоже связан водородными связями с другими молекулами воды. Это делает возможным существование ионов, показанных на рис. 15.3, которые были обнаружены экспериментально.

Сказанное выше заставляет прийти к выводу, что для правильного описания протона в растворе недостаточно представления о какой-либо одной частице. Символически гидратированный ион водорода, т. е. протон, окруженный молекулами воды, обозначают как $\text{H}^+(\text{водн.})$ или $\text{H}_3\text{O}^+(\text{водн.})$. Это позволяет описывать реакцию HCl с водой, приводящую к образованию соляной кислоты, одним из двух способов:



В дальнейшем для указания гидратированного протона мы будем пользоваться простейшим обозначением $\text{H}^+(\text{водн.})$. Однако независимо от того, используется ли для гидратированного протона обозначение $\text{H}^+(\text{водн.})$ или $\text{H}_3\text{O}^+(\text{водн.})$, следует помнить, что *растворы кислот образуются в результате химической реакции, в которой кислота отдает протон воде.*

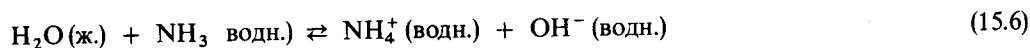
15.2. Теория кислот и оснований Бренстеда – Лаури

Сущность реакции между любой кислотой и водой была впервые осознана датским химиком Йоханнесом Бренстедом (1879–1947) и английским химиком Томасом М. Лаури (1874–1936). Бренстед и Лаури пришли к мысли, что поведение кислот и оснований можно описывать с учетом способности этих веществ к переносу протонов. В 1923 г. Бренстед и Лаури независимо друг от друга предложили рассматривать *кислоты как вещества, способные отдавать (донировать) протон, а основания как вещества, способные присоединять (акцептировать) протон*. С такой точки зрения при растворении в воде HCl действует как кислота, отдавая протон растворителю. В то же время растворитель (H_2O) действует как основание, присоединяя протон [см. уравнение (15.2)].

Раньше мы применяли термин основание к веществам, образующим в водном растворе избыток ионов OH^- . Отметим, однако, что ион OH^- представляет собой акцептор протонов; он легко реагирует с гидратированным протоном, образуя воду:

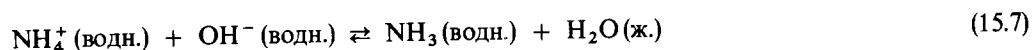
$$\text{H}^+(\text{водн.}) + \text{OH}^-(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \quad (15.5)$$

Подобно этому, нам известно (из разд. 3.3, ч. 1), что водные растворы аммиака обладают основными свойствами, потому что NH_3 реагирует с H_2O , образуя NH_4^+ и OH^- :



В этой реакции H_2O отдает протон NH_3 ; следовательно, H_2O играет роль кислоты, а NH_3 – основания.

Реакции, которые мы привели выше в качестве примера реакций с переносом протона, являются обратимыми. Так, при смешении ионов NH_4^+ (например, из NH_4Cl) и OH^- (например, из NaOH) образуются H_2O и NH_3 :



Это чисто ионное уравнение реакции представляет собой процесс, обратный реакции между NH_3 и H_2O , который описывается уравнением (15.6). В обратной реакции, описываемой уравнением (15.7), NH_4^+ играет роль донора протона, а OH^- – роль акцептора протона. Таким образом, если реакция протекает в одном направлении, H_2O играет роль кислоты, а NH_3 – роль основания. Но в обратной реакции NH_4^+ играет роль кислоты, а OH^- – роль основания. Рассмотренный пример показывает, что каждая кислота связана с сопряженным основанием*, которое образуется из этой кислоты в результате отщепления от нее протона. Например, сопряженным основанием для NH_4^+ является NH_3 , а сопряженным основанием для H_2O является OH^- . Точно так же каждое основание имеет сопряженную кислоту, которая образуется из этого основания в результате присоединения к нему протона. Например, H_2O является сопряженной кислотой основания OH^- . Кислота и основание, которые, подобно H_2O и OH^- , отличаются только наличием или отсутствием протона, называются **сопряженной кислотно-основной парой**.

Чем легче какая-либо кислота отдает протон, тем труднее сопряженное ей основание присоединяет к себе протон. Другими словами, *чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, а чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное ей основание*. Например, HCl является хорошим донором протона, потому что сопряженное

* Слово «сопряженный» означает «связанный в одну пару».

Кислота		Основание	
Сильная	HCl	Cl ⁻	Ничтожная сила
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
Средняя	H ⁺ (водн.)	H ₂ O	Очень слабое
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
Слабая	HF	F ⁻	Слабое
	HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
Очень слабая	H ₂ S	HS ⁻	Среднее
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
Ничтожная сила	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Сильное
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
	H ₂ O	OH ⁻	
	HS ⁻	S ²⁻	
	OH ⁻	O ²⁻	
	H ₂	H ⁻	

100 %-ная
диссоциация
в H₂O

100 %-ное
протонирование
в H₂O

Возрастание силы основания

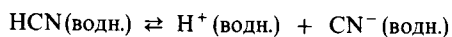
Рис. 15.4. Относительная сила ряда распространенных сопряженных пар кислота–основание, расположенных друг против друга в противоположных колонках. Сильным кислотам соответствуют слабые сопряженные основания, а слабым кислотам – сильные сопряженные основания. Самой сильной кислотой в воде является гидратированный протон H⁺ (водн.). Любое вещество, отдающее протон легче, чем растворитель, полностью теряет протон в присутствии этого растворителя, образуя H⁺ (водн.). Такие сильные кислоты, как, например, HNO₃, практически полностью диссоциированы в воде. Аналогично любое основание, являющееся более сильным акцептором протона, чем OH⁻, отбирает протон у воды и становится практически полностью протонированным.

этой кислоте основание Cl⁻ притягивает протоны слабее, чем вода. Вследствие этого протон переносится к H₂O с образованием H⁺ (водн.).

На рис. 15.4 указан ряд распространенных кислот и сопряженных им оснований. Отметим, что сильным кислотам отвечают слабые сопряженные основания, а слабым кислотам – сильные сопряженные основания. Ион H⁺ (водн.) является самым сильным донором протона, который может существовать в равновесии с водным раствором. Поэтому кислоты, указанные на рис. 15.4 выше H⁺ (водн.), полностью отдают протоны воде с образованием H⁺ (водн.). Точно так же, OH⁻ (водн.) представляет собой самое сильное основание, которое может находиться в равновесии с водным раствором. Всякий более сильный акцептор протона должен полностью реагировать с водой, отнимая у нее протоны и образуя ионы OH⁻ (водн.).

УПРАЖНЕНИЕ 15.2

Цианистоводородная (синильная) кислота HCN диссоциирует в воде

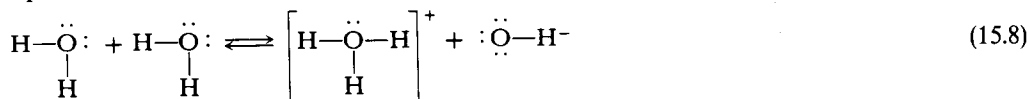


в меньшей степени, чем раствор HF такой же концентрации. Что является сопряженным с HCN основанием? Сильнее или слабее это основание, чем F⁻?

Решение. Сопряженным с HCN основанием является цианид-ион CN⁻, который образуется после переноса протона к растворителю. Поскольку HCN диссоциирует в меньшей степени, чем HF, это означает большую вероятность протекания обратной реакции. В обратной реакции сопряженное основание CN⁻ акцептирует протон от растворителя. Другими словами, CN⁻ является более сильным сопряженным основанием, чем F⁻.

15.3. Диссоциация воды и шкала pH

В присутствии какой-либо кислоты, например HCl, вода ведёт себя как акцептор протонов, а в присутствии основания, например NH₃, она обладает свойствами донора протонов. Важной особенностью воды является ее способность вести себя как донор протонов и одновременно как акцептор протонов в отношении самой себя. Этот процесс называется **самодиссоциацией** или **автоионизацией**.



Реакция (15.8) представляет собой самопроизвольную диссоциацию растворителя. Она осуществляется лишь в очень небольшой степени. При комнатной температуре лишь примерно одна из каждых 10⁸ молекул находится в диссоциированной форме. Как известно, в жидкой воде имеются прочные водородные связи. Это означает, что атом водорода, принадлежащий одной молекуле воды, притягивается к неподеленной паре электронов на атоме кислорода соседней молекулы. В некоторых случаях возможен полный перенос протона к соседней молекуле. По-видимому, одновременно происходит перенос H⁺ от другой молекулы к атому кислорода, который лишился своего протона. В результате этих легко идущих переносов протона H⁺ от одной молекулы к другой в воде в среднем существует некоторая часть молекул, правда очень незначительная, находящихся в диссоциированной форме. Ни одна конкретная молекула не остается в таком состоянии достаточно длительное время; равновесие восстанавливается очень быстро. Установлено, что в среднем перенос протона от одной молекулы воды к другой происходит приблизительно 1000 раз в секунду.

Если обозначать протон вместо символа H₃O⁺ (водн.) символом H⁺ (водн.), уравнение (15.8) можно заменить более простым:



Это позволяет написать выражение для константы равновесия реакции самодиссоциации воды:

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

Концентрация воды в водных растворах обычно очень велика, приблизительно 55 М, и в разбавленных растворах остается практически постоянной. Поэтому принято исключать концентрацию воды из выражения для константы ее самодиссоциации в водных растворах, подобно тому как мы исключали концентрации чистых твердых веществ и жидкостей из выражений для констант равновесия гетерогенных реакций (см. разд. 14.3). Это позволяет написать выражение для константы самодиссоциации воды в таком виде:

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

Произведение двух постоянных величин, K и [H₂O], дает новую постоянную, K_{H₂O}. Эта важная константа равновесия называется **ионным произведением воды**. При 25°C ионное произведение воды K_{H₂O} имеет величину 1,0 · 10⁻¹⁴. Рекомендуется хорошо запомнить следующее важное соотношение:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (15.10)$$

Выражение (15.10) применимо не только к чистой воде, но и к водным растворам. Раствор, в котором [H⁺] = [OH⁻], называют **нейтральным**. Но в большинстве рас-

творов концентрации ионов H^+ и OH^- не совпадают. Если концентрация одного из этих ионов возрастает, концентрация другого должна уменьшаться так, чтобы их произведение по-прежнему оставалось постоянным: в любом случае ионное произведение воды должно быть равно $1,0 \cdot 10^{-14}$. В кислых растворах величина $[\text{H}^+]$ больше $[\text{OH}^-]$, а в основных растворах, наоборот, $[\text{OH}^-]$ больше $[\text{H}^+]$.

УПРАЖНЕНИЕ 15.3

Вычислите значения $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ для нейтрального водного раствора при 25°C .

Решение. По определению в нейтральном растворе $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Обозначим концентрацию каждого из этих ионов в нейтральном растворе через x . Пользуясь уравнением (15.10), можно записать

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = x \cdot x = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$x^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$x = 1,0 \cdot 10^{-7} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Следовательно, в кислом растворе концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ должна превышать $1 \cdot 10^{-7}$ М, а в основном растворе она должна быть меньше $1 \cdot 10^{-7}$ М.

УПРАЖНЕНИЕ 15.4

Вычислите концентрацию ионов H^+ (водн.) а) в растворе, где $[\text{OH}^-] = 0,010$ М; б) в растворе, где $[\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-9}$ М.

Данный раствор является основным, потому что $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

б) В данном случае

Решение. а) Воспользуемся выражением (15.10)

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-9}} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,010} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

Рассматриваемый раствор является кислым, поскольку $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Кислотно-основные свойства воды имеют большое значение практически во всех областях экспериментальной и прикладной химии. Так, например, от кислотности или основности воды очень сильно зависят разложение химических загрязнителей в сточных водах, скорость коррозии металлических предметов, находящихся в воде, а также пригодность водной среды к обитанию в ней рыб и растений. Концентрацию иона H^+ (водн.) в таких растворах часто выражают при помощи **водородного показателя pH**, который определяется как отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода*:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (15.11)$$

Отметим, что изменению $[\text{H}^+]$ в 10 раз соответствует изменение pH на одну единицу. (Использование степенных выражений и логарифмов изложено в приложении А.)

* Хотя чаще всего pH определяется как $-\lg[\text{H}^+]$, в некоторых случаях встречается его определение как $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$. Как описано в разд. 15.1, в любом случае речь идет об одних и тех же частицах.

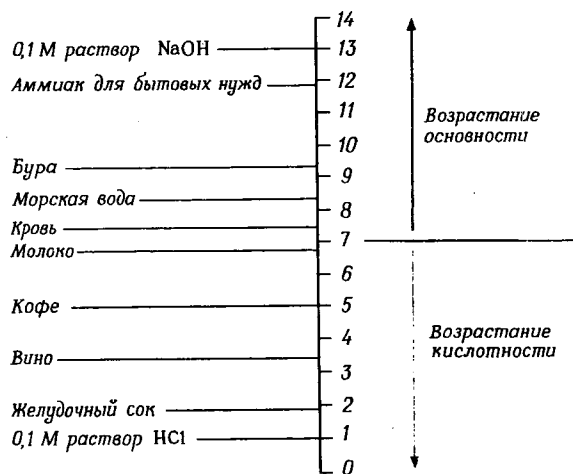


Рис. 15.5. Значения pH для некоторых наиболее распространенных растворов. Указанная на рисунке шкала pH охватывает значения от 0 до 14, поскольку pH всех наиболее распространенных растворов лежат в этом диапазоне значений. Однако в принципе значения pH для растворов очень большой кислотности могут быть меньше 0, а pH растворов очень большой основности могут быть больше 14.

Чтобы показать, как применяется выражение (15.11), вычислим pH нейтрального раствора, т.е. раствора, в котором $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ (см. упражнение 15.5). В данном случае

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = -0 - (-7) = 7$$

Таким образом, pH нейтрального раствора равен 7.

Поскольку pH представляет собой еще один способ выражения $[H^+]$, по значению pH раствора можно судить о его кислотности или основности:

pH > 7 в кислых растворах
 pH < 7 в основных растворах
 pH = 7 в нейтральных растворах

Следует твердо усвоить, что pH является мерой только равновесной концентрации диссоциированных ионов водорода, присутствующих в растворе в виде H^+ (водн.). На рис. 15.5 указаны значения pH для ряда общеизвестных растворов.

Пользуясь таблицей логарифмов, помещенной в приложении В, логарифмической линейкой или электронным калькулятором, не представляет труда перейти от концентраций H^+ (водн.) к значениям pH и наоборот, как это показано в упражнениях 15.5 и 15.6.

УПРАЖНЕНИЕ 15.5

Вычислите значения pH для двух растворов, описанных в упражнении 15.4.

Решение. В первом случае установлено, что $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-12}$. Для такого раствора

$$pH = -\lg(1,0 \cdot 10^{-12}) = -(-12,00) = 12,00$$

Для второго раствора

$$\begin{aligned} pH &= -\lg(5,0 \cdot 10^{-6}) = \\ &= -(\lg 5 + \lg 10^{-6}) = \\ &= -(0,699 - 6,00) = 5,30 \end{aligned}$$

УПРАЖНЕНИЕ 15.6

Образец свежеприготовленного яблочного сока имеет pH = 3,76. Вычислите для него $[H^+]$.

Решение. Из определения pH [формула (15.11)] имеем $-\lg[H^+] = 3,76$. Следовательно, $\lg[H^+] = -3,76$. Чтобы найти $[H^+]$, нужно

отыскать антилогарифм величины $-3,76$. На некоторых калькуляторах можно сразу получить значение антилогарифма, другие дают только функции 10^x или y^x , по которым тоже можно найти антилогарифмы; в любом случае антилогарифм $(-3,76) = 10^{-3,76}$. Если приходится пользоваться таблицей логарифмов, про-

ще всего найти антилогарифм, записав логарифм как сумму целого числа и положительной десятичной дроби: $-3,76 = -4,00 + 0,24$. Антилогарифм -4 равен $1 \cdot 10^{-4}$. Из таблицы логарифмов находим, что антилогарифм $0,24 \approx 1,7$. Следовательно, $[H^+] = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М.

ИНДИКАТОРЫ

Для количественного определения pH существуют различные способы. Простейшим способом оценки pH является использование индикаторов. **Индикатор** представляет собой окрашенное вещество, обычно растительного происхождения, способное существовать в двух формах – кислой и основной, в которых он имеет различную окраску. Если добавить небольшое количество какого-либо индикатора к раствору и заметить его окраску, то можно определить, находится ли индикатор в кислой или основной форме. Если известно значение pH, при котором индикатор переходит из одной формы в другую, то по наблюдаемой окраске раствора можно судить о том, выше или ниже его pH, чем pH перехода окраски данного индикатора. Например, лакмус, один из наиболее распространенных индикаторов, изменяет окраску при pH, близком к 7. Однако изменение окраски лакмуса происходит не очень резко. Красный раствор лакмуса имеет pH, приблизительно равный 5 или ниже, а синий раствор лакмуса имеет pH, приблизительно равный 8,2 или выше. Существует много других индикаторов, изменяющих окраску при значениях pH между 1 и 14. Наиболее распространенные из них перечислены в табл. 15.1. Из этой таблицы следует, что, например, метиловый оранжевый изменяет окраску в интервале pH от 2,9 до 4,0. При pH ниже 2,9 он находится в кислой форме, которая имеет красную окраску. В растворах с pH в интервале от 2,9 до 4,0 метиловый оранжевый постепенно переходит в свою основную форму, имеющую желтую окраску. Когда pH достигает 4,0, переход в основную форму полностью завершается и раствор приобретает желтую окраску. Для приблизительной оценки pH растворов часто пользуются бумажными ленточками, пропитанными различными индикаторами, к которым прилагается цветная шкала сравнения.

ТАБЛИЦА 15.1. Наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы

Название	Интервал pH изменения окраски	Окраска кислотной формы	Окраска основной формы
Метиловый фиолетовый	0–2	Желтая	Фиолетовая
Метиловый желтый	1,2–2,3	Красная	Желтая
Метиловый оранжевый	2,9–4,0	Красная	Желтая
Метиловый красный	4,2–6,3	Красная	Желтая
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	Желтая	Синяя
Тимоловый синий	8,0–9,6	Желтая	Синяя
Фенолфталеин	8,3–10	Бесцветная	Розовая
Ализариновый желтый G	10,1–12,0	Желтая	Красная

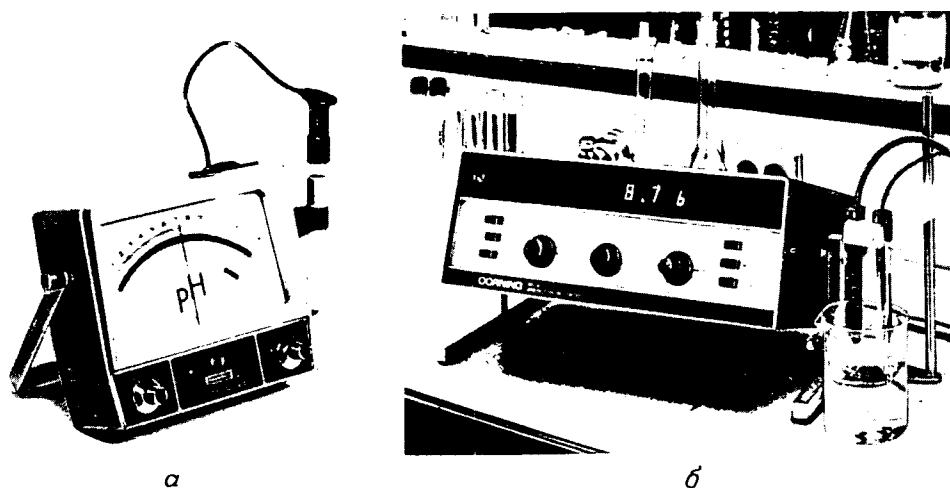


Рис. 15.6. а – лабораторный рН-метр; б – рН-метр для исследовательских целей с цифровым измерительным устройством. (а – прибор фирмы Beckman Instruments, Inc., б – прибор фирмы Corning Glass Works.)

В лабораторной практике широко используется рН-метр – простой прибор для быстрого и точного определения рН растворов. Чтобы понять принцип действия этого прибора, нужно быть знакомым с электрохимией, основы которой излагаются в гл. 19. Однако уже сейчас можно сказать о том, что рН-метр состоит из двух электродов, погруженных в исследуемый раствор, и чувствительного измерительного устройства для определения возникающего при этом небольшого напряжения порядка нескольких милливольт. Типичный рН-метр с парой электродов показан на рис. 15.6. При погружении электродов в раствор образуется система, напоминающая электрохимическую ячейку (не-что вроде электробатарейки), где создается определенное напряжение. Это напряжение зависит от концентрации ионов H^+ , поэтому измеряемое напряжение является мерой $[H^+]$. Электроды, которыми комплектуются рН-метры, могут иметь самую разнообразную форму и размеры в зависимости от их практического назначения, но принцип их устройства всегда одинаков. Один из электродов является электродом сравнения. Другой, собственно чувствительный к ионам H^+ (водн.), почти всегда пред-

ставляет собой так называемый стеклянный электрод. Проволочка, находящаяся внутри стеклянного электрода, соприкасается с раствором, имеющим известную и постоянную концентрацию ионов H^+ (водн.). Стенки этого электрода, окружающие проволоку, изготовлены из специального тонкого стекла, проницаемого для ионов H^+ (водн.). В результате напряжение, создаваемое между стеклянным электродом и электродом сравнения при погружении в исследуемый раствор, зависит от $[H^+]$ данного раствора.

Чтобы расширить область измерения рН, проведено много исследований по разработке электродов, которыми можно пользоваться при наличии очень небольшого объема раствора. В настоящее время удается ввести электроды в отдельную живую клетку организма, чтобы измерить рН внутриклеточной среды. рН-Метры широко применяются не только в лабораторных условиях. Имеются карманные рН-метры для исследований окружающей среды, для контроля сточных вод, сбрасываемых промышленными предприятиями, а также для проведения сельскохозяйственных работ.

ДРУГИЕ ШКАЛЫ рХ

Во всех случаях, когда приходится иметь дело с очень малыми численными величинами, удобно пользоваться отрицательными логарифмами. В таких случаях отрицательный логарифм некоторой величины X можно обозначать через рХ. Например, для выражения концентрации ионов OH^- удобно ввести шкалу значений рОН, которые определяются соотношением

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

Если прологарифмировать выражение (15.10) и умножить полученное соотношение на -1 , получим

$$pH + pOH = -\lg K_{H_2O} = 14 \quad (15.1)$$

Это соотношение часто бывает очень удобно. Впоследствии мы убедимся (см. разд. 15.7), что обозначением типа pX удобно также пользоваться, имея дело с константами равновесия.

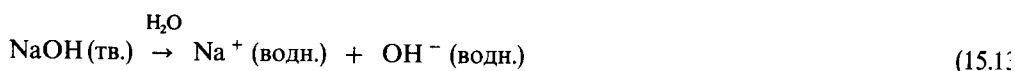
15.4. Сильные кислоты и основания

Величина pH водного раствора зависит от способности растворенного в нем вещества отдавать протоны воде или отнимать их у нее. В этом и следующих разделах мы выясним степени протекания таких реакций с переносом протонов.

Если воспользоваться представлениями Бренстеда–Лаури, то под сильной кислотой следует понимать любое вещество, которое полностью реагирует с водой, образуя ионы H^+ (водн.), а под слабой кислотой – вещество, которое реагирует подобным образом лишь частично. Число сильных кислот не очень велико; шесть наиболее важных из них перечислены в табл. 15.2. Рекомендуем запомнить их.

Можно считать, что водные растворы всех сильных кислот содержат только ионы, пренебрегая концентрацией нейтральных молекул этих веществ. Поэтому такие кислоты считаются полностью диссоциированными, или ионизованными, в раствор. Например, $0,10\text{ М}$ водный раствор азотной кислоты HNO_3 содержит $[H^+] = 0,10\text{ М}$ и $[NO_3^-] = 0,10\text{ М}$, а концентрация HNO_3 в нем практически равна нулю.

Сильные основания являются сильными акцепторами протонов. Наиболее распространенные сильные основания $NaOH$ и KOH представляют собой ионные соединения, в кристаллической решетке которых содержатся ионы OH^- . Эти вещества являются сильными электролитами, которые растворяются в воде подобно любому другому ионному веществу (см. разд. 12.5, ч. 1). Например, $0,10\text{ М}$ водный раствор $NaOH$ содержит $0,10\text{ М}$ ионов Na^+ (водн.) и $0,10\text{ М}$ ионов OH^- (водн.) и практически не содержит недиссоциированных молекул $NaOH$:



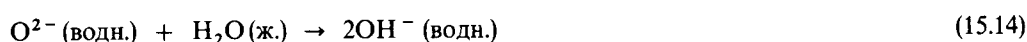
Все гидроксиды щелочных металлов (элементов группы 1A) относятся к сильным электролитам, но с соединениями Li , Rb и Cs редко приходится встречаться в лабораторном практикуме из-за их высокой стоимости. Гидроксиды всех щелочноземельных

ТАБЛИЦА 15.2. Распространенные сильные кислоты и основания

Кислоты	Основания
HCl (соляная кислота)	Гидроксиды и оксиды металлов группы 1A
HBr (бромистоводородная кислота)	
HI (йодистоводородная кислота)	Гидроксиды и оксиды металлов группы 2A (за исключением Be)
HNO_3 (азотная кислота)	
$HClO_4$ (хлорная кислота)	
H_2SO_4 (серная кислота)	

металлов (элементов группы 2A), за исключением Be, также являются сильными электролитами. Однако они обладают ограниченной растворимостью и поэтому используются только в тех случаях, когда большая растворимость не играет важной роли. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имеет особенно низкую растворимость ($9 \cdot 10^{-3}$ г/л воды при 25°C). Самым дешевым и наиболее распространенным гидроксидом щелочноземельных элементов является $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который при 25°C имеет растворимость в воде 0,97 г/л.

Основные растворы получают также в тех случаях, когда вещества реагируют с водой, образуя ионы OH^- (водн.). К наиболее распространенным из них относятся оксиды. Ионные оксиды металлов, в особенности Na_2O и CaO , часто используются в промышленных условиях для получения сильных оснований. При реакции каждого моля ионов O^{2-} с водой образуется 2 моля ионов OH^- , так что в растворе практически не остается ионов O^{2-} :



УПРАЖНЕНИЕ 15.7

Определите pH следующих растворов:
а) 0,010 М HCl ; б) 0,010 М $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются 2 моля ионов OH^- . Следовательно, $[\text{OH}^-] = 0,020$ М и

Решение. а) HCl является сильной кислотой. Следовательно, $[\text{H}^+] = 0,010$ М и $\text{pH} = -\lg(0,010) = 2,00$. б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является сильным основанием; из каждого моля

$$[\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{[0,020]} = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -\lg(5,0 \cdot 10^{-13}) = 12,30$$

15.5. Слабые кислоты

Большинство веществ, образующих кислые водные растворы, относится к числу слабых кислот. Степень диссоциации кислоты в водной среде можно охарактеризовать константой равновесия реакции диссоциации. Обозначим произвольную кислоту через HX (или XH), где X^- соответствует формуле сопряженного основания, которое остается после отщепления от кислоты протона. Тогда можно записать равновесие диссоциации:



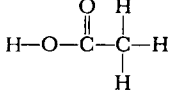
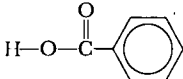
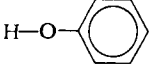
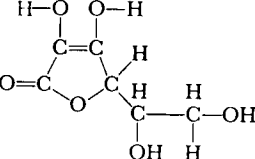
Этому уравнению соответствует такое выражение для константы равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad (15.16)$$

Константа рассматриваемого равновесия называется константой диссоциации кислоты и обозначается через K_a .

В табл. 15.3 перечислены названия, структуры и значения K_a для ряда слабых кислот. Более полная их таблица приведена в приложении Д. Обратите внимание на то обстоятельство, что многие слабые кислоты состоят главным образом из углерода и водорода. Как правило, атомы водорода, присоединенные к атомам углерода, не отщепляются в водной среде. Диссоциирующие атомы водорода в большинстве случаев присоединены к атомам кислорода. Чем меньше значение K_a , тем более слабой является кислота. Например, фенол – самая слабая из кислот, включенных в табл. 15.3.

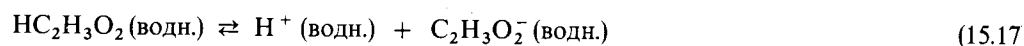
ТАБЛИЦА 15.3. Свойства водных растворов некоторых слабых кислот при 25°C

Кислота	Формула	Валентная структура ^a	Сопряженное основание	K_a
Фтористоводородная	HF	H—F	F ⁻	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	HCN	H—C≡N	C≡N ⁻	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Уксусная	HC ₂ H ₃ O ₂		C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	HC ₇ H ₅ O ₂		C ₇ H ₅ O ₂ ⁻	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Азотистая	HNO ₂	H—O—N=O	NO ₂ ⁻	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Фенол	HO—C ₆ H ₅		C ₆ H ₅ O ⁻	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Аскорбиновая (витамин C)	HC ₆ H ₇ O ₆		C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	$8,0 \cdot 10^{-5}$

^a В тех случаях, когда в молекуле имеется несколько химически неэквивалентных атомов водорода, отщепляемый при диссоциации атом водорода выделен цветным шрифтом.

По значениям K_a можно вычислить концентрацию ионов H⁺ (водн.) в растворе слабой кислоты. Рассмотрим, например, уксусную кислоту HC₂H₃O₂ — вещество, которое придает специфический запах и кислый вкус столовому уксусу. Вычислим концентрацию ионов H⁺ (водн.) в 0,10 М растворе уксусной кислоты.

При решении любой задачи, связанной с равновесием, следует начинать с составления уравнения реакции. Равновесие диссоциации уксусной кислоты описывается уравнением



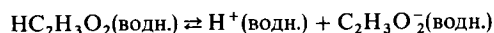
Структурная формула уксусной кислоты, приведенная в табл. 15.3, показывает, что диссоциирующий атом водорода присоединен к атому кислорода. Во всех структурных формулах органических кислот, которые указаны в табл. 15.3, этот атом водорода выделен цветным шрифтом, чтобы показать, какой атом отщепляется при диссоциации кислоты.

Напишем теперь выражение для константы равновесия диссоциации и укажем значение этой константы, если оно известно. Из табл. 15.3 находим, что $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Тогда мы можем записать

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (15.18)$$

Теперь запишем исходные и равновесные концентрации каждого участника равновесия диссоциации, обозначив искомую равновесную концентрацию ионов H⁺ (водн.)

через x : это удобно сделать под уравнением реакции:



Исходные концентрации:	0,10 М	0 М	0 М
Равновесные концентрации:	(0,10 - x) М	x М	x М

Концентрация уксусной кислоты до диссоциации равна 0,10 М. Согласно уравнению диссоциации, каждая молекула $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ образует один ион H^+ (водн.) и один ион $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (водн.). Следовательно, если в состоянии равновесия имеется x молей на литр ионов H^+ (водн.), то при этом должно образовываться x молей на литр ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (водн.), а концентрация недиссоциированных молекул $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ должна уменьшиться на x молей на литр. Такими рассуждениями и определяются указанные выше равновесные концентрации.

Подставим теперь равновесные концентрации в выражение для константы диссоциации. Это приводит к следующему соотношению:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (15.19)$$

В полученном уравнении имеется всего одна неизвестная величина, относительно которой его нетрудно решить. Однако его решение несколько трудоемко, поскольку оно не линейное, а квадратное. (Способ решения квадратных уравнений излагается в приложении А.3.) Иногда удается упростить его, если внимательно разобраться в том, что же в действительности происходит в растворе. Поскольку константа диссоциации слабой кислоты K_a представляет собой очень малую величину, можно полагать, что и концентрация протонов в растворе $[\text{H}^+]$ тоже окажется очень малой величиной. (Другими словами, можно предвидеть, что в действительности лишь очень небольшая часть молекул $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ окажется в диссоциированной форме.) В самом деле, как можно убедиться путем решения квадратного уравнения, $x = 1,3 \cdot 10^{-3}$ М. Учитывая это, нетрудно сообразить, что если мы будем вычитать эту очень малую величину из намного большей исходной концентрации молекул $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (равной 0,10 М), то результат окажется приблизительно равным этой большей величине:

$$0,10 - x = 0,10 - 0,0013 \approx 0,10$$

Таким образом, при проведении приближенных вычислений величиной x в знаменателе выражения (15.19) можно пренебречь по сравнению с 0,10. Это приводит к следующему упрощенному уравнению:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,10} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

из которого следует

$$x^2 = 0,10(1,8 \cdot 10^{-5}) = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М} = [\text{H}^+]$$

Полученное значение x показывает, что введенное выше упрощающее приближение было вполне обоснованным. Такими упрощениями можно пользоваться во всех тех

случаях, когда происходит диссоциация очень небольшой части кислоты. Лишь когда величина x , вычитаемая из исходной концентрации кислоты, превышает 5% ее исходного значения, лучше прибегнуть к точному решению полного квадратного уравнения. В сомнительных случаях рекомендуется сначала прибегнуть к приближенному подходу и найти x из упрощенного уравнения. Затем следует сравнить полученное приближенное значение x с исходной концентрацией кислоты. Если величина x составляет более 5% исходной концентрации кислоты, следует прибегнуть к решению полного квадратного уравнения. Например, если исходная концентрация кислоты была 0,050 М, а приближенный подход привел к $x = 0,0016$ М, то

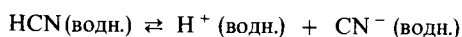
$$\frac{0,0016 \text{ М}}{0,050 \text{ М}} 100 = 3,2\%$$

и это означает, что приближенный подход обоснован.

УПРАЖНЕНИЕ 15.8.

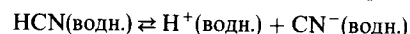
Вычислите pH 0,20 М раствора HCN (значение K_a следует взять из табл. 15.3 или из приложения Д).

Решение. Поступая так, как было показано выше, запишем



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Допустим, что в состоянии равновесия $[\text{H}^+] = x$. Тогда можно следующим образом выразить исходные и равновесные концентрации



Исходные концентрации:	0,20 М	0 М	0 М
Равновесные концентрации:	$(0,20 - x)$ М	x М	x М

Подставляя выраженные таким образом концентрации в константу диссоциации, находим

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,20 - x} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Сделаем теперь упрощающее предположение, что количество диссоциировавшей кислоты x мало по сравнению с ее исходной концентрацией, т.е. что

$$0,20 - x \approx 0,20$$

Это позволяет записать

$$\frac{x^2}{0,20} = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

Отсюда нетрудно найти x :

$$x^2 = 0,20(4,9 \cdot 10^{-10}) = 0,98 \cdot 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0,98 \cdot 10^{-10}} =$$

$$= 0,99 \cdot 10^{-5} = 9,9 \cdot 10^{-6} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (9,9 \cdot 10^{-6}) = 5,00$$

Результат, полученный в упражнении 15.8, типичен для слабых кислот; концентрация $\text{H}^+(\text{водн.})$ составляет лишь небольшую долю полной концентрации кислоты в растворе. Таким образом, те свойства кислых растворов, которые непосредственно связаны с концентрацией $\text{H}^+(\text{водн.})$, например электропроводность или скорость реакции раствора с активными металлами, проявляются для растворов слабых кислот в значительно меньшей степени, чем для растворов сильных кислот. Рис. 15.7 иллю-

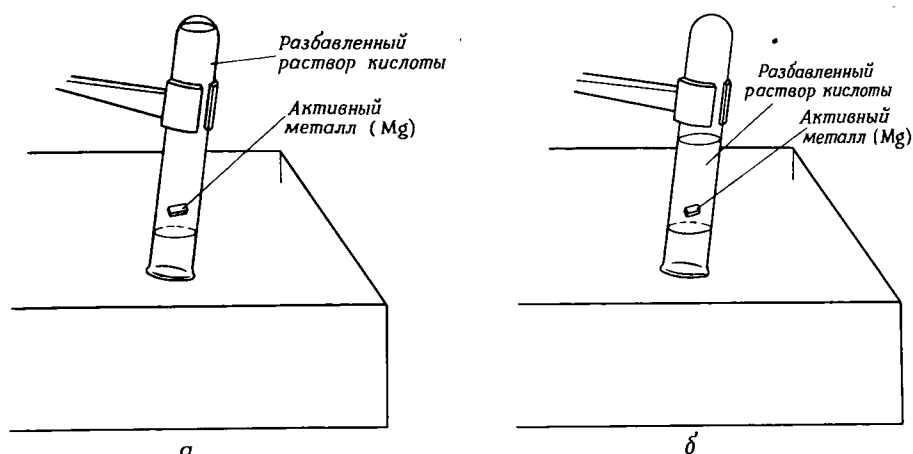


Рис. 15.7. Иллюстрация различной скорости реакции двух кислых растворов одинаковой концентрации с активным металлом: а — реакция с раствором слабой кислоты; б — реакция с раствором сильной кислоты. Продуктом реакции является H_2 (г.), который собирается в пробирке. Судя по относительным количествам газа, собранного за одинаковый промежуток времени, можно заключить, что в растворе б реакция идет быстрее. Это показывает, что, хотя в обеих пробирках концентрации кислот одинаковы, в растворе б концентрация ионов H^+ (водн.) намного выше.

стрирует эксперимент, который часто показывают в химическом кабинете, чтобы продемонстрировать различие концентраций H^+ (водн.) в растворах слабой и сильной кислот одинаковых концентраций. Скорость реакции с активным металлом намного больше в растворе сильной кислоты. Реакции, скорость протекания которых зависит от концентрации ионов H^+ (водн.), встречаются очень часто.

На рис. 15.8 приведены результаты эксперимента, в котором сравниваются электропроводности растворов HCl и HF . Проводимость раствора сильной кислоты возрастает приблизительно пропорционально ее концентрации в растворе. Этого и следует ожидать, поскольку все молекулы сильной кислоты находятся в растворе в диссоциированной форме, и, следовательно, концентрация ионов в растворе пропор-

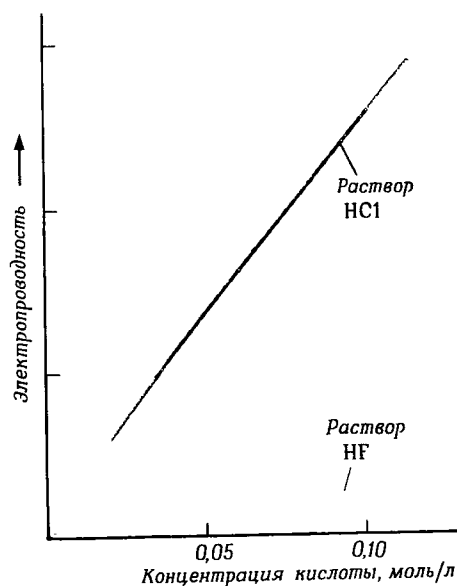


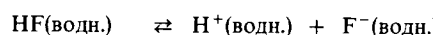
Рис. 15.8. Зависимость электропроводности растворов сильной кислоты HCl и слабой кислоты HF от их концентрации. Проводимость раствора HCl зависит от концентрации не совсем линейно из-за наличия сил притяжения между ионами, которые заметнее проявляются при высоких концентрациях (см. разд. 12.7). Поскольку диссоциирует лишь часть молекул HF , проводимость раствора HF совершенно нелинейно зависит от концентрации и значительно ниже проводимости растворов HCl . Нелинейная зависимость от концентрации для растворов HF объясняется тем, что доля диссоциированных молекул изменяется с концентрацией.

циональна концентрации кислоты. Проводимость раствора слабой кислоты намного меньше, чем сильной кислоты, и не изменяется пропорционально концентрации кислоты. Нелинейный характер кривой проводимости раствора слабой кислоты обусловлен тем, что доля диссоциированной кислоты изменяется в зависимости от полной концентрации кислоты в растворе. Подробнее этот вопрос рассматривается в упражнении 15.9.

УПРАЖНЕНИЕ 15.9

Вычислите долю молекул HF, диссоциированных в 0,10 М растворе HF, а также в 0,010 М растворе HF.

Решение. Напишем равновесие диссоциации, а также исходные и равновесные концентрации для первого раствора:



Исходные концентрации:	0,10 М	0 М	0 М
Равновесные концентрации:	(0,10 - x) М	x М	x М

Выражение для константы диссоциации и ее значение таковы:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x \cdot x}{0,10 - x} = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

Можно попытаться решить это уравнение, пользуясь тем же приближенным подходом, который был описан выше, т.е. пренебрегая концентрацией диссоциированной кислоты по сравнению с ее исходной концентрацией (пренебрегая величиной x по сравнению с 0,10). Однако в данном случае константа диссоциации K_a имеет большую величину, и такое приближение должно оказаться неудовлетворительным. Поэтому преобразуем приведенное выше уравнение в стандартное полное квадратное уравнение:

$$\begin{aligned} x^2 &= (0,10 - x)(6,8 \cdot 10^{-4}) = \\ &= 6,8 \cdot 10^{-5} - (6,8 \cdot 10^{-4})x \end{aligned}$$

$$x^2 + (6,8 \cdot 10^{-4})x - 6,8 \cdot 10^{-5} = 0$$

Решая это уравнение, находим

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

(Решите это уравнение, чтобы проверить правильность ответа и научиться выполнять подобные расчеты самостоятельно. Проверьте также, какой получится ответ, если прибегнуть к приближенному способу решения и пренебречь величиной x по сравнению с 0,10.)

Пользуясь найденным результатом, можно вычислить долю диссоциированных молекул:

$$\begin{aligned} \text{доля диссоциированных молекул} &= \\ &= \frac{\text{конц. диссоциированной кислоты}}{\text{исходная конц. кислоты}} \cdot 100 = \\ &= \frac{7,9 \cdot 10^{-3} \text{ М}}{0,10 \text{ М}} \cdot 100 = 7,9\% \end{aligned}$$

Поступая точно таким же образом в отношении второго раствора, найдем

$$\frac{x^2}{0,010 - x} = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

Решая это квадратное уравнение, получим

$$x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

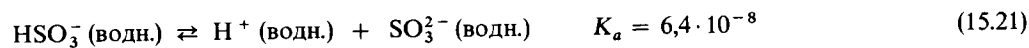
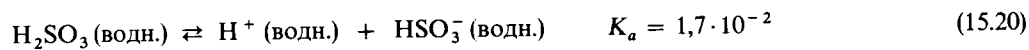
Доля диссоциированных молекул в данном случае составляет

$$\frac{0,0023}{0,010} \cdot 100 = 23\%$$

Обратим внимание на то, что при разбавлении раствора в 10 раз доля диссоциированных молекул увеличивается в 3 раза. Мы могли бы прийти к такому выводу на основании качественных соображений, пользуясь принципом Ле Шателье применительно к рассматриваемому равновесию (см. разд. 14.5). В правой части уравнения диссоциации содержится больше «частиц», или участников реакции, чем в левой его части. Поэтому при разбавлении реакция смещается в сторону образования большего числа частиц, так как это противодействует эффекту уменьшения концентрации растворенных частиц.

МНОГООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Многие вещества при взаимодействии с водой отдают ей больше одного протона. Такие вещества называются **многоосновными кислотами** (поскольку им соответствует больше одного сопряженного основания). В качестве примера приведем сернистую кислоту H_2SO_3 , которая взаимодействует с водой в две последовательные стадии:



Значения K_a в каждом случае показывают, что реакция является неполной. Отметим, что диссоциация второго протона идет с гораздо большим трудом, чем диссоциация первого протона, как это следует из значений K_a для первой и второй реакции. Отмеченная закономерность не требует сложного объяснения, так как понятно, что отщепление положительно заряженного протона происходит гораздо легче от нейтральной молекулы, чем от отрицательно заряженного иона HSO_3^- .

Константы последовательной диссоциации многоосновных кислот принято обозначать через K_{a1} , K_{a2} и т.д. Это обозначение часто упрощают до K_1 , K_2 и т.д. Например, константу равновесия отщепления протона от HSO_3^- , которое описывается уравнением (15.21), можно обозначить через K_{a2} или K_2 , поскольку речь идет об отщеплении второго протона нейтральной кислоты H_2SO_3 . Константы последовательной диссоциации ряда распространенных многоосновных кислот указаны в табл. 15.4; более полные данные для многоосновных кислот приведены в приложении Д. Отметим, что значения K_a для последовательных отщеплений протона от каждой многоосновной кислоты отличаются в 10^3 раз и более.

ТАБЛИЦА 15.4. Константы кислотности некоторых распространенных многоосновных кислот при 25°C

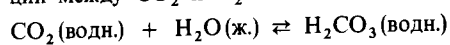
Название кислоты	Формула	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Угольная	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	
Фосфорная	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Сернистая	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	

Поскольку константа K_{a1} значительно превышает константы последующих диссоциаций многоосновных кислот, почти все ионы H^+ (водн.) в их растворах образуются в результате первой реакции диссоциации. Если последовательные значения K_a отличаются друг от друга в 10^3 и более раз, удовлетворительную оценку pH растворов многоосновных кислот можно получить, принимая во внимание только K_{a1} .

УПРАЖНЕНИЕ 15.10

Растворимость CO_2 в чистой воде при 25°C и давлении 1 атм равна 0,0037 М. Принято считать, что весь растворенный в воде CO_2 находится в растворе в виде угольной кислоты H_2CO_3 , которая образуется в результате реак-

ции между CO_2 и H_2O :



Определите pH 0,0037 М водного раствора H_2CO_3 .

Решение. H_2CO_3 является многоосновной кислотой, причем константы ее последовательной диссоциации K_{a1} и K_{a2} , согласно данным табл. 15.4, отличаются более чем в 10^3 раз. Следовательно, для определения pH раствора угольной кислоты достаточно учитывать только

K_{a1} , другими словами, рассматривать эту кислоту просто как одноосновную. Поступая таким же образом, как и при решении упражнений 15.8 и 15.9, напомним уравнение реакции диссоциации и соответствующие исходные и равновесные концентрации:

	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{водн.}) + \text{HCO}_3^-(\text{водн.})$		
Исходные концентрации:	0,0037 М	0 М	0 М
Равновесные концентрации:	$(0,0037 - x)$ М	x М	x М

Для константы этого равновесия имеем выражение

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x \cdot x}{0,0037 - x} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

Поскольку K_{a1} имеет очень малую величину, можно сделать упрощающее предположение, что величина x мала по сравнению с 0,0037 и, следовательно, что $0,0037 - x \approx 0,0037$. Это позволяет написать

$$\frac{x \cdot x}{0,0037} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

Отсюда находим

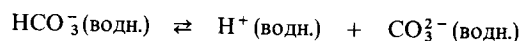
$$x^2 = 0,0037(4,3 \cdot 10^{-7}) = 1,6 \cdot 10^{-9}$$

$$x = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-9}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М} = [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$$

Небольшое значение x показывает, что наше упрощающее предположение было оправданным. Следовательно,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (4,0 \cdot 10^{-5}) = 4,40$$

Если необходимо найти концентрацию ионов $\text{CO}_3^{2-}(\text{водн.})$, следует воспользоваться константой K_{a2} . Покажем, как проводить такой расчет. Если положить $[\text{CO}_3^{2-}] = y$ и обратиться к найденным выше значениям $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{H}^+]$, можно написать исходные и равновесные концентрации для реакции



Исходные концентрации:	$4,0 \cdot 10^{-5}$ М	$4,0 \cdot 10^{-5}$ М	0 М
Равновесные концентрации:	$(4,0 \cdot 10^{-5} - y)$ М	$(4,0 \cdot 10^{-5} + y)$ М	y М

Полагая, что величина y мала в сравнении с $4,0 \cdot 10^{-5}$, запишем

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(4,0 \cdot 10^{-5})y}{4,0 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

$$y = 5,6 \cdot 10^{-11} \text{ М} = [\text{CO}_3^{2-}]$$

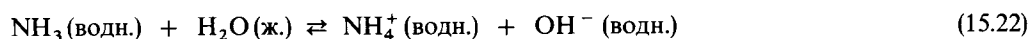
Величина, найденная для y , действительно очень мала в сравнении с $4,0 \cdot 10^{-5}$, и это показывает, что наше исходное предположение оказалось правильным. Кроме того, очевидно, что при рассмотрении образования ионов H^+ диссоциа-

цией HCO_3^- можно пренебречь в сравнении с диссоциацией H_2CO_3 . Однако вторичная диссоциация угольной кислоты является *единственным* источником ионов CO_3^{2-} , концентрация которых в растворе оказывается вследствие этого очень низкой.

Таким образом, проведенные выше расчеты показывают, что в растворе диоксида углерода в воде большая его часть находится в виде CO_2 или угольной кислоты H_2CO_3 , причем небольшая часть последней находится в диссоциированной форме, в виде ионов H^+ и HCO_3^- , и еще меньшая часть — в более диссоциированной форме, в виде ионов CO_3^{2-} .

15.6. Слабые основания

Многие вещества, растворенные в воде, обладают свойствами слабых оснований. Они способны отщеплять протоны от молекул воды, что приводит к образованию ионов OH^- . Однако эта реакция достигает равновесия задолго до ее полного завершения. Наиболее распространенным слабым основанием является аммиак:



Выражение для константы равновесия этой реакции имеет вид

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (15.23)$$

Поскольку концентрация воды в растворе остается практически постоянной даже при наличии в нем довольно значительных концентраций других веществ, член $[\text{H}_2\text{O}]$ можно включить в константу равновесия, что приводит к более простому выражению:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (15.24)$$

ТАБЛИЦА 15.5. Свойства водных растворов некоторых слабых оснований при 25°C

Основание	Формула	Валентная структура	Сопряженная кислота	K_b
Аммиак	NH_3	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	NH_4^+	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Гидроксиламин	H_2NOH	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H_3NOH^+	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Метиламин	NH_2CH_3	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	NH_3CH_3^+	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Никотин	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$		$\text{HC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2^+$	$\begin{array}{l} 7 \cdot 10^{-7} \\ 1,4 \cdot 10^{-11} \end{array}$
Гидросульфид-ион HS^-		$\left[\text{H}-\ddot{\text{S}}: \right]^-$	H_2S	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Карбонат-ион CO_3^{2-}		$\left[\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}:\text{C}:\ddot{\text{O}}: \\ \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array} \right]^{2-}$	HCO_3^-	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Гипохлорит-ион ClO^-		$\left[:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}: \right]^-$	HClO	$3,3 \cdot 10^{-7}$

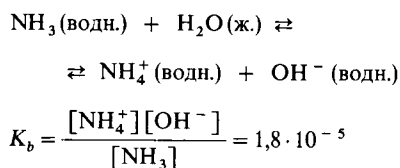
Величина K_b называется **константой диссоциации основания** по аналогии с константой диссоциации кислоты K_a , описывающей свойства слабых кислот. В табл. 15.5 указаны названия, структуры и значения K_b ряда слабых оснований в водных растворах. Более подробная таблица с аналогичными данными содержится в приложении Д. Обратите внимание на то обстоятельство, что все основания перечисленные в табл. 15.5, принадлежат к двум разным типам: азотсодержащие соединения и анионы. Большинство слабых оснований, с которыми нам предстоит встречаться в данном курсе химии, относится именно к этим двум типам. Отметим также, что все приведенные в таблице основания содержат неподеленные пары электронов. С их помощью образуется химическая связь с протоном H^+ при взаимодействии с ним основания.

УПРАЖНЕНИЕ 15.11

Вычислите концентрацию ионов OH^- в 0,15 М растворе NH_3 в воде.

Решение. Здесь следует воспользоваться точно таким же подходом, как и при решении сходных задач, в которых рассматривается диссоциация слабых кислот. Прежде всего напишем уравнение для равновесия и выражение для со-

ответствующей константы равновесия:



Затем построим табличку исходных и равновесных концентраций всех веществ, участвующих в реакции

	$NH_3(водн.) + H_2O(ж.)$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+(водн.) + OH^-(водн.)$
Исходные концентрации:	0,15 М		0 М 0 М
Равновесные концентрации:	$(0,15 - x) М$		$x М$ $x М$

(Мы не учитываем концентрацию воды, поскольку она не входит в выражение для константы равновесия.) Подставляя равновесные концентрации в выражение для константы равновесия, находим

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{0,15 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Поскольку константа диссоциации основания K_b очень мала, мы можем пренебречь небольшим количеством NH_3 , которое прореагировало с водой, по сравнению с полной концентрацией NH_3 , другими словами, пренебречь величиной

x по сравнению с 0,15 М. Тогда можно написать

$$\frac{x^2}{0,15} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = 0,15(1,8 \cdot 10^{-5}) = 0,27 \cdot 10^{-5}$$

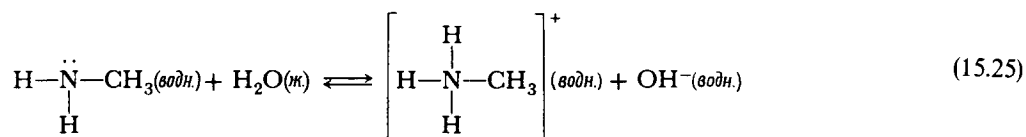
$$x = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-3} М = [OH^-]$$

Заметим, что полученное для x значение составляет всего приблизительно 1% от концентрации NH_3 , равной 0,15 М. Следовательно, наше пренебрежение величиной x по сравнению с 0,15 М было оправданным.

АМИНЫ

Слабые азотсодержащие основания, включенные в табл. 15.5, принадлежат к классу веществ, называемых **аминами**. Эти соединения можно рассматривать так, как будто они образованы в результате замены одной или нескольких связей $N-H$ в молекуле NH_3 связями $N-C$. (В молекуле гидроксиламина H_2NOH одна из связей $N-H$

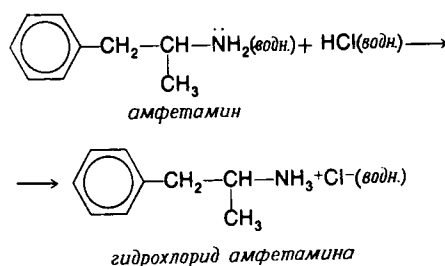
молекулы NH_3 заменена связью N—OH .) Подобно аммиаку, амины способны отщеплять протон от молекулы воды, образуя дополнительную связь N—H , например:



Многие амины с низкой молекулярной массой имеют неприятный запах (нередко напоминающий рыбный). Амины и аммиак образуются при анаэробном (в отсутствие O_2) разложении мертвых животных или растительных организмов, что придает им специфический запах. Одним из таких аминов является кадаверин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

К аминам принадлежат многие лекарственные вещества, в том числе хинин, кодеин, кофеин и амфетамин (бензедрин). Подобно другим аминам, они являются слабыми основаниями, в которых аминный атом азота легко протонируется при обработке кислотой. В результате образуются кислые соли. Если сокращенно обозначить амин буквой А, то кислотную соль, образующуюся в результате реакции А с соляной кислотой, можно записать как AH^+Cl^- . (Иногда ее записывают как $\text{A} \cdot \text{HCl}$ и называют гидрохлоридом.) Например, гидрохлорид амфетамина представляет собой кислотную соль, кото-

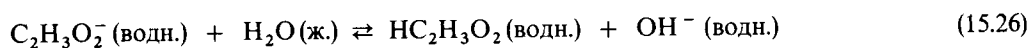
рая образуется при обработке амфетамина соляной кислотой HCl :



Такие кислые соли обладают меньшей летучестью и большей устойчивостью, а нередко и повышенной растворимостью в воде, чем соответствующие нейтральные амины. Многие лекарственные препараты, относящиеся к аминам, являются твердыми веществами и принимаются внутрь в виде кислых солей.

АНИОНЫ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Другой большой класс слабых оснований образуют анионы слабых кислот. Рассмотрим в качестве примера водный раствор ацетата натрия $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Эта соль растворяется в воде с образованием ионов Na^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$. Ион $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ представляет собой сопряженное основание слабой уксусной кислоты. Таким образом, ион $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ обладает основными свойствами и слабо реагирует с водой ($K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$):

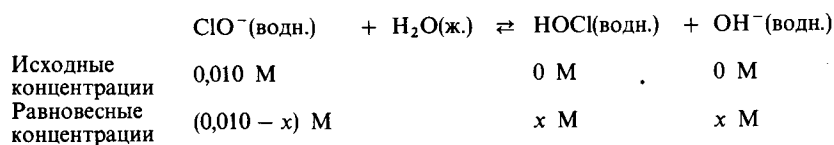


УПРАЖНЕНИЕ 15.12

Вычислите pH 0,010 М раствора гипохлорита натрия NaClO .

Решение. NaClO представляет собой ионное соединение, состоящее из ионов Na^+ и ClO^- . Поэтому оно является сильным электролитом. При растворении этой соли образуется ион

ClO^- , который обладает свойствами слабого основания. Согласно данным табл. 15.5, константа диссоциации ClO^- $K_b = 3,3 \cdot 10^{-7}$. Напишем уравнение реакции между ClO^- и водой, а также равновесные концентрации в образующемся растворе:



Поскольку K_b имеет малую величину, можно предположить, что x тоже будет малой величиной, и поэтому приближенно можно считать, что $(0,010 - x) \approx 0,010$. Пользуясь таким приближением, находим

$$K_b = \frac{[\text{НОСл}][\text{ОН}^-]}{[\text{СлО}^-]} = \frac{x \cdot x}{0,010} = 3,3 \cdot 10^{-7}$$

Отсюда

$$x^2 = 0,010(3,3 \cdot 10^{-7}) = 3,3 \cdot 10^{-9}$$

$$x = [\text{ОН}^-] = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-9}} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Концентрацию протонов $[\text{H}^+]$ можно найти из ионного произведения воды:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{ОН}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

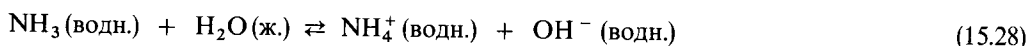
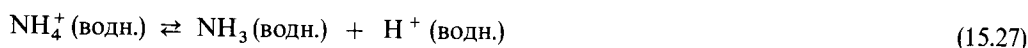
Следовательно,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,8 \cdot 10^{-10}) = 9,75$$

Таким образом, рассматриваемый раствор NaClO является слабо основным.

15.7. Соотношение между константами K_a и K_b

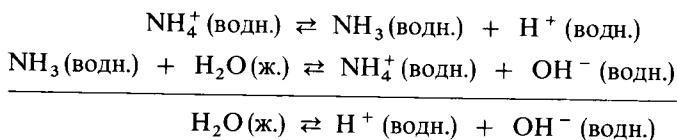
Мы уже убедились на качественном уровне, что сильные кислоты имеют слабые сопряженные основания, а слабые кислоты имеют сильные сопряженные основания. Попробуем теперь найти соответствующее количественное соотношение между силой сопряженных кислот и оснований. Для примера выберем в качестве сопряженной пары кислоту NH_4^+ и основание NH_3 . Каждая из этих частиц реагирует с водой следующим образом:



Этим равновесиям соответствуют следующие выражения для констант диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{ОН}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Обратим внимание на одно интересное обстоятельство. Если просуммировать уравнения (15.27) и (15.28), то после сокращения в левой и правой его частях одинаковых членов, NH_4^+ и NH_3 , останется просто уравнение самодиссоциации воды:



Чтобы знать, как поступить с константами равновесий при суммировании реакций, следует пользоваться правилом, которое можно вывести из общих законов химического равновесия: *при суммировании двух реакций константа равновесия третьей, суммарной, реакции равна произведению констант равновесий двух суммируемых реакций*, т.е. в общем случае

если реакция 1 + реакция 2 = реакция 3,

то $K_1 \cdot K_2 = K_3$

Применяя это правило к рассматриваемому случаю и перемножая K_a и K_b , получим

следующий результат:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \\ = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Следовательно, произведение констант K_a и K_b совпадает с ионным произведением воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$, которое определяется уравнением (15.10). Этого результата, собственно, и следовало ожидать, поскольку суммирование уравнений (15.27) и (15.28) приводит к уравнению самодиссоциации воды, константа равновесия для которого равна $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

Соотношение, которое мы только что получили, имеет настолько важное значение, что ему следует уделить особое внимание. *Произведение констант диссоциации кислоты и сопряженного с ней основания равно ионному произведению воды:*

$$K_a \cdot K_b = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (15.29)$$

Из этого соотношения вытекает, что, чем больше сила кислоты (т.е. больше константа K_a), тем меньше должна быть сила сопряженного с ней основания (т.е. меньше константа K_b), потому что произведение $K_a \cdot K_b$ должно оставаться постоянным и равным $1,0 \cdot 10^{-14}$.

Соотношение (15.29) позволяет вычислить K_a для любой слабой кислоты, если известна константа диссоциации K_b сопряженного ей основания, либо, наоборот, вычислить K_b для слабого основания по известной величине K_a для сопряженной ему кислоты. Поэтому в таблицах достаточно указывать константы диссоциации только кислот или только оснований. Например, в приложении Д не приводятся значения K_b для анионов слабых кислот, поскольку их можно вычислить по включенным в таблицу значениям K_a для сопряженных кислот.

УПРАЖНЕНИЕ 15.13

Вычислите а) константу диссоциации основания K_b для фторид-иона F^- и б) константу диссоциации кислоты K_a для иона аммония NH_4^+ .

Решение. а) Значение K_b для F^- не включено в табл. 15.5 и в приложение Д. Однако в табл. 15.3 и в приложении Д указано значение K_a для сопряженной фторид-иону кислоты HF : $K_a = 6,8 \cdot 10^{-4}$. Это позволяет при помощи соотношения (15.29) вычислить K_b :

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,8 \cdot 10^{-4}} = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

б) В табл. 15.5 и в приложении Д указано, что для NH_3 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. По соотношению (15.29) находим K_a для сопряженной кислоты NH_4^+ :

$$K_a = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

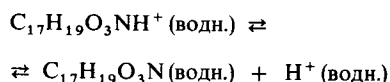
В химических справочниках константы диссоциации кислот или оснований обычно выражаются величинами $\text{p}K_a = -\lg K_a$ или $\text{p}K_b = -\lg K_b$ (см. разд. 15.3). При помощи таких величин соотношение (15.29) записывается следующим образом:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14,00 \quad (15.30)$$

(Чтобы перейти от выражения (15.29) к выражению (15.30), нужно взять отрицательный логарифм последнего.) Соотношением (15.30) удобно пользоваться в тех случаях, когда требуется найти значения $\text{p}K_a$ для кислот по табулированным значениям $\text{p}K_b$ для сопряженных им оснований или наоборот. Во многих случаях константы диссоциации оснований указывают при помощи значений $\text{p}K_a$ для сопряженных им кислот. Например, если для такого азотсодержащего основания, как морфин, в таблице указано, что его протонированный катион характеризуется константой кислотности $\text{p}K_a = 7,87$, то

ризм последнего.) Соотношением (15.30) удобно пользоваться в тех случаях, когда требуется найти значения $\text{p}K_a$ для кислот по табулированным значениям $\text{p}K_b$ для сопряженных им оснований или наоборот. Во многих случаях константы диссоциации оснований указывают при помощи значений $\text{p}K_a$ для сопряженных им кислот. Например, если для такого азотсодержащего основания, как морфин, в таблице указано, что его протонированный катион характеризуется константой кислотности $\text{p}K_a = 7,87$, то

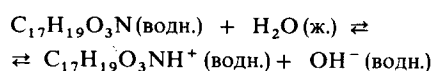
это означает, что для реакции



константа равновесия K_a имеет значение:

$$\begin{aligned} K_a &= \text{антилогарифм}(-7,87) = 10^{-7,87} = \\ &= 1,3 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Реакция



описывается константой равновесия K_b . Пользуясь соотношением (15.30) и известным значением $pK_a = 7,87$, можно найти

$$pK_b = 14,00 - pK_a = 14,00 - 7,87 = 6,13$$

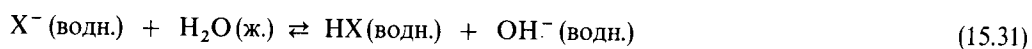
$$\begin{aligned} \text{Следовательно, } K_b &= \text{антилогарифм}(-6,13) = \\ &= 10^{-6,13} = 7,4 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

15.8. Кислотно-основные свойства растворов солей

Еще до изучения данной главы вы, несомненно, знали о многих веществах со свойствами кислот, как, например, HNO_3 , HCl или H_2SO_4 , а также о других веществах со свойствами оснований, как, например, NaOH или NH_3 . Однако приведенные выше рассуждения показывают, что ионы тоже проявляют кислотные или основные свойства. Например, в упражнении 15.13 мы вычислили константу кислотности K_a для NH_4^+ и константу основности K_b для F^- . Но из этого следует, что растворы солей тоже должны проявлять кислотные или основные свойства. Прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению свойств кислот и оснований, остановимся на обобщении некоторых особенностей солей, которые должны привлечь внимание к их кислотно-основным свойствам.

Будем исходить из предположения, что при растворении солей в воде они полностью диссоциируют в ней, поскольку подавляющее большинство солей принадлежит к сильным электролитам. Следовательно, кислотно-основные свойства растворов солей обусловлены свойствами образующихся при растворении катионов и анионов. Многие ионы способны реагировать с водой, в результате чего образуются ионы $\text{H}^+(\text{водн.})$ или $\text{OH}^-(\text{водн.})$. Реакции такого типа называются **гидролизом**.

Анионы слабых кислот HX обладают основными свойствами и поэтому реагируют с водой с образованием ионов OH^- :



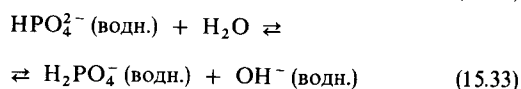
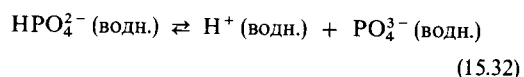
В отличие от них анионы сильных кислот, как, например, ион NO_3^- , не проявляют сильных основных свойств, способных вызвать реакцию гидролиза, а поэтому не влияют на pH раствора.

Анионы многоосновных кислот, как, например, HCO_3^- , которые еще имеют способные к ионизации протоны, могут вести себя как доноры или как акцепторы протонов (т.е. как кислоты или основания соответственно). Их поведение в водных растворах определяется соотношением между константами кислотности K_a и основности K_b конкретного иона, что видно на примере, рассматриваемом в упражнении 15.14.

УПРАЖНЕНИЕ 15.14

Предскажите, какой раствор должен получиться при растворении соли Na_2HPO_4 в воде, кислый или основной?

Решение. Ионы HPO_4^{2-} могут вступать с водой в две различные реакции:



В зависимости от того, какая из этих реакций имеет бóльшую константу равновесия, наличие гидрофосфатного иона должно обусловить кислотные или основные свойства раствора. Как следует из табл. 15.4, значение K_a реакции (15.32) равно $4,2 \cdot 10^{-13}$. Теперь необходимо вычислить константу основности K_b реакции (15.33), а это можно сделать при помощи табличного значения K_a для сопряженной основанию HPO_4^{2-} кислоты H_2PO_4^- и соотношения (15.29), согласно которому

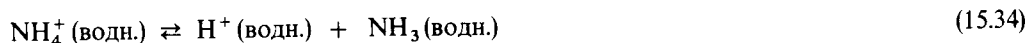
$$K_a \cdot K_b = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

или для данного конкретного случая

$$K_b(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

В табл. 15.4 указано, что $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$, откуда следует, что $K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-7}$. Эта величина значительно превышает величину K_a для HPO_4^{2-} , и поэтому можно сделать вывод, что реакция (15.33) должна преобладать над реакцией (15.32), а, следовательно, рассматриваемый раствор должен обладать основными свойствами.

Все катионы, за исключением ионов щелочных металлов и тяжелых щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}), обладают в водных растворах свойствами слабых кислот. Катионы щелочных металлов и тяжелых щелочноземельных металлов представляют собой сильные основания (разд. 15.4), которые не подвергаются гидролизу. Следовательно, эти ионы не влияют на pH раствора. То, что ион NH_4^+ обладает кислотными свойствами, вовсе не удивительно, поскольку он представляет собой кислоту, сопряженную слабому основанию NH_3 , и должен вести себя в воде следующим образом:



Удивительнее должно показаться то обстоятельство, что ионы большинства металлов, включая Al^{3+} и ионы переходных металлов, образуют слабо кислые растворы. Пока что мы оставляем этот факт без объяснения, но еще вернемся к его обсуждению в разд. 15.10.

Для качественного предсказания pH раствора соли необходимо учитывать, из какого катиона и аниона она состоит. Такое предсказание основывается на рассмотрении относительной силы кислотно-основных свойств катиона и аниона соли*:

1. *Соль сильного основания и сильной кислоты.* Примерами таких солей являются NaCl и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ни катион, ни анион не гидролизуются. Раствор является нейтральным ($\text{pH} = 7$).
2. *Соль сильного основания и слабой кислоты.* В данном случае анион является довольно сильным сопряженным основанием. В качестве примеров укажем NaClO и $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Анион гидролизуетсся с образованием ионов OH^- (водн.). Раствор оказывается основным ($\text{pH} > 7$).
3. *Соль слабого основания и сильной кислоты.* В данном случае катион является довольно сильной сопряженной кислотой. В качестве примеров приведем NH_4Cl и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Катион гидролизуетсся с образованием ионов H^+ (водн.). Раствор оказывается кислым ($\text{pH} < 7$).
4. *Соль слабого основания и слабой кислоты.* В качестве примеров приведем $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NH_4CN и FeCO_3 . В данном случае происходит гидролиз как катиона, так и аниона. Значение pH образующегося раствора зависит от степени гидролиза каждого из ионов. Так, в растворе NH_4CN pH больше 7, поскольку CN^- ($K_b = 2,0 \cdot 10^{-5}$) представляет собой более сильное основание, чем кислота NH_4^+ ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$). Это означает, что CN^- гидролизуетсся в большей степени, чем NH_4^+ .

* Приведенные далее правила применимы к так называемым нормальным солям, анионы которых не содержат ионизируемых протонов. Для кислых солей (например, NaHCO_3 и NaH_2PO_4) pH раствора определяется не только гидролизом аниона, но также его диссоциацией как кислоты, подобно тому как это показано в упражнении 15.14.

15.9. Связь между кислотно-основными свойствами вещества и его химическим строением

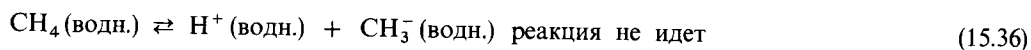
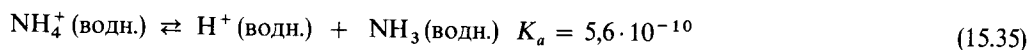
Предшествующее обсуждение показывает, что при растворении любого вещества в воде имеются три различные возможности. Первая из них заключается в повышении концентрации ионов H^+ (водн.), и, следовательно, в таком случае вещество ведет себя как кислота. Вторая возможность заключается в уменьшении концентрации H^+ (водн.) [что соответствует повышению концентрации ионов OH^- (водн.)], и в этом случае вещество обладает свойствами основания. Наконец, может не произойти изменения $[H^+]$, а это означает, что вещество не обладает ни кислотными, ни основными свойствами. Чтобы иметь возможность предсказывать поведение вещества при его растворении в воде, полезно знать, каким образом кислотные или основные свойства веществ связаны с их химическим строением. Правда, не следует надеяться, что простые правила, которые удастся при этом сформулировать, окажутся безошибочными. На ионизацию вещества в полярных растворителях, подобных воде, оказывают влияние многие факторы. Но все же можно надеяться найти такие правила, которые будут обладать достаточно общей применимостью.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ И ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ

Когда вещество формулы HX передает протон растворителю, происходит гетеролитический (ионный) разрыв связи $H-X$. Такая реакция легче всего идет при условии, что связь $H-X$ уже поляризована, т.е. обладает дипольным моментом:



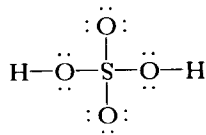
Сравним, например, NH_4^+ и CH_4 . Эти две молекулярные частицы обладают одинаковым электронным строением, поскольку они являются изоэлектронными. В каждой из них имеется центральный атом, окруженный октетом валентных электронов, которые обобществлены в связях с четырьмя атомами водорода. Различие между ними заключается в заряде ядра центрального атома. Поскольку заряд ядра у N на единицу больше, чем у C , обобществляемые атомами водорода электронные пары сильнее притягиваются к ядру атома N в NH_4^+ , чем к ядру атома C в CH_4 . Поэтому связи $N-H$ поляризованы сильнее, чем связи $C-H$. Соответственно ион аммония в воде обладает кислотными свойствами, чего нельзя сказать о метане:



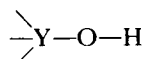
Еще одним чрезвычайно важным фактором, позволяющим судить о наличии у вещества HX кислотных свойств, является прочность связи $H-X$. Чем прочнее связь, тем труднее идет ее разрыв, который необходим для ионизации вещества. Этот фактор играет решающую роль в случае галогеноводородов. Если X —атом галогена, то из всех связей $H-X$ наиболее полярна связь $H-F$. Если бы мы ограничились только первым из рассматриваемых правил, то на этом основании можно было бы ожидать, что HF будет очень сильной кислотой. Однако энергия, необходимая для диссоциации HF на атомы H и F , намного больше, чем для других галогеноводородов, как это видно по данным табл. 7.3. В результате HF оказывается слабой кислотой, тогда как все остальные галогеноводороды в водных растворах ведут себя как сильные кислоты.

ГИДРОКСИДЫ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ

Многие распространенные кислоты содержат одну или несколько связей $O-H$. Например, в молекуле H_2SO_4 имеются две такие связи:

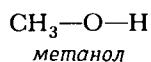
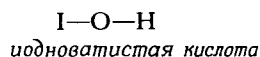
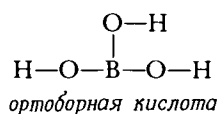


Вещества, содержащие группы OH , присоединенные к центральному атому, который может быть связан и с другими атомами O , называются **кислородсодержащими кислотами (оксикислотами)**. Рассмотрим группу OH , связанную с каким-либо атомом Y , к которому присоединены также и другие группы или атомы;



В одном из предельных случаев атом Y может быть каким-либо металлом, например Na , K или Mg . В таком случае пара электронов, обобществляемая атомами Y и O , полностью переносится к кислороду, в результате чего образуется ионное соединение, содержащее ион OH^- . Окруженный дополнительным электронным зарядом атом кислорода в ионе OH^- не вызывает сильного притяжения электронной пары, которую он обобществляет с атомом водорода. Поэтому связь OH в ионе OH^- поляризована незначительно. Этим объясняется неспособность атома водорода в группе OH^- переходить к растворителю в виде иона H^+ (водн.). Поэтому соединения описываемого типа обладают основными свойствами.

Если Y представляет собой атом элемента с не слишком большой, но и не слишком малой электроотрицательностью, скажем равной 2,0, то связь $Y-O$ имеет преимущественно ковалентный характер и вещество теряет ион OH^- с большим трудом. К элементам с такой электроотрицательностью относятся B , C , P , As и I (см. рис. 7.6, ч. 1). В качестве примеров кислот таких элементов укажем ортоборную кислоту, иодноватистую кислоту и метанол, молекулярные структуры которых изображены ниже:

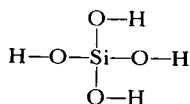


Такие вещества могут проявлять в водных растворах кислотные свойства в зависимости от легкости отщепления протона от атома кислорода. Как правило, чем сильнее атом Y притягивает электронную пару, которую он обобществляет с атомом кислорода, тем более полярна связь $O-H$ и более кислотными свойствами обладает вещество. В трех приведенных выше примерах центральный атом не сильно притягивает электронную пару, которую он обобществляет с атомом кислорода. Константа кислотности для ортоборной кислоты имеет значение $6,5 \cdot 10^{-10}$, для иодноватистой кислоты $2,3 \cdot 10^{-11}$, а метиловый спирт в воде не обнаруживает ни кислотных, ни основных свойств.

УПРАЖНЕНИЕ 15.15

Изобразите валентную структуру ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Каковы, по вашему мнению, кислотно-основные свойства этого вещества?

Решение. Валентная структура $\text{Si}(\text{OH})_4$ имеет вид



Поскольку кремний обладает не слишком большой, но и не слишком малой электроотрицательностью (см. рис. 7.6, ч. 1), следует ожидать, что $\text{Si}(\text{OH})_4$ не должна проявлять свойств сильной кислоты или сильного основания. По аналогии с ортоборной кислотой можно предсказать, что $\text{Si}(\text{OH})_4$ должна быть слабой кислотой, и действительно, $K_a = 2 \cdot 10^{-10}$.

По мере возрастания электроотрицательности атома Y или повышения способности групп, присоединенных к атому Y, притягивать к себе электроны вещество проявляет все более выраженные свойства кислоты. Силу кислородсодержащих кислот можно связать с электроотрицательностью атома Y и числом присоединенных к нему групп. Для кислот с одинаковой структурой, но с разной электроотрицательностью центрального атома Y сила кислоты увеличивается с возрастанием электроотрицательности. Примеры к данному правилу приведены в табл. 15.6.

В ряду кислот с одинаковым центральным атомом Y, но с разным числом присоединенных к нему групп сила кислоты увеличивается с возрастанием степени окисления центрального атома. Например, в ряду кислородсодержащих кислот хлора, от хлорноватистой до хлорной, сила кислоты последовательно возрастает:

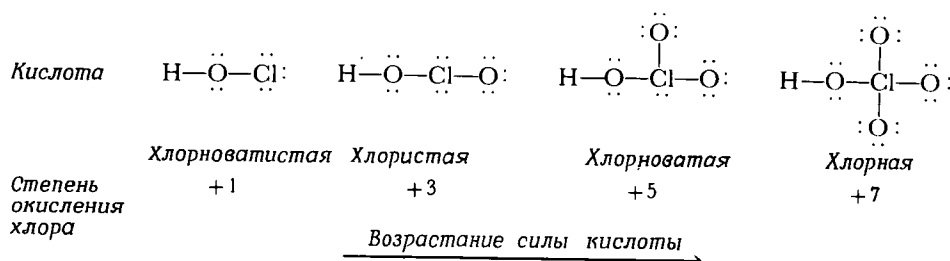


ТАБЛИЦА 15.6. Константы кислотности K_a кислородсодержащих кислот и электроотрицательность их центрального атома Y

$\text{H}-\text{O}-\text{Y}$	K_a	Электроотрицательность атома Y	$\text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{Y}}-\text{O}-\text{H}$	K_{a1}	Электроотрицательность атома Y
HOCl	$3 \cdot 10^{-8}$	3,2	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	2,6
HOBr	$2 \cdot 10^{-9}$	3,0	H_2SeO_3	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
HOI	$2 \cdot 10^{-11}$	2,7	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	2,5
HOCH_3	~ 0	2,5 ^a			

^a Указана электроотрицательность углерода.

В этом ряду способность хлора оттягивать электроны от группы OH и таким образом еще больше усиливать полярность связи O—H повышается с увеличением числа присоединенных к атому хлора атомов кислорода, оттягивающих на себя электроны.

15.10. Теория кислот и оснований Льюиса

Для того чтобы вещество могло быть акцептором протонов (т.е. проявляло себя как основание, согласно представлениям Бренстеда–Лаури), оно должно обладать неподеленной парой электронов, которая бы связывала протон. Например, мы уже знаем, что NH_3 ведет себя как акцептор протона. Пользуясь валентными (льюисовыми) структурами, реакцию между H^+ и NH_3 можно написать следующим образом:



На эту особенность кислотно-основных реакций впервые обратил внимание Г.Н. Льюис. Он предложил определение кислоты и основания, в котором подчеркивается роль неподеленной пары электронов: *кислота есть акцептор неподеленной пары электронов, а основание – донор неподеленной пары*.

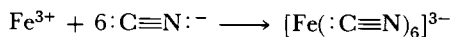
Каждое основание, которое мы обсуждали до сих пор, будь то OH^- , H_2O , какой-нибудь амин или анион, является донором электронной пары. Любое вещество, обладающее свойствами основания в рамках представлений Бренстеда–Лаури (т.е. акцептор протона), с точки зрения Льюиса, также является основанием (донором электронной пары). Однако в теории Льюиса допускается, что основание донирует электронную пару не только ее акцептору H^+ . Поэтому определение Льюиса значительно расширяет круг веществ, которые могут рассматриваться как кислоты; H^+ представляет собой отнюдь не единственно возможную, с точки зрения Льюиса, кислоту. Рассмотрим, например, реакцию между NH_3 и BF_3 . Эта реакция возможна по той причине, что в валентной оболочке BF_3 имеется вакантная орбиталь (см. разд. 7.7, ч. 1). Вследствие этого BF_3 ведет себя как акцептор электронной пары (т.е. как льюисова кислота), в то время как NH_3 имеет неподеленную пару на атоме N, которую он может донировать (т.е. является льюисовым основанием):



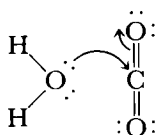
До сих пор мы рассматривали в качестве растворителя только воду, а в качестве носителя кислотных свойств только протон. В таких случаях более удобны определения кислоты и основания, предложенные Бренстедом и Лаури. В самом деле, когда говорят, что вещество обладает кислотными или основными свойствами, то обычно имеют в виду водные растворы, а упомянутые термины применяются в рамках представлений Аррениуса либо Бренстеда–Лаури. Преимущество теории Льюиса заключается в том, что она позволяет рассматривать более разнообразные реакции, включая реакции, не сопровождающиеся переносом протона, такие, как кислотно-основные реакции в водных растворах. Во избежание путаницы вещество, подобное BF_3 , редко называют кислотой, но это можно делать в том случае, если из контекста понятно, что данный термин применяется как определение Льюиса. Чаше вещества, обладаю-

щие свойствами акцепторов электронной пары, называют «льюисовыми кислотами».

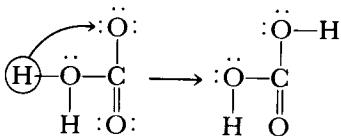
К льюисовым кислотам относятся молекулы, подобные BF_3 , с незавершенным октетом электронов вокруг какого-либо атома. Помимо этого, свойствами льюисовых кислот обладают многие простые катионы. Например, Fe^{3+} сильно взаимодействует с цианид-ионами, образуя феррицианид-ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$:



Соединения с кратными связями также могут вести себя подобно льюисовым кислотам. Например, реакцию диоксида углерода с водой, в результате которой образуется угольная кислота H_2CO_3 , можно изобразить как взаимодействие донора электронной пары, каким является молекула воды, с акцептором электронной пары, в роли которого выступает CO_2 :



При этом электронная пара, обобществляемая в одной из π -связей $\text{C}=\text{O}$, смещается к концевому атому кислорода, в то время как на атоме углерода появляется вакантная орбиталь, придающая ему свойства акцептора электронной пары. Смещения электронов отмечены на рисунке стрелками. Вначале молекулы образуют друг с другом «аддукт», после чего протон переходит от одного атома кислорода к другому, и в результате образуется молекула угольной кислоты:



Подобная льюисова кислотно-основная реакция осуществляется при растворении какого-либо оксида неметаллического элемента в воде с образованием кислого раствора.

ГИДРОЛИЗ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

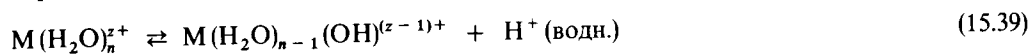
Теория Льюиса плодотворна и для объяснения кислотных свойств растворов, образуемых ионами многих металлов (см. разд. 15.8). Например, раствор такой соли, как $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, обладает довольно выраженными кислотными свойствами. Раствор ZnCl_2 тоже проявляет кислотные свойства, хотя и в меньшей степени. Чтобы понять причину этого, необходимо разобраться в природе взаимодействия иона металла с молекулами воды.

Поскольку ионы металлов несут на себе положительные заряды, они притягивают к себе неподеленные электронные пары молекул воды. Это взаимодействие, называемое **гидратацией**, как раз и является главной причиной растворения солей металлов в воде, о чем уже говорилось в разд. 12.2, ч. 1. Сила притяжения возрастает с увеличением заряда на ионе металла и с уменьшением его размеров. Хорошей мерой прочности гидратации служит отношение ионного заряда к ионному радиусу. Для некоторых ионов металлов это отношение указано в табл. 15.7. В рамках представлений Льюиса процесс гидратации можно рассматривать как взаимодействие кислоты и основания, причем ион металла играет роль льюисовой кислоты, а молекулы воды – роль льюисовых оснований. Когда молекула воды взаимодействует с положительно заряженным ионом металла, электронная плотность оттягивается от атома кислорода, как показано

ТАБЛИЦА 15.7. Отношение заряда к радиусу для ионов различных металлов

Ион металла	Отношение заряда к ионному радиусу	Ион металла	Отношение заряда к ионному радиусу
Li^+	1,5	Zn^{2+}	2,7
Na^+	1,0	Al^{3+}	6,7
Cu^{2+}	2,8	Cr^{3+}	4,8
Mg^{2+}	3,1	Fe^{3+}	4,7
Ca^{2+}	2,1		

на рис. 15.9. Смещение электронной плотности приводит к усилению поляризации связи $\text{O}-\text{H}$, и в результате молекула воды, связанная с ионом металла M , становится более кислотной, чем молекулы воды в толще растворителя. Вследствие этого гидратированный ион металла обладает свойствами источника протонов:



В этом уравнении z – заряд иона металла, а n – число гидратированных молекул воды. Для ионов металлов с зарядом $3+$, перечисленных в табл. 15.7, $n = 6$, а для других ионов оно, по-видимому, ближе к 4, хотя его точное значение трудно поддается определению. Реакция гидролиза, описываемая уравнением (15.39), соответствует поведению кислоты точно в таком же смысле, как и уравнение (15.15), относящееся к соединениям типа XH . Роль «кислоты» в уравнении (15.39) играет не одна молекула, а целая их совокупность. Ею, например, может быть $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, комплекс, который часто ра-

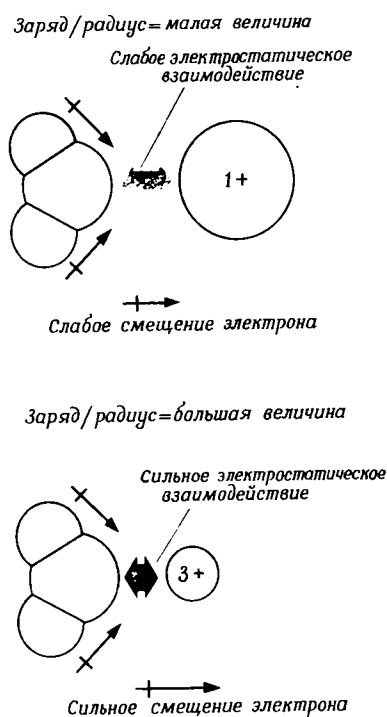


Рис. 15.9. Взаимодействие молекулы воды с катионами, имеющими заряд $1+$ и $3+$. Взаимодействие гораздо сильнее с ионом меньшего размера и большего заряда.

ди простоты обозначают как $\text{Fe}(\text{водн.})^{3+}$; этот ион имеет $pK_a = 2,2$. Главное, однако, заключается в том, что такой ион способен передавать протон воде и вести себя как кислота. Как показано на рис. 15.9, этот эффект проявляется сильнее всего у ионов наименьшего размера и наибольшего заряда.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

В данной главе рассматриваются общие свойства растворов кислот и оснований, причем в качестве растворителя главным образом выступает вода. Растворы с кислыми свойствами образуются, когда вещество реагирует с водой таким образом, что это приводит к повышению концентрации сольватированных ионов водорода, которые записывают в виде $\text{H}^+(\text{водн.})$ или $\text{H}_3\text{O}^+(\text{водн.})$. Концентрацию ионов $\text{H}^+(\text{водн.})$ часто выражают в шкале значений **водородного показателя pH**: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Растворы с pH меньше 7 являются кислыми, а растворы с pH больше 7 – основными.

Вода способна к самопроизвольной ионизации (**самодиссоциации**), которая происходит в незначительной степени с образованием ионов $\text{H}^+(\text{водн.})$ и $\text{OH}^-(\text{водн.})$. Степень самодиссоциации определяется **ионным произведением** воды, равным $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Это соотношение применимо не только к чистой воде, но и к любым водным растворам. Поскольку концентрацию воды в разбавленных растворах можно считать практически постоянной, $[\text{H}_2\text{O}]$ исключается из выражения для константы равновесия, т.е. из ионного произведения, а также из выражений для констант других равновесий в водных растворах.

В большей части данной главы мы опирались на **теорию кислот и оснований Бренстеда–Лаури**. Согласно этой теории, любая кислота является донором протонов H^+ , а основание – акцептором протонов. Реакция кислоты с водой приводит к образованию ионов $\text{H}^+(\text{водн.})$ и **сопряженного** данной кислоте **основания**. **Сильные кислоты** имеют более слабые сопряженные основания, чем вода H_2O . Такие кислоты являются сильными электролитами, которые полностью ионизируются в раство-

ре. Наиболее распространенные сильные кислоты – HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 . **Слабые кислоты** – это вещества, реагирующие с водой не полностью, причем реакция между ними приводит к установлению равновесия. Степень протекания реакции определяется **константой диссоциации кислоты** (константой кислотности) K_a . **Многоосновными кислотами** называются кислоты, подобные H_2SO_3 , которые при диссоциации образуют более одного протона. Эти кислоты характеризуются несколькими константами диссоциации: K_{a1} , K_{a2} и т.д., величина которых уменьшается в последовательности $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

За исключением ионных гидроксидов, как, например, NaOH , уже содержащих ионы OH^- , основания в результате реакции с водой образуют в растворе дополнительные ионы OH^- . **Сопряженные кислоты сильных оснований** не могут быть более сильными, чем H_2O . К числу наиболее распространенных сильных оснований относятся гидроксиды и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. **Слабые основания** включают H_2O , NH_3 , амины и анионы слабых кислот. Степень протекания реакции слабого основания с водой с образованием ионов OH^- и кислоты, сопряженной основанию, определяется **константой диссоциации основания** (константой основности) K_b .

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание; и наоборот, чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное ей основание. Это качественное наблюдение находит количественное выражение в соотношении $K_a \cdot K_b = K_{\text{H}_2\text{O}}$ (где K_a и K_b – константы диссоциации сопряженной пары кислота–основание).

Кисотно-основные свойства солей можно связать со свойствами образующих их катионов и анионов. Реакция ионов с водой, в результате которой происходит

изменение рН раствора, называется гидролизом. Катионы сильных оснований (ионы щелочных и щелочноземельных металлов) и анионы сильных кислот не подвержены гидролизу.

Способность вещества проявлять кислотные или основные свойства в водных растворах находит удовлетворительное объяснение с учетом его химического строения. Кислотные свойства предполагают наличие высоко полярной связи $H-X$, что приводит к отщеплению иона H^+ при реакции с водой. Вместе с тем основные свойства предполагают наличие неподеленных пар электронов. На основе таких представлений можно делать предсказания об изменениях кислотности или основности веществ при изменениях их структурных характеристик.

В теории кислот и оснований Льюиса внимание сосредоточено не на способности к отщеплению (донированию) или присоединению (акцептированию) протона, а на способности к обобществлению электронной пары. По Льюису, кислотой называется акцептор электронной пары, а основанием — донор электронной пары. Теория Льюиса является более общей, чем теория Бренстеда — Лаури, поскольку она применима не только к случаям, когда в роли кислоты выступает протон.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Объяснять, какой процесс происходит при растворении кислоты в воде.
2. Описывать формы, в которых протон существует в воде.
3. Давать определения кислоты, основания, сопряженной кислоты и сопряженного основания в рамках представлений теории кислот и оснований Бренстеда — Лаури.
4. Объяснять, что означает термин «самодиссоциация» воды, и записывать выражение для ионного произведения воды.
5. Объяснять смысл символа рН и вычислять рН по заданным $[H^+]$ и $[OH^-]$, а также уметь выполнять обратную операцию.

6. Вычислять $[OH^-]$ по заданному значению рОН, а также K по заданному значению рК и уметь выполнять обратные операции.
7. Узнавать среди различных кислот и оснований наиболее распространенные сильные кислоты и сильные основания.
8. Записывать выражение для константы диссоциации водного раствора любой слабой кислоты K_a .
9. Вычислять $[H^+]$ в водном растворе слабой кислоты по данным о концентрации кислоты и ее K_a .
10. Записывать выражение для константы диссоциации K_b водного раствора любого слабого основания.
11. Вычислять $[H^+]$ в водном растворе слабого основания по данным о концентрации основания и его K_b .
12. Объяснять соотношение между кислотой и сопряженным ей основанием или между основанием и сопряженной ему кислотой и вычислять K_b по известному значению K_a или наоборот.
13. Предсказывать, какими свойствами, кислыми, основными или нейтральными, должен обладать водный раствор конкретной соли.
14. Объяснять, какая взаимосвязь существует между силой кислоты и природой связи $H-X$.
15. Предсказывать относительную силу кислородсодержащих кислот и их анионов.
16. Давать определения кислоты и основания в рамках теории кислот и оснований Льюиса.
17. Предсказывать относительную кислотность растворов солей металлов по данным о зарядах ионов металлов и их ионных радиусах.

Важнейшие понятия

К числу важнейших понятий и терминов, впервые введенных в данной главе, относятся следующие:

Бренстедова кислота (разд. 15.2) — любое вещество, выступающее в роли источника протонов.

Бренстедово основание (разд. 15.2) — любое вещество, выступающее в роли акцептора протонов.

Водородный показатель pH (разд. 15.3) – отрицательный десятичный логарифм концентрации гидратированного протона: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

Гидролиз (разд. 15.8) – процесс, в котором какой-либо катион или анион реагирует с водой, что приводит к изменению pH.

Ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (разд. 15.3) – произведение концентраций гидратированного протона и гидроксид-иона; $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Кислородсодержащая кислота (разд. 15.9) – соединение, где одна или несколько групп OH присоединены к центральному атому, который может быть дополнительно связан с одним или несколькими атомами кислорода.

Кислотно-основной индикатор (разд. 15.3) – вещество, изменяющее окраску при переходе из кислой в основную форму и наоборот.

Константа диссоциации кислоты K_a , или константа кислотности (разд. 15.5), – константа равновесия, характеризующая степень переноса протона от вещества к воде как к растворителю.

Константа диссоциации основания K_b ,

или константа основности (разд. 15.6), – константа равновесия, характеризующая степень протекания реакции основания с водой как растворителем, в процессе которой основание акцептирует протон и вызывает образование ионов OH^- (водн.).

Льюисова кислота (разд. 15.10) – согласно определению, является акцептором электронной пары.

Льюисово основание (разд. 15.10) – согласно определению, является донором электронной пары.

Многоосновная кислота (разд. 15.5) – вещество, способное диссоциировать в воде, отщепляя более одного протона, например H_2SO_4 .

Самодиссоциация, или автоионизация, воды (разд. 15.3) – процесс самопроизвольного образования небольших количеств ионов H^+ (водн.) и OH^- (водн.) в результате переноса протона от одной молекулы воды к другой.

Сопряженная кислота (разд. 15.2) – вещество, образующееся в результате присоединения протона к бренстедову основанию.

Сопряженное основание (разд. 15.2) – вещество, образующееся в результате отщепления протона от бренстедовой кислоты.

ЗАДАЧИ

Гидратированный протон

15.1. Газообразный хлороводород обладает чрезвычайно большой растворимостью в воде, но мало растворим в бензоле. Объясните причину этого явления.

15.2*. Опишите состояние протона в разбавленном водном растворе иодоводорода. Отличается ли оно от состояния протона в разбавленном водном растворе хлороводорода? Поясните свой ответ.

15.3. При охлаждении очень концентрированного раствора хлорной кислоты до низкой температуры образуется твердый гидрат, состав которого соответствует формуле $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если предположить, что это соединение является ионным, то какими должны быть вероятные структуры его аниона и катиона? Изобразите валентные структуры аниона и катиона.

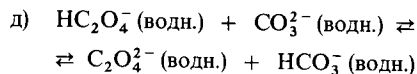
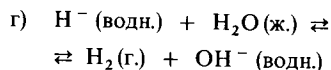
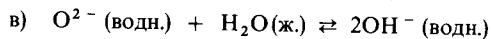
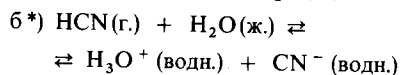
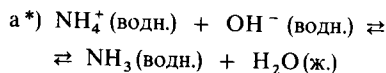
15.4. Газообразный иодоводород обладает очень большой растворимостью в воде. Его раствор, содержащий 52,4 вес.% HI, имеет плотность 1,60 г/см³. Какова молярность этого раствора?

Бренстедовы кислоты и основания

15.5*. Укажите сопряженное основание для каждого из следующих источников протонов: а) HCN; б) H_2SO_4 ; в) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; г) NH_4^+ ; д) NH_3 ; е) HSO_3^- ; ж) OH^- .

15.6. Укажите сопряженную кислоту для каждого из следующих оснований: а) OH^- ; б) HPO_4^{2-} ; в) H_2O ; г) F^- ; д) NH_3 .

15.7*. Укажите кислоту и основание в каждой из следующих реакций:



15.8*. Укажите, какое вещество в каждой из перечисленных ниже пар веществ является более сильным брэнстедовым основанием в воде: а) Cl^- или F^- ; б) HS^- или S^{2-} ; в) NO_3^- или NO_2^- ; г) OH^- или NH_3 .

15.9. При помощи рис. 15.4 предскажите, сдвинуты ли указанные ниже реакции в значительной степени вправо ($K > 1$):

- а) $\text{HCO}_3^- (\text{водн.}) + \text{F}^- (\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} (\text{водн.}) + \text{HF} (\text{водн.})$
 б) $\text{HSO}_4^- (\text{водн.}) + \text{NH}_3 (\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} (\text{водн.}) + \text{NH}_4^+ (\text{водн.})$
 в) $\text{HF} (\text{водн.}) + \text{NO}_3^- (\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 (\text{водн.}) + \text{F}^- (\text{водн.})$
 г) $\text{NH}_4^+ (\text{водн.}) + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{водн.}) + \text{HPO}_4^{2-} (\text{водн.})$

Самодиссоциация воды, водородный показатель (рН)

15.10*. Укажите, являются ли перечисленные ниже растворы при 25°C кислыми, основными или нейтральными: а) $1,00 \cdot 10^{-9} \text{ M H}^+$; б) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M H}^+$; в) $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M H}^+$; г) $5,88 \cdot 10^{-5} \text{ M H}^+$; д) $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ M OH}^-$; е) $9,4 \cdot 10^{-9} \text{ M OH}^-$; ж) $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M OH}^-$.

15.11. Исходя из того, что при 0°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,14 \cdot 10^{-15}$, определите $[\text{H}^+]$ для нейтрального раствора при этой температуре.

15.12*. Вычислите рН растворов с указанными ниже концентрациями H^+ (водн.) или OH^- (водн.): а*) $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M H}^+$; б) $6,92 \cdot 10^{-5} \text{ M H}^+$; в*) $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ M OH}^-$; г) $8,8 \cdot 10^{-8} \text{ M OH}^-$. В каждом случае укажите, является ли раствор кислым, основным или нейтральным.

15.13*. Вычислите $[\text{H}^+]$ для растворов со следующими значениями рН: а*) 2,44; б*) 3,0; в*) 12,87; г) 6,55; д) 8,05; е) 6,97. Укажите в каждом случае, является ли раствор кислым, основным или нейтральным.

15.14. Вычислите $[\text{H}^+]$ для следующих растворов: а) моча, рН = 6,1; б) слюна, рН = 6,6; в) лимонный сок, рН = 2,3; г) раствор питьевой соды, рН = 8,5; д) раствор аммиака для бытовых нужд, рН = 11,9. В каждом случае укажите, является ли раствор кислым, основным или нейтральным.

15.15*. а) Концентрация ионов OH^- (водн.) в некотором растворе равна $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Каково значение рОН для этого раствора? б) Некоторый раствор имеет рОН = 4,30. Какова $[\text{OH}^-]$ в этом растворе? в) Раствор имеет рН = 5,8. Каков его рОН? г) Если раствор имеет рОН = 2,62, то каково для него значение рН? д) Константа диссоциации кислоты $K_a =$

$= 5,82 \cdot 10^{-4}$. Каково значение $\text{p}K_a$ для этой кислоты? е) Если $\text{p}K_a$ некоторой кислоты имеет значение 5,97, то каково для нее значение константы диссоциации K_a ?

15.16. Образец озерной воды отфильтровали и провели тесты с индикаторами для определения рН. В этой воде метиловый желтый принимал желтую окраску, а метиловый красный — красную. Укажите максимальное и минимальное значение рН, которые может иметь данный образец.

Сильные кислоты и основания

15.17*. Определите рН каждого из следующих растворов: а) 0,010 M NaOH; б) $5,5 \times 10^{-2} \text{ M HNO}_3$; в) 0,020 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$; г) $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M HCl}$.

15.18. Вычислите массу твердого NaOH, необходимую для получения 0,500 л раствора NaOH с рН = 12,00.

15.19. Вычислите рН раствора, содержащего а) 0,640 г KOH в 0,800 л раствора; б) 0,807 г HI в 0,200 л раствора.

15.20. Не проводя вычислений, предскажите, рН какого раствора больше — раствора HF или эквимольного раствора HCl. Кратко поясните свой ответ.

15.21*. На основе представлений теории Брэнстеда опишите, в чем заключается различие между сильной кислотой и слабым основанием в водном растворе.

15.22. Не пользуясь данными табл. 15.2, перечислите шесть наиболее распространенных сильных кислот, а также наиболее распространенные сильные основания.

[15.23]. Объясните, почему рН $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ раствора HCl не равен 10,00.

Слабые кислоты

15.24*. При помощи табл. 15.3 укажите, какая из перечисленных ниже кислот является наиболее сильной в водном растворе, а какая наиболее слабой: а) цианитоводородная кислота; б) бензойная кислота; в) фенол; г) аскорбиновая кислота.

15.25. Напишите выражения для константы диссоциации каждой из следующих слабых кислот: а) азотистая кислота HNO_2 ; б) гидроксид-анион HC_2O_4^- .

15.26*. Вычислите концентрацию H^+ (водн.) в каждом из следующих растворов (значения K_a даны в приложении Д): а*) 0,010 M раствор азотоводородной кислоты HN_3 ; б) 0,10 M раствор бензойной кислоты $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$; в) 2,5 M раствор циановой кислоты HCNO .

15.27. Бензойную кислоту $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ используют для консервирования некоторых пищевых

продуктов, чтобы предотвратить их заплесневение и бактериальное разложение. Сколько граммов бензойной кислоты содержится в 3,00 л раствора этой кислоты с $\text{pH} = 2,80$? (K_a бензойной кислоты следует взять из приложения Д.)

[15.28]. Во всех вычислениях, проводившихся в тексте для определения pH растворов слабых или сильных кислот, мы пренебрегали H_2O как источником ионов H^+ (водн.). При каких условиях надо учитывать ионы H^+ (водн.), образуемые водой?

15.29*. Аскорбиновая кислота, широко известная под названием витамин С, имеет формулу $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ (см. табл. 15.3). Вычислите pH раствора, полученного при растворении таблетки этого вещества массой 500 мг в таком количестве воды, чтобы объем раствора достигал 0,200 л.

15.30. Найдите степень диссоциации (в процентах) пропионовой кислоты $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ в растворах следующих концентраций: а) 1,00 М; б) 0,100 М; в) 0,0100 М (значения K_a даны в приложении Д).

15.31*. 0,0100 М раствор слабой кислоты HX диссоциирован на 18,5%. По этим данным вычислите $[\text{H}^+]$, $[\text{X}^-]$, $[\text{HX}]$ и K_a для HX .

15.32. Лимонная кислота, содержащаяся в citrusовых, является трехосновной кислотой (способной отдавать воде три протона) формулы $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Составьте уравнения трех равновесий диссоциации и соответствующие им выражения для констант диссоциации каждой стадии. Какая из этих констант диссоциации имеет максимальное значение и какая – минимальное?

15.33*. Какая из следующих кислот является наиболее сильной, а какая наиболее слабой (см. табл. 15.4): а) HCO_3^- ; б) HSO_3^- ; в) H_2PO_4^- ; г) HPO_4^{2-} ?

[15.34]. Кислый вкус ревеня обусловлен наличием в нем щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, для которой $K_{a1} = 5,9 \cdot 10^{-2}$ и $K_{a2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$. Если на грамм ревеня приходится 2,4 мг щавелевой кислоты, то каким окажется pH соуса, приготовленного из 180 г ревеня в таком количестве воды, чтобы получился 1,0 л соуса?

Слабые основания, соотношение между K_a и K_b

15.35*. Напишите чисто ионные уравнения реакций каждого из перечисленных ниже веществ с водой, а также выражения для константы диссоциации каждого основания: а) метиламин CH_3NH_2 ; б) цианид-ион CN^- .

15.36*. Вычислите $[\text{OH}^-]$ и pH в каждом из следующих растворов (значения K_b даны в приложении Д): а) 0,010 М раствор пиридина; б) 0,020 М раствор метиламина; в) 0,10 М раствор аммиака.

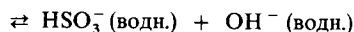
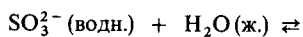
15.37. Диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ используется как инсектицид – средство для борьбы с насекомыми. Определите pH 0,010 М водного раствора диметиламина, зная, что это вещество имеет $\text{p}K_b = 3,267$.

15.38*. Пользуясь необходимыми значениями K_a из приложения Д, вычислите K_b для каждого из следующих веществ: а*) формиат-ион CHO_2^- ; б*) фосфат-ион PO_4^{3-} ; в) цианид-ион CN^- ; г) лактат-ион $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$.

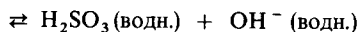
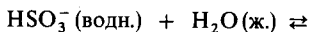
15.39. Пользуясь необходимыми значениями K_b из приложения Д, вычислите K_a для каждого из следующих веществ: а) ион метиламмония CH_3NH_3^+ ; б) ион пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$.

15.40*. Новокаин – фирменное название гидрохлорида прокаина, кислой соли амина, формулу которого условно запишем как PrnH^+Cl^- . Это вещество широко используется в хирургии для местной анестезии. Нейтральная форма амина, прокаин, имеет $\text{p}K_b = 5,05$. Определите pH 0,010 М водного раствора гидрохлорида прокаина.

15.41. Вычислите K_{b1} и K_{b2} для SO_3^{2-} . K_{b1} представляет собой константу равновесия реакции присоединения первого протона к SO_3^{2-} в воде:



Константа K_{b2} относится к присоединению второго протона:



Что позволяет пренебречь при вычислении pH раствора Na_2SO_3 процессом, которому соответствует константа K_{b2} ?

15.42. Сильные основания разрушают структуру белков, поэтому продукты бытовой химии с $\text{pH} > 11$ (или растворы которых имеют $\text{pH} > 11$) должны быть снабжены этикеткой с предостерегающей надписью. Должен ли иметь такую надпись продукт, содержащий 0,020 М раствор Na_2CO_3 ?

15.43*. Вычислите процентное содержание иона пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ в 0,10 М водном растворе пиридина. (Соответствующую величину K_b см. в приложении Д.)

15.44. Вычислите pH каждого из следующих растворов: а) 0,10 М раствор цианида натрия NaCN ; б) 0,15 М раствор ацетата кальция $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; в) 0,10 М раствор хлорида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$; г) 0,020 М раствор фосфата натрия Na_3PO_4 .

Растворы солей

15.45*. Укажите, какими являются водные

растворы следующих солей – кислыми, основными или нейтральными: а) NaNO_3 ; б) NH_4NO_3 ; в) AlBr_3 ; г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; д) Na_2SO_3 ; е) KClO_4 .

15.46. Расположите указанные здесь ионы в порядке возрастания основности: а) CN^- ; б) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$; в) Br^- ; г) NO_2^- .

15.47. Предскажите для каждой из перечисленных ниже солей, какой раствор она будет образовывать в воде – кислый или основной: а) NaHCO_3 ; б) NH_4I ; в) MgHPO_4 ; г) NaHC_2O_4 .

15.48*. Вычислите pH для каждого из следующих растворов: а) 0,10 М раствор Na_2SO_3 ; б) 0,30 М раствор NH_4Cl ; в) 0,10 М NaBrO .

15.49. Для каждой из перечисленных ниже пар ионов укажите, какой ион должен образовывать более кислый раствор: а) Fe^{2+} или Fe^{3+} ; б) Co^{2+} или Cs^+ ; в) Al^{3+} или Ga^{3+} ? В каждом случае поясните свой ответ.

15.50*. Предскажите, какой раствор получится при растворении каждой из следующих солей в воде, кислый или основной: а) NaH_2PO_4 ; б) NaClO_4 ; в) NaHS ; г) NaHSO_4 .

Кислотно-основные свойства и химическое строение

15.51. Какое соотношение существует, при прочих равных факторах, между кислотностью вещества и а) полярностью связи $\text{H}-\text{X}$; б) прочностью связи $\text{H}-\text{X}$?

15.52. Укажите, какое из каждых двух указанных ниже веществ должно быть более сильной кислотой: а) NH_3 или H_3O^+ ; б) NH_4^+ или CH_4 ; в) HCl или HF ? Поясните свой ответ с учетом химического строения каждого вещества.

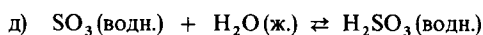
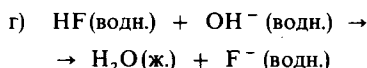
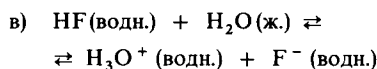
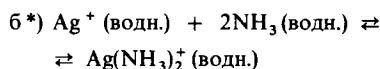
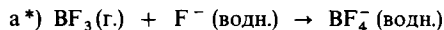
15.53. Нарисуйте валентные структуры азотистой кислоты HNO_2 и азотной кислоты HNO_3 . Раствор какой из этих кислот в воде обладает большей кислотностью? Поясните свой ответ.

15.54*. Какое из двух веществ в каждой из перечисленных ниже пар является более сильной кислотой: а) H_2SO_4 или H_2SO_3 ; б) H_2SO_4 или H_2SeO_4 ; в) HBrO или HClO ; г) H_3PO_4 или H_2PO_4^- ; д) H_2SO_3 или H_2CO_3 ? Поясните свой ответ.

Льюисовы кислоты и основания

15.55. Составьте таблицу, в которой сравниваются определения кислоты и основания, согласно теориям Льюиса, Бренстеда – Лаури и Аррениуса. Какое из этих определений является более общим или, иначе, какое из них включает в себя другие определения? Поясните свой ответ.

15.56*. Укажите, какие вещества играют в указанных ниже реакциях роль льюисова основания и льюисовой кислоты; при необходимости нарисуйте их льюисовы (валентные) структуры:



15.57. Опишите процесс, который поясняет кислотные свойства водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

15.58*. Укажите, какое из двух веществ в каждой следующей паре солей должно образовывать раствор с более кислотными свойствами: а) LiI или ZnI_2 ; б) CaCl_2 или FeCl_3 ; в) NH_4Cl или NaCl ; г) FeCl_2 или FeCl_3 .

Дополнительные задачи

15.59*. Во сколько раз изменяется $[\text{H}^+]$ при изменении pH раствора на две единицы, скажем от 2 до 4?

15.60*. Для каждого из следующих соединений укажите, является ли оно сильной кислотой, сильным основанием, слабой кислотой или слабым основанием: HBr , KOH , H_3PO_4 , CH_3NH_2 , NH_4^+ , CN^- , Rb_2O .

15.61. Расположите следующие 0,10 М растворы в порядке уменьшения их pH: KOH , HClO_4 , H_2SO_4 , NH_4Br , KCN , KBr .

15.62*. 0,1 М растворы муравьиной кислоты, цианистоводородной кислоты и фосфорной кислоты реагируют с магнием подобно тому, как это показано на рис. 15.7. Пользуясь данными приложения Д, предскажите, какой из них реагирует быстрее всего.

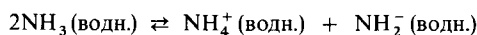
15.63. Определите pH каждого из следующих растворов: а) 0,015 М NaOH ; б) $1,05 \times 10^{-3}$ М HBr ; в) 0,0100 М HClO ; г) 0,150 М NaCN ; д) 0,200 М CH_3NH_2 ; е) 0,150 М NH_4Br ; ж) 4,85 г KOH в 58,0 мл раствора; з) 3,0 мл 6,0 М HNO_3 , разбавленного до объема 20,0 мл.

15.64*. Вычислите число молей каждого из следующих веществ, которое должно содержаться в 500 мл раствора, чтобы его pH был равен 3,0: а) HCl ; б) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; в) HF .

15.65. Вычислите степень ионизации (в процентах) каждого из следующих веществ в указанных растворах: а) 0,010 М HCN ; б) 0,010 М NH_3 .

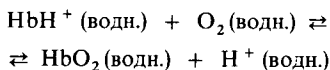
15.66. Мыла представляют собой K^+ - или Na^+ -соли слабых кислот, выделяемых из жиров животного происхождения и называемых жирными кислотами. Основываясь на этих данных, укажите, какими свойствами — кислотными, основными или нейтральными — должен обладать раствор мыла. Обладают ли мыла какими-либо характерными свойствами, перечисленными во введении к этой главе? Какие это свойства?

15.67*. Жидкий аммиак способен к самодиссоциации, подобно воде:



При -50°C ионное произведение аммиака $[NH_4^+][NH_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-33}$. Какова концентрация NH_4^+ в растворе жидкого аммиака при -50°C , если при растворении в аммиаке $1,0 \cdot 10^{-4}$ моля $NaNH_2$ получилось 0,500 л раствора?

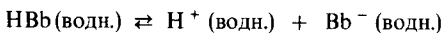
15.68. Гемоглобин участвует в целом ряде равновесий, включая протонирование-депротонирование и оксигенирование-дезоксигенирование. В целом реакцию можно приближенно описать уравнением



(где Hb — гемоглобин, а HbO_2 — оксигемоглобин).

а) В легких $[O_2]$ выше, чем в тканях организма. Какое влияние оказывает высокая концентрация O_2 на положение рассматриваемого равновесия? б) Нормальный показатель pH крови равен 7,4. Чему равна $[H^+]$ в нормальной крови? Является ли кровь кислым, основным или же нейтральным раствором? в) Если pH крови понижен вследствие присутствия в ней больших количеств кислотных продуктов метаболизма, это приводит к так называемому ацидозису. Какое влияние оказывает понижение pH крови на способность гемоглобина переносить O_2 ?

15.69*. Краситель бромтимоловый синий является слабой кислотой, которая диссоциирует по уравнению



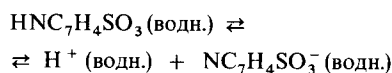
Куда сместится это равновесие при добавлении $NaOH$? Кислая форма данного красителя имеет желтую окраску, а сопряженное ей основание — синюю. Какой должна быть окраска раствора $NaOH$, содержащего этот краситель?

15.70. Предскажите, какое влияние окажет каждое из перечисленных ниже веществ на pH водного раствора HF : а) NaF ; б) $NaOH$; в) $NaCl$; г) HCl ; д) $NaCN$.

[15.71*]. Хотя мы привыкли считать NH_3

основанием, он может отдавать протон более сильному основанию. а) Возможна ли такая реакция в водном растворе? Поясните свой ответ. б) Сопряженным для NH_3 основанием является NH_2^- . Является ли NH_2^- более слабым или же более сильным основанием по сравнению с OH^- ? Поясните свой ответ. в) Вычислите pH раствора, полученного добавлением 0,30 $NaNH_2$ к такому количеству воды, чтобы общий объем раствора был 0,500 л.

15.72. Заменитель сахара сахарин представляет собой слабую кислоту с $pK_a = 11,68$ при 25°C . В водном растворе он диссоциирует по уравнению



Вычислите pH 0,10 М раствора этого вещества:

[15.73]. Найдите концентрации ионов H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} в 0,100 М растворе H_2SO_4 .

15.74. Муравьиная кислота $HCHO_2$ является тем веществом, которое вызывает жжение при укусе муравьев. Основной причиной жжения являются ионы H^+ (водн.). Вычислите pH в месте укуса, если насекомое впрыскивает 1 мкмоль (т.е. 10^{-6} моля) муравьиной кислоты и при этом образуется 1 мкл раствора (значение K возьмите из приложения Д).

15.75*. а) Вычислите pH 0,500 М раствора малоновой кислоты $H_2C_3H_2O_4$ (значение K_a дано в приложении Д). Найдите концентрации ионов $HC_3H_2O_4^-$ и $C_3H_2O_4^{2-}$ в этом растворе.

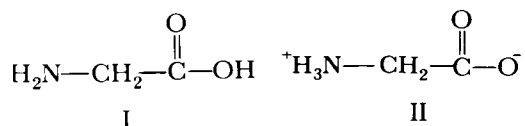
[15.76]. Вычислите концентрации ионов H^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} в 0,10 М растворе H_3PO_4 .

15.77*. Морфин представляет собой слабое основание, содержащее основной атом азота. Его pK_b равен 6,1. а) Определите pH $1,0 \times 10^{-3}$ М водного раствора морфина. б) Определите pH $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора кислой соли морфина.

[15.78]. Многие не слишком большие органические молекулы, содержащие основные атомы азота, в нейтральной форме плохо растворимы в воде, но в виде кислой соли их растворимость часто гораздо выше. Считая, что pH желудочного сока равен 2,5, укажите, находится ли каждое из указанных ниже соединений в желудке в нейтральной или же в протонированной форме: никотин, $K_b = 7 \cdot 10^{-7}$; кофеин, $K_b = 4 \cdot 10^{-14}$; стрихнин, $K_b = 1,0 \cdot 10^{-6}$; хинин, $K_b = 1,1 \cdot 10^{-6}$.

[15.79]. Аминокислоты содержат аминогруппу $-NH_2$, присоединенную к атому углерода, который связан также с карбоксильной группой кислоты $-COOH$. Простейшая аминокислота — глицин, может существовать в воде в одной из

двух форм (I или II):



Для карбоксильной группы глицина $K_a = 4,3 \cdot 10^{-3}$, а для его аминогруппы $K_b = 6,0 \cdot 10^{-5}$. а) Определите pH 0,10 М водного раствора глицина. б) Может ли глицин существовать в растворе в какой-либо другой форме,

отличной от I и II? в) Какая форма глицина должна находиться в растворе с pH = 10; с pH = 2?

[15.80]. Раствор HF с концентрацией 1,00 М замедляет при $-1,90^\circ\text{C}$. Основываясь на понижении его температуры замерзания относительно чистой воды (см. разд. 12.7, ч. 1), вычислите долю HF, диссоциировавшего при этой температуре. Найдите значение K_a для HF при $-1,90^\circ\text{C}$.

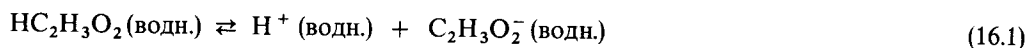
15.81. Кокаин представляет собой амин со свойствами слабого основания. Если $5,0 \times 10^{-3}$ М раствор кокаина имеет pH 10,04, то каково значение K_b для этого вещества?

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Вода играет на нашей планете роль важнейшего растворителя. Трудно даже представить себе, как могла бы существовать во всей своей сложности живая материя, если бы эту роль вместо воды играла какая-нибудь иная жидкость! И дело не только в изобилии воды, но и в ее исключительной способности растворять самые разнообразные вещества. Водные растворы, встречающиеся в природе, будь то биологические жидкости или морская вода, содержат в себе много растворенных веществ. Следовательно, в этих растворах может осуществляться множество равновесий. В гл. 15 мы обсуждали равновесия с участием слабых кислот и оснований. Однако мы ограничили свое рассмотрение растворами, содержащими только одно растворенное вещество. В данной главе будут рассмотрены кислотно-основные равновесия в водных растворах, содержащих два или несколько растворенных веществ. Кроме того, мы расширим наше изучение равновесий в водных растворах, включив в обсуждение другие типы реакций, в частности реакции, в которых участвуют слабо растворимые соли.

16.1. Влияние общего иона

При добавлении в раствор $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ соли $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ происходит повышение pH раствора, т. е. уменьшение $[\text{H}^+ (\text{водн.})]$. Это и неудивительно, поскольку ион $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ представляет собой слабое основание; подобно любому другому основанию он должен повышать pH раствора. Однако поучительно обсудить этот эффект, основываясь на принципе Ле Шателье. Подобно большинству солей, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ является сильным электролитом. Это означает, что он полностью ионизируется в водном растворе на ионы Na^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$. Кислота $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ является слабым электролитом, который диссоциирует по уравнению



Появление дополнительных ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ в результате ионизации $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ смещает влево равновесие (16.1), что приводит к уменьшению равновесной концентрации ионов $\text{H}^+ (\text{водн.})$. Говорят, что ионы $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ уменьшают или подавляют диссоциацию $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. В общем случае диссоциация слабого электролита уменьшается при добавлении в раствор сильного электролита, который содержит ион, общий со слабым электролитом. Смещение положения равновесия при добавлении иона, участвующего в равновесной реакции, называется **влиянием общего иона**.

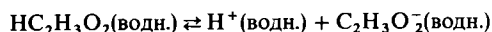
УПРАЖНЕНИЕ 16.1

Допустим, что мы добавили 8,20 г (или 0,100 моля) ацетата натрия $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ к 1 л 0,100 М раствора уксусной кислоты $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Вычислите pH полученного раствора.

Исходные
концентрации:

Равновесные
концентрации:

Решение. Поскольку $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — это сильный электролит, в данном случае необходимо рассматривать только равновесие диссоциации уксусной кислоты. Равновесная реакция и концентрации участвующих в ней частиц записаны ниже:



0,100 М 0 М 0,100 М

(0,100 - x) М x М (0,100 + x) М

Отметим, что равновесную концентрацию иона $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ можно получить, складывая добавленное количество $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (0,100 М) и его количество (x), которое образовалось в результате диссоциации уксусной кислоты.

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

(Значение этой константы равновесия взято из приложения Д.) Добавление ацетатной соли не изменяет значения константы равновесия. Подставляя в приведенное выше выражение равновесные концентрации, получим

$$\frac{x(0,100 + x)}{0,100 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Это уравнение можно упростить, если пренебречь величиной x по сравнению с 0,100. Такое упрощение приводит к уравнению

$$\frac{x(0,100)}{0,100} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{откуда } x = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ М} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

Ранее (в разд. 15.5) мы вычислили, что в 0,10 М растворе $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $[\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3}$ М, чему соответствует значение pH = 2,89.

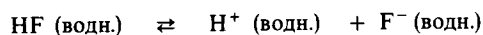
УПРАЖНЕНИЕ 16.2

Вычислите концентрацию фторид-ионов и pH раствора, в одном литре которого содержится 0,10 моля HCl и 0,20 моля HF.

Решение. Указанный раствор содержит сильный (HCl) и слабый (HF) электролиты, у которых есть общий ион (H^+). Следовательно, данное упражнение относится к тому же типу, что и предыдущее, с той лишь разницей, что в рассматриваемом случае общим ионом

является катион, а не анион.

Обозначим равновесную концентрацию иона F^- через x. Равновесная концентрация иона H^+ (водн.) складывается из его количества, образующегося при ионизации сильной кислоты HCl (0,10 М), а также из количества, которое образуется при диссоциации HF (x). Запишем уравнение равновесия слабой кислоты, а также исходные и равновесные концентрации всех участвующих в данном равновесии частиц:



Исходные
концентрации:

Равновесные
концентрации:

0,20 М 0,10 М 0

(0,20 - x) М (0,10 + x) М x М

Согласно данным приложения Д, константа равновесия этой реакции равна $6,8 \cdot 10^{-4}$, что позволяет записать

$$K_a = 6,8 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,10 + x)x}{0,20 - x}$$

Если предположить, что величина x мала по сравнению с 0,10 и 0,20 М, последнее уравнение упрощается и принимает вид

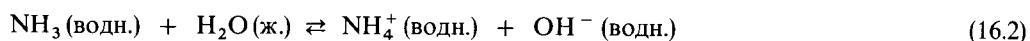
$$\frac{(0,10)x}{0,20} = 6,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \text{откуда } x &= \frac{0,20}{0,10} (6,8 \cdot 10^{-4}) = \\ &= 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ М} = [\text{F}^-] \end{aligned}$$

Концентрация иона H^+ (водн.) почти полностью обусловлена сильной кислотой HCl :
 $[\text{H}^+] = (0,10 + x) \text{ М} = 0,10 \text{ М}$

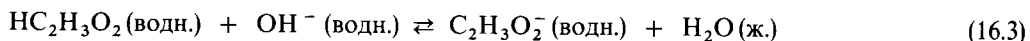
Следовательно, $\text{pH} = 1,00$.

В упражнениях 16.1 и 16.2 были рассмотрены слабые кислоты. Однако общий ион оказывает точно такое же влияние и на растворы с участием слабых оснований. Например, смесь водных растворов NH_3 и NH_4Cl имеет общий ион NH_4^+ , а смесь водных растворов NH_3 и NaOH имеет общий ион OH^- . В каждом из этих случаев наличие общего иона оказывает влияние на диссоциацию слабого основания NH_3 :



ОБЩИЕ ИОНЫ В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЯХ

Рассмотрим раствор, полученный при смешении слабой кислоты, например $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, и сильного основания, например NaOH . Чисто ионное уравнение происходящего при этом процесса переноса протона имеет вид



В этом процессе ион Na^+ играет роль реагента-наблюдателя (см. разд. 12.5, ч. 1). Поскольку данная реакция является обратной реакцией диссоциации с участием основания $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, ее константа равновесия представляет собой величину, обратную константе K_b для $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$:

$$K = 1/(K_b \text{ для } \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-) = (K_a \text{ для } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)/K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9$$

Большая величина константы равновесия указывает, что реакция сильно смещена в сторону продуктов. Реакции между сильными кислотами и сильными основаниями, между сильными кислотами и слабыми основаниями, а также между слабыми кислотами и сильными основаниями (как в рассматриваемом здесь примере) протекают практически до конца.

Если число молей $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ больше числа молей NaOH , реакция между ними приводит к образованию ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, а избыточное количество $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ остается непрореагировавшим. Рассмотрим, например, один литр раствора, содержащего вначале 0,20 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,10 моля NaOH . В процессе реакции (16.3) было израсходовано 0,10 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, образовалось 0,10 моля $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ и не вступило в реакцию 0,10 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Полученный раствор с концентрацией 0,10 М по $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ и 0,10 М по $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ идентичен раствору, образуемому при смешении 0,10 моля $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,10 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ при условии, что полный объем этого раствора равен одному литру. Как показано в упражнении 16.1, такой раствор имеет $\text{pH} = 4,74$.

УПРАЖНЕНИЕ 16.3

Вычислите pH раствора, полученного смешением 0,60 л 0,10 М раствора NH_4Cl с 0,40 л 0,10 М раствора NaOH .

Решение. NH_4Cl представляет собой сильный электролит, поставляющий в раствор ионы

NH_4^+ и Cl^- . NaOH – тоже сильный электролит и поставляет в раствор ионы Na^+ и OH^- . До начала реакции эти ионы присутствуют в растворе в таких молярных количествах:

число молей NH_4^+ = число молей Cl^- =

$$= M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{Cl}} =$$

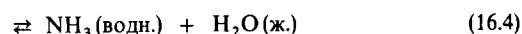
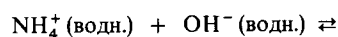
$$= 0,10 \text{ моль/л} \cdot 0,60 \text{ л} = 0,060 \text{ моля}$$

число молей Na^+ = число молей OH^- =

$$= M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} =$$

$$= 0,10 \text{ моль/л} \cdot 0,40 \text{ л} = 0,040 \text{ моля}$$

Слабая кислота NH_4^+ и основание OH^- реагируют по уравнению



Ионы Na^+ и Cl^- не являются ни кислотными, ни основными и поэтому вообще не участвуют в реакции. Реакция (16.4) между слабой кислотой и сильным основанием протекает практически до конца. Следовательно, на 0,040 моля OH^- поглощается 0,040 моля NH_4^+ , в результате чего образуется 0,040 моля NH_3 . Количество

непрореагировавшего NH_4^+ равно исходному количеству этого иона за вычетом его израсходованного количества: 0,060 моля – 0,040 моля = 0,020 моля. Полный объем раствора равен сумме объемов двух исходных растворов: 0,60 л + 0,40 л = 1,00 л. Следовательно, концентрации NH_3 и NH_4^+ должны быть равны

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,040 \text{ моля}}{1,00 \text{ л}} = 0,040 \text{ М}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,020 \text{ моля}}{1,00 \text{ л}} = 0,020 \text{ М}$$

Для вычисления pH раствора, содержащего NH_4^+ и NH_3 , следует учитывать влияние на равновесие диссоциации слабого основания NH_3 общего иона NH_4^+ . Вместо этого можно учитывать влияние NH_3 на равновесие диссоциации слабой кислоты NH_4^+ . В любом случае получится одинаковый результат. Воспользуемся реакцией, обратной реакции (16.4), и, обозначив равновесную концентрацию OH^- через x , запишем концентрации всех частиц, участвующих в этой реакции:

	$\text{NH}_3(\text{водн.})$	$+ \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+(\text{водн.})$	$+ \text{OH}^-(\text{водн.})$
Исходные концентрации:	0,040 М		0,020 М	0
Равновесные концентрации:	$(0,040 - x) \text{ М}$		$(0,020 + x) \text{ М}$	$x \text{ М}$

Подставляя равновесные концентрации в выражение для константы равновесия (численное значение K_b для NH_3 дано в приложении Д) и полагая, что x является малой величиной по сравнению с 0,020 и 0,040 М, получим

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,020 \cdot x}{0,040}$$

$$x = \frac{0,040}{0,020} (1,8 \cdot 10^{-5}) = 3,6 \cdot 10^{-5} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\lg(3,6 \cdot 10^{-5}) = 4,44$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 4,44 = 9,56$$

16.2. Буферные растворы

Многие водные растворы при добавлении небольших количеств кислоты или основания устойчивы к изменению pH. Такие растворы называют **буферными**. Например, человеческая кровь представляет собой сложную водную среду с буферными свойствами, pH которой удерживается на уровне 7,4. Любое значительное отклонение pH крови от этого значения чревато серьезными патологическими последствиями вплоть до смертельного исхода. Приведем другой пример. Химические свойства морской воды в очень большой степени определяются значением ее pH, которое вблизи поверхности находится на уровне 8,1–8,3. Добавление небольших количеств кислоты или основания к крови или морской воде не приводит к значительным изменениям pH. Сравним, например, поведение одного литра морской воды и литра чистой воды при добавлении

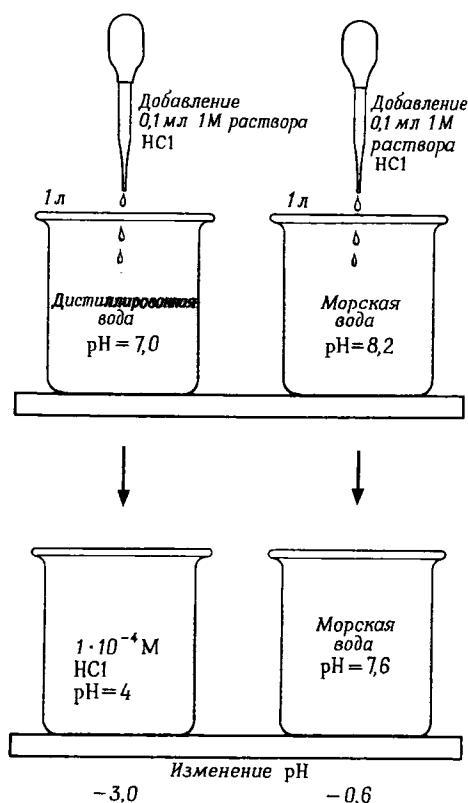
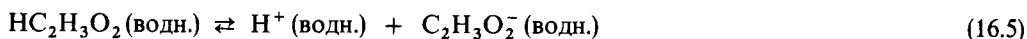


Рис. 16.1. Сравнение влияния добавления кислоты на pH дистиллированной воды и такого же количества морской воды.

к ним 0,1 мл 1 М раствора HCl ($1 \cdot 10^{-4}$ моля HCl). Как показано на рис. 16.1, pH чистой воды в результате изменится на 3 единицы, от 7 до 4. В то же время pH морской воды изменится только на 0,6 единицы. Вещества, уже растворенные в морской воде, сдерживают изменение $[H^+]$ при добавлении HCl.

Для получения буферного раствора обычно необходимо наличие в нем частиц двух типов: кислоты, способной реагировать с добавляемыми ионами OH^- , и основания, способного реагировать с добавляемыми ионами H^+ . Конечно, необходимо, чтобы эти кислотные и основные частицы не израсходовали друг друга в реакции нейтрализации. Указанные требования выполняются при наличии таких кислотно-основных сопряженных пар, как $HC_2H_3O_2 - C_2H_3O_2^-$ или $NH_4^+ - NH_3$. Буферную смесь $HC_2H_3O_2 - C_2H_3O_2^-$ можно приготовить добавлением ацетата натрия $NaC_2H_3O_2$ к раствору уксусной кислоты $HC_2H_3O_2$. Буферную смесь $NH_4^+ - NH_3$ можно получить добавлением хлорида аммония NH_4Cl к раствору аммиака NH_3 . В общем случае буферная смесь состоит из водного раствора кислотно-основной сопряженной пары, полученной смешением слабой кислоты или основания с солью этой кислоты или основания.

Чтобы понять, каким образом действует буферный раствор, рассмотрим смесь $HC_2H_3O_2$ и $NaC_2H_3O_2$ в водном растворе. Диссоциация $HC_2H_3O_2$ определяется следующей равновесной реакцией:



Участвующий в этом равновесии ион $C_2H_3O_2^-$ поставляется не только кислотой $HC_2H_3O_2$, но и солью $NaC_2H_3O_2$. Их смесь может, в зависимости от обстоятельств, реагировать с избыточными ионами H^+ или, наоборот, выделять их. Например, если

к раствору добавить небольшое количество кислоты, равновесие сместится влево в результате реакции ацетат-ионов с добавляемыми ионами H^+ . Таким образом раствор сдерживает изменение рН вследствие добавления кислоты. И наоборот, если к раствору добавить небольшое количество основания, оно реагирует с H^+ , что вызывает смещение равновесия реакции (16.5) вправо; $HC_2H_3O_2$ диссоциирует с образованием дополнительного количества H^+ . Таким образом, раствор сдерживает изменение рН вследствие добавления основания.

Двумя важными характеристиками буферного раствора являются его буферная емкость и рН. Буферная емкость измеряется количеством кислоты или основания, которое способен нейтрализовать буферный раствор до начала резкого изменения его рН. Буферная емкость зависит от количеств кислоты и основания, из которых приготовлен буферный раствор. Значение рН буферного раствора зависит от константы диссоциации K_a кислоты и от относительных концентраций кислоты и основания, составляющих буферную смесь.

Чтобы лучше разобраться в этих характеристиках, рассмотрим буферную смесь, состоящую из слабой кислоты HX и соответствующей соли MX , где M означает какую-нибудь нейтральную частицу, дающую ионы K^+ , Na^+ и т.п. Равновесие диссоциации кислоты описывается уравнением



и соответствующим выражением для константы диссоциации кислоты

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad (16.7)$$

Прологарифмируем последнее выражение:

$$\lg K_a = \lg [H^+] + \lg \frac{[X^-]}{[HX]} \quad (16.8)$$

Умножив обе части полученного равенства на -1 , получим

$$-\lg K_a = -\lg [H^+] - \lg \frac{[X^-]}{[HX]} \quad (16.9)$$

Поскольку $-\lg K_a = pK_a$ и $-\lg [H^+] = pH$, можно записать

$$pK_a = pH - \lg \frac{[X^-]}{[HX]} \quad (16.10)$$

или

$$pH = pK_a + \lg \frac{[X^-]}{[HX]} \quad (16.11)$$

В общем случае

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{кислота}]} \quad (16.12)$$

Это соотношение, называемое уравнением Гендерсона-Хассельбаха, широко применяется при работе с буферными растворами. Отметим, что при равенстве concentra-

ций кислоты и сопряженного ей основания $pH = pK_a$. Диапазон значений pH большинства буферных растворов ограничен интервалом значений pK_a входящей в буфер кислоты. По этой причине обычно выбирают такую буферную смесь, в которую входит кислота со значением pK_a , близким к требуемому значению pH .

В то время как pH конкретной буферной смеси зависит от относительных концентраций кислоты и сопряженного ей основания, ее буферная емкость зависит от абсолютных количеств кислоты и основания. Раствор объемом 1 л и 1 М по $HC_2H_3O_2$ и 1 М по $NaC_2H_3O_2$ должен иметь такой же pH , как и раствор объемом 1 л 0,1 М по $HC_2H_3O_2$ и 0,1 М по $NaC_2H_3O_2$. Однако первый раствор имеет большую буферную емкость, поскольку он содержит больше $HC_2H_3O_2$ и $C_2H_3O_2^-$.

УПРАЖНЕНИЕ 16.4

Каков pH буферной смеси, имеющей одинаковые концентрации по NH_4Cl и NH_3 ?

Решение. По уравнению (16.12) находим

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

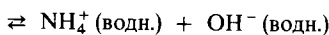
Поскольку $[NH_3] = [NH_4^+]$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1 \text{ и } \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0$$

УПРАЖНЕНИЕ 16.5

а) Как влияет на pH водного раствора NH_3 добавление NH_4Cl ? б) Какая концентрация NH_4Cl должна быть создана в 0,10 М растворе NH_3 , чтобы его pH стал равен 9,00?

Решение. а) NH_4Cl является сильным электролитом, поставляющим в раствор ионы NH_4^+ и Cl^- . NH_3 — слабое основание, которое реагирует с водой следующим образом:



Присутствие иона NH_4^+ , являющегося слабой кислотой, смещает это равновесие ионизации влево, понижая $[OH^-]$ и, следовательно, уменьшая pH . Здесь мы сталкиваемся с еще одним проявлением влияния общего иона, так как водные растворы NH_3 и NH_4Cl содержат общий ион NH_4^+ .

б) Значение $pH = 9,00$ соответствует $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-9}$. Как показано в упражнении 16.4, ион NH_4^+ имеет $pK_a = 9,25$. Ион NH_4^+ и NH_3 представляют собой сопряженную кислотно-основную пару. Воспользуемся уравнением Гендерсона — Хассельбаха

Следовательно, $pH = pK_a + 0$.

Показатель кислотности pK_a для NH_4^+ связан с константой основности K_b для NH_3 соотношением $K_a \cdot K_b = K_{H_2O}$ (см. разд. 15.7). Из приложения Д находим $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Отсюда

$$K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Следовательно,

$$pH = pK_a = -\lg(5,6 \cdot 10^{-10}) = 9,25$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{кислота}]}$$

$$9,00 = 9,25 + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$\lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,00 - 9,25 = -0,25$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-0,25} = 0,56$$

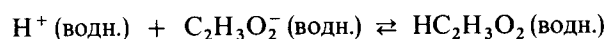
Чтобы вычислить из этого соотношения концентрацию NH_4^+ , допустим, что концентрация NH_3 равна 0,10 М. Из гл. 15 известно (см., например, упражнение 15.11), что лишь небольшая доля NH_3 вступает в реакцию с водой; согласно принципу Ле Шателье, добавление NH_4^+ в раствор должно еще больше подавлять эту реакцию. Следовательно, можно принять, что все имеющееся в растворе количество ионов NH_4^+ внесено туда при добавлении NH_4Cl . Это позволяет написать

$$[NH_4^+] = \frac{[NH_3]}{0,56} = \frac{0,10 \text{ М}}{0,56} = 0,18 \text{ М}$$

ДОБАВЛЕНИЕ КИСЛОТ ИЛИ ОСНОВАНИЙ К БУФЕРНЫМ РАСТВОРАМ

Чтобы продолжить иллюстрацию буферного действия слабой кислоты и сопряженного ей слабого основания, сравним его с поведением раствора, не обладающего буферными свойствами, в аналогичной ситуации. В упражнении 16.1 было показано, что pH раствора 0,100 М по уксусной кислоте и 0,100 М по ацетату натрия равен 4,74. Раствор с таким же pH получается при добавлении $1,8 \cdot 10^{-5}$ моля HCl к литру воды. Поскольку HCl – сильная кислота, в $1,8 \cdot 10^{-5}$ М растворе HCl концентрация иона H^+ (водн.) равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ М, и, следовательно, его pH равен 4,74. Допустим теперь, что мы добавили к однолитровым объемам каждого из этих растворов с pH 4,74 по 1,0 мл 10 М раствора HCl, как показано на рис. 16.2.

Добавляемая к буферной смеси $HC_2H_3O_2 - C_2H_3O_2^-$ кислота HCl реагирует с ионом $C_2H_3O_2^-$:



В разд. 16.1 мы уже отмечали, что константы равновесия реакций между сильными кислотами и слабыми основаниями имеют высокие значения. Следовательно, такие реакции протекают практически до конца. Это позволяет предположить, что все 0,010 моля добавленной HCl прореагируют с 0,010 моля $C_2H_3O_2^-$, в результате чего образуется 0,010 моля $HC_2H_3O_2$. Конечно, при этом также образуется 0,010 моля NaCl, но хлорид натрия не является ни кислотой, ни основанием. Как показано на рис. 16.2, добавление HCl просто изменяет относительные количества уксусной кислоты и ацетат-иона в буферном растворе. До добавления HCl раствор имел концентрации 0,100 М как по $HC_2H_3O_2$, так и по $C_2H_3O_2^-$. После добавления HCl раствор

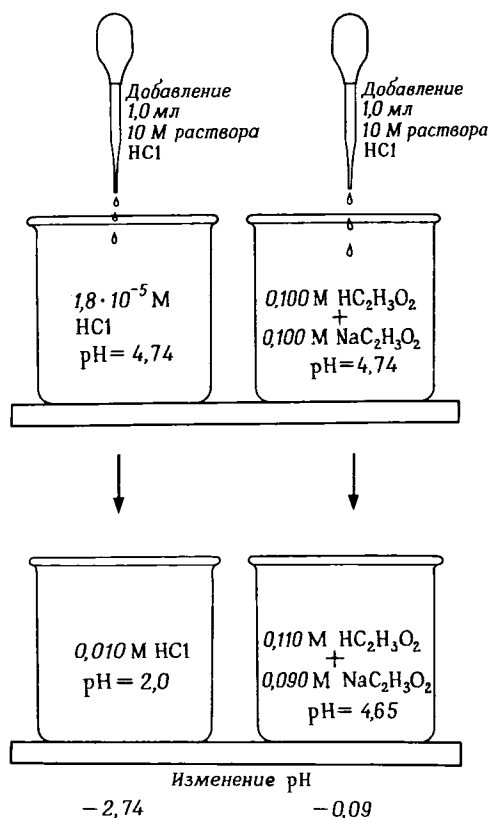


Рис. 16.2. Сравнение влияния добавления кислоты к буферному раствору с pH = 4,74 и к раствору HCl с pH = 4,74.

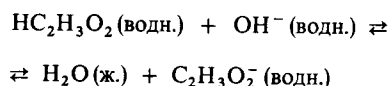
имеет концентрацию 0,110 М по $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,090 М по $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$. Поступая таким же образом, как в упражнении 16.3, или пользуясь уравнением (16.12), можно вычислить, что рН буферного раствора становится равным 4,65, т.е. всего на 0,09 ниже, чем до добавления HCl (см. рис. 16.2). Очевидно, что это изменение намного меньше, чем при добавлении кислоты к разбавленному раствору HCl . В таком случае рН упал бы до 2,0.

Если бы мы добавили к растворам, изображенным в верхней части рис. 16.2, по 0,01 моля гидроксид-ионов, то рН разбавленного раствора HCl изменился бы от 4,74 приблизительно до 12 (объясните это самостоятельно), тогда как рН буферного раствора повысился бы всего на 0,09. Следовательно, буферный раствор отвечает на добавление кислоты или основания приблизительно одинаковым, хотя и противоположным по знаку, небольшим изменением рН.

УПРАЖНЕНИЕ 16.6

Один литр буферного раствора с рН 4,74 содержит 0,100 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,100 моля $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Вычислите рН этого раствора после добавления в него 0,020 моля NaOH . (Примем, что полный объем раствора остается равным 1 л.)

Решение. Ионы OH^- , поставляемые сильным основанием NaOH , почти полностью реагируют со слабой кислотой $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$:



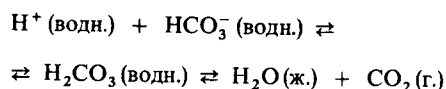
Следовательно, 0,020 моля ионов OH^- прореагируют с 0,020 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, образуя при этом 0,020 моля ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$. Таким образом, конечный раствор должен содержать 0,080 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (исходные 0,100 моля минус прореагировавшие 0,020 моля), а также 0,120 моля $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (исходные 0,100 моля плюс образовавшиеся в реакции 0,020 моля). По уравнению (16.12) находим

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \\ &= 4,74 + \lg \frac{0,120}{0,080} = 4,74 + 0,18 = 4,92\end{aligned}$$

Одним из важнейших буферных растворов является кровь. Человеческая кровь — слабоосновной раствор с рН, приблизительно равным от 7,39 до 7,45. В крови здорового человека рН никогда не отклоняется от указанного среднего значения больше чем на 0,2. Когда рН крови падает ниже 7,4, это состояние называется *ацидозом*, а когда рН крови становится выше 7,4, такое состояние называется *алкалозом*. При рН крови ниже 7,0 или более 7,8, как правило, наступает смерть. Чаше приходится иметь дело с ацидозом, потому что обычно в результате метаболизма образуются различные кислоты.

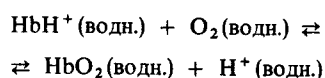
Организм регулирует рН крови тремя основными способами. 1) Кровь содержит несколько буферных систем, в том числе сопряженные пары $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$ и $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$, а также гемоглобинсодержащие сопряженные кислотно-основные пары. 2) Почки обладают способностью поглощать или, наоборот, выделять ион H^+ (водн.). Нормальная моча имеет рН, приблизительно равный от 5,0 до 7,0. Ацидоз сопровождается

повышенным выделением жидкости из организма в результате деятельности почек, что снижает содержание H^+ (водн.) в крови. 3) Концентрация иона H^+ (водн.) изменяется также в результате изменения скорости удаления CO_2 из легких. Этот процесс связан с равновесием



Удаление CO_2 смещает равновесие вправо, в результате чего происходит уменьшение концентрации иона H^+ (водн.).

Ацидоз или алкалоз нарушает механизм переноса кислорода гемоглобином крови. Гемоглобин (Hb) участвует в нескольких равновесиях, общий результат которых можно приближенно описать уравнением



При ацидозе это равновесие смещается влево и способность гемоглобина образовывать оксигемоглобин HbO_2 уменьшается. Уменьшение количества O_2 , поставляемого к клеткам организма, проявляется в повышенной утомляемости и головных болях; в серьезных случаях наступает кислородное голодание (ощущение одышки, вызывающее необходимость в глубоком дыхании).

Временный ацидоз наступает при выполнении физических упражнений, когда потребности в энергии превышают ее образование в результате полного окисления глюкозы до CO_2 , имею-

щимся в наличии кислородом. В этом случае глюкоза превращается в кислый продукт метаболизма – молочную кислоту $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$. Ацидоз возникает также при недостатке глюкозы в клетках. Такая ситуация может возникнуть, например, при голодании или в результате диабета. При диабете глюкоза не может проникнуть в клетки из-за недостатка инсулина, вещества, ответственного за проникновение глюкозы из крови в клетки. При недостатке глюкозы организм восполняет потерю энергии, расходуя запасы в нем жиры, что приводит к появлению кислых продуктов метаболизма.

16.3. Кривые титрования

Многие кислотно-основные реакции находят применение в химическом анализе. Например, содержание карбоната в образце можно установить его титрованием сильной кислотой, скажем HCl . Методика титрования была кратко описана в гл. 3 (см. разд. 3.11, ч. 1). Как мы уже знаем, для установления конечной точки титрования, или точки эквивалентности (в которой система содержит стехиометрически эквивалентные количества кислоты и основания), могут использоваться кислотно-основные индикаторы. Но какой из множества индикаторов, изменяющих окраску при различных pH , лучше всего подходит для каждого конкретного титрования? На этот вопрос можно ответить, рассматривая график изменения pH в процессе титрования. График зависимости pH от объема добавляемого титранта называется **кривой титрования**.

ТИТРОВАНИЕ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием имеет общий вид, изображенный на рис. 16.3. Эта кривая отражает изменение pH , происходящее при постепенном добавлении 0,100 М раствора NaOH к 50,0 мл 0,100 М раствора HCl . Соответствующие pH на различных стадиях титрования можно установить путем расчета. Вначале pH имеет низкие значения: pH 0,100 М раствора HCl равен 1,00. При

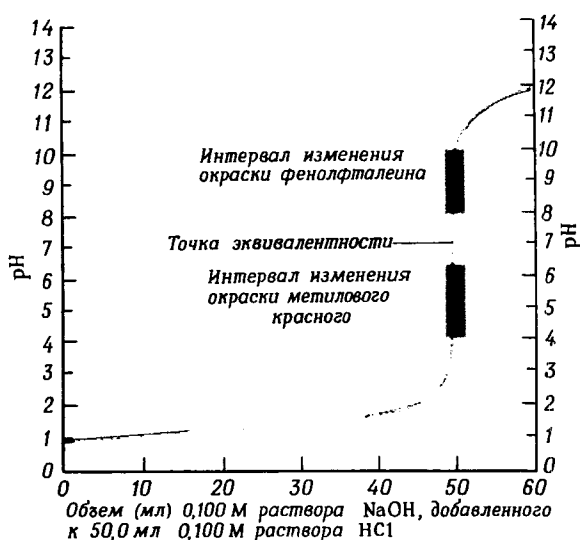


Рис. 16.3. Кривая титрования раствора сильной кислоты раствором сильного основания (титрование HCl раствором NaOH).

добавлении NaOH pH раствора сначала медленно повышается, а затем вблизи точки эквивалентности резко возрастает. Значение pH в точке эквивалентности любого кислотно-основного титрования совпадает с pH образующегося раствора соли. В рассматриваемом примере происходит образование NaCl, который не гидролизует (см. разд. 15.8); поэтому точка эквивалентности находится при pH = 7. Поскольку вблизи точки эквивалентности происходит очень сильное изменение pH, индикатор для этого титрования не обязательно должен изменять свою окраску точно при pH = 7,0. Для большинства титрований сильной кислоты сильным основанием в качестве индикатора используют фенолфталеин, потому что его изменение окраски очень легко заметить. Из табл. 15.1 следует, что этот индикатор изменяет окраску в диапазоне pH от 8,3 до 10. Таким образом, чтобы вызвать заметное изменение окраски фенолфталеина, необходим некоторый избыток NaOH. Но изменение окраски вызывается столь незначительным избытком основания, что вносимая при этом ошибка ничтожно мала. Для рассматриваемого титрования можно также использовать индикатор метиловый красный, изменяющий окраску в слабо кислом диапазоне pH. Диапазоны pH, соответствующие изменению окраски этих двух индикаторов, показаны на рис. 16.3.

Титрование раствора сильного основания раствором сильной кислоты дает точно такую же кривую зависимости pH от количества добавляемой кислоты. Однако в этом случае pH в начале титрования имеет высокие значения, а к концу титрования, наоборот, низкие.

УПРАЖНЕНИЕ 16.7

Вычислите pH титруемого раствора (50,0 мл 0,100 М HCl) при добавлении к нему 49,9 мл 0,100 М раствора NaOH.

Решение. Число молей OH^- , содержащееся в 49,9 мл 0,100 М раствора NaOH, равно

$$0,0499 \text{ л раствора} \frac{0,100 \text{ моля } \text{OH}^-}{1 \text{ л раствора}} = \\ = 4,99 \cdot 10^{-4} \text{ моля } \text{OH}^-$$

Таким образом, в 0,0999 л раствора остается

$$(5,00 \cdot 10^{-3}) - (4,99 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моля } \text{H}^+ (\text{водн.})$$

Следовательно, концентрация H^+ (водн.) составляет

$$\frac{1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моля}}{0,0999 \text{ л}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М,}$$

что соответствует pH = 4,0.

ТИТРОВАНИЕ С УЧАСТИЕМ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ

Титрование слабой кислоты сильным основанием дает кривую изменения pH, которая подобна кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. На рис. 16.4 изображена кривая изменения pH при добавлении 0,100 М раствора NaOH к 50,0 мл 0,100 М раствора уксусной кислоты. Однако между этой кривой и кривой титрования сильной кислоты сильным основанием имеются три существенных отличия. 1) Слабая кислота должна иметь более высокий начальный pH. Значение pH 0,100 М раствора $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ равно 2,89 (см. разд. 15,5, где для такого раствора вычислено $[\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$). 2) В начальной стадии титрования кривая pH поднимается более круто, а вблизи точки эквивалентности, наоборот, более плавно, чем при титровании сильной кислоты. Чем слабее кислота, тем менее заметно изменение pH вблизи точки эквивалентности (рис. 16.5). 3) Значение pH в точке эквивалентности не равно 7. В рассматриваемом примере раствор в точке эквивалентности содержит 0,050 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

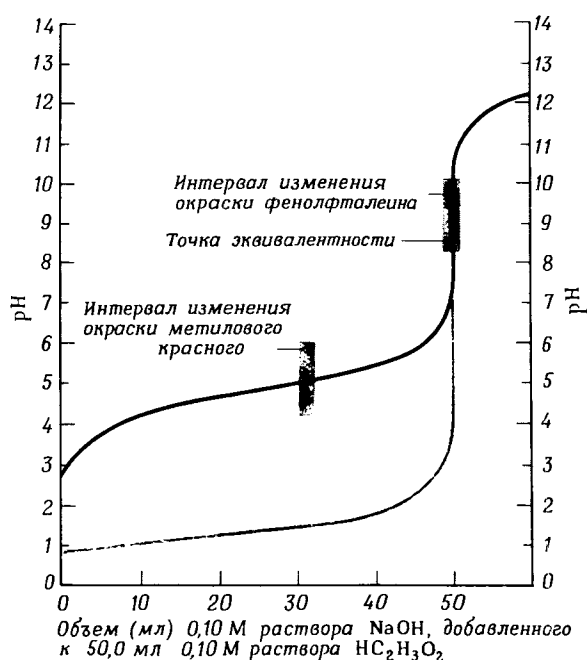


Рис. 16.4. Кривые титрования раствора слабой кислоты раствором сильного основания. Черная кривая показывает изменение pH при постепенном добавлении 0,10 М раствора NaOH к 0,10 М раствору уксусной кислоты. Коричневая кривая показывает изменение pH при титровании 0,10 М раствора HCl раствором NaOH.

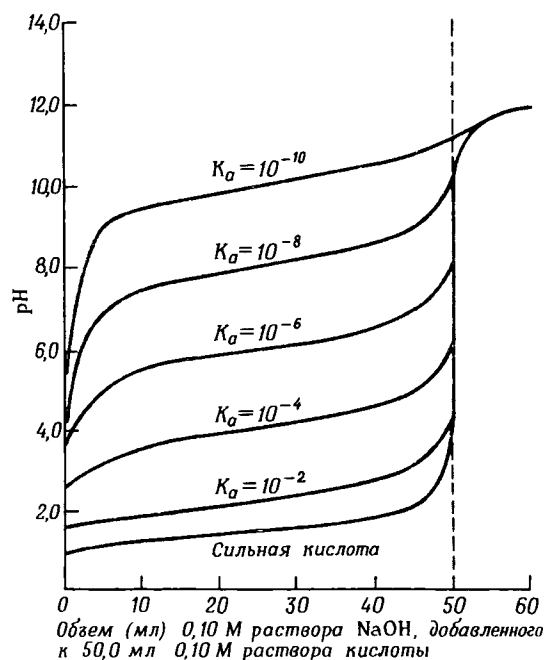


Рис. 16.5. Влияние силы кислоты на вид кривой титрования. Каждая кривая соответствует титрованию 50,0 мл 0,10 М раствора кислоты 0,10 М раствором NaOH.

(напомним, что полный объем раствора при добавлении раствора NaOH к раствору $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ удваивается). Значение pH этого раствора равно 8,71. (В этом месте рассуждений полезно вспомнить, как вычисляется pH раствора $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; пример подобных расчетов содержится в упражнении 15.12, разд. 15.6.)

УПРАЖНЕНИЕ 16.8

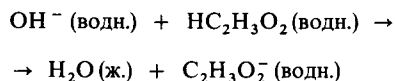
Вычислите pH при титровании уксусной кислоты гидроксидом натрия после прибавления к 50,0 мл 0,100 М раствора уксусной кислоты 30,0 мл 0,100 М раствора NaOH.

Решение. Полное число молей $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ в исходном растворе равно

$$\frac{0,100 \text{ моля } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ л раствора}} \cdot 0,0500 \text{ л раствора} =$$

$$= 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моля } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

Точно так же можно вычислить, что в 30,0 мл 0,100 М раствора NaOH содержится $3,00 \cdot 10^{-3}$ моля OH^- . При титровании это количество OH^- реагирует с уксусной кислотой, образуя $3,00 \cdot 10^{-3}$ моля $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, после чего в 80 мл раствора остается $2,00 \cdot 10^{-3}$ моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$:



Молярные концентрации уксусной кислоты и ацетат-иона в полученном растворе таковы:

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ моля } \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{0,0800 \text{ л}} =$$

$$= 0,0250 \text{ М}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{3,00 \cdot 10^{-3} \text{ моля } \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}{0,0800 \text{ л}} =$$

$$= 0,0375 \text{ М}$$

Согласно приложению Д, значение $\text{p}K_a$ уксусной кислоты равно: $\text{p}K_a = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$. Подставляя найденные величины в уравнение (16.12), находим

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,0375}{0,0250} = 4,91$$

Точно таким же образом можно вычислить значения pH в остальных точках кривой титрования, показанной на рис. 16.4. При этом в средней точке титрования, когда $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$, pH титруемого раствора становится равным $\text{p}K_a$ кислоты, в данном случае 4,74.

То обстоятельство, что при титровании слабой кислоты pH в точке эквивалентности значительно выше, чем при титровании сильной кислоты, имеет очень важное значение. Ранее мы установили, что при титровании 0,10 М раствора HCl 0,10 М раствором NaOH в качестве индикатора можно использовать как фенолфталеин, так и метиловый красный. Хотя pH изменения окраски каждого из этих индикаторов не точно соответствует точке эквивалентности, при использовании любого из них не возникает серьезной ошибки (см. рис. 16.3). При титровании уксусной кислоты гидроксидом натрия идеальным индикатором является фенолфталеин, потому что его изменение окраски приходится как раз на значение pH в точке эквивалентности. Однако метиловый красный в данном случае совсем не подходит в качестве индикатора. Значение pH в центре диапазона, соответствующего изменению его окраски, равно 5,2. При таком pH рассматриваемое титрование находится еще очень далеко от точки эквивалентности, как это видно из рис. 16.4.

При титровании кислоты более слабой, чем уксусная, кривая титрования выглядит так, как это показано на рис. 16.4. Однако в данном случае pH в начале реакции, а также pH в точке эквивалентности оказывается выше. Это означает, что изменение pH в точке эквивалентности будет не таким резким, и поэтому конечную точку титрования установить труднее (см. рис. 16.5). При титровании очень слабых кислот, для которых K_a не превышает приблизительно $1 \cdot 10^{-8}$, кислотно-основное титрование с помощью индикаторов не дает надежных количественных результатов.

Титрование слабого основания, например 0,10 М раствора NH_3 , сильной кислотой, например 0,10 М раствором HCl, приводит к кривой титрования, изображенной на рис. 16.6. В данном конкретном примере точка эквивалентности приходится на

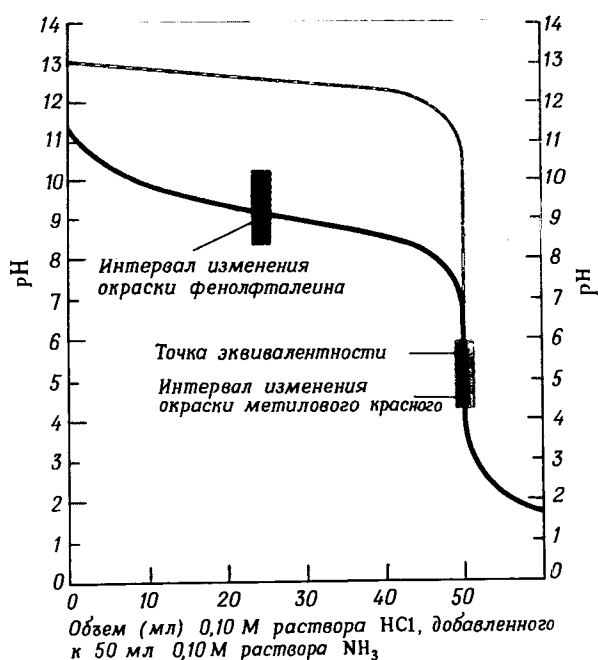
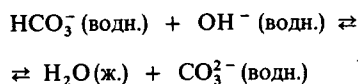
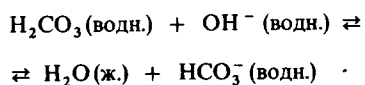


Рис. 16.6. Кривые титрования раствора слабого основания раствором сильной кислоты. Черная линия представляет собой график изменения pH при титровании 0,10 М раствора аммиака 0,10 М раствором HCl; коричневой линией показана часть графика изменения pH при титровании 0,10 М раствора NaOH раствором кислоты.

pH = 5,3. В этом случае идеальным индикатором может быть метиловый красный, однако фенолфталеин был бы здесь совершенно неуместен.

При нейтрализации слабых многоосновных кислот сильным основанием реакция с ионами OH^- протекает в несколько стадий. Важным примером, с которым мы еще встретимся в следующей главе, является нейтрализация угольной кислоты H_2CO_3 , которая протекает в две стадии:



На рис. 16.7 показаны изменения относительных количеств H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} в зависимости от pH раствора. По мере добавления ионов OH^- к раствору H_2CO_3 (и, следовательно, возрастания pH) происходит уменьшение $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, в то время как $[\text{HCO}_3^-]$ возрастает. При pH = 8,5 H_2CO_3 практически полностью

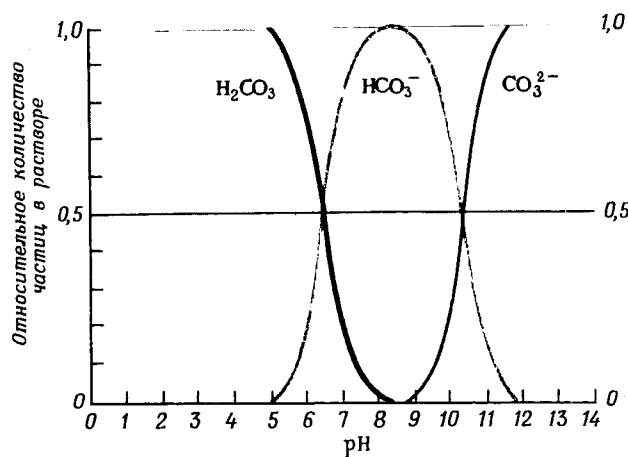


Рис. 16.7. Относительное содержание различных частиц, образующихся при растворении CO_2 в воде, в зависимости от pH раствора.

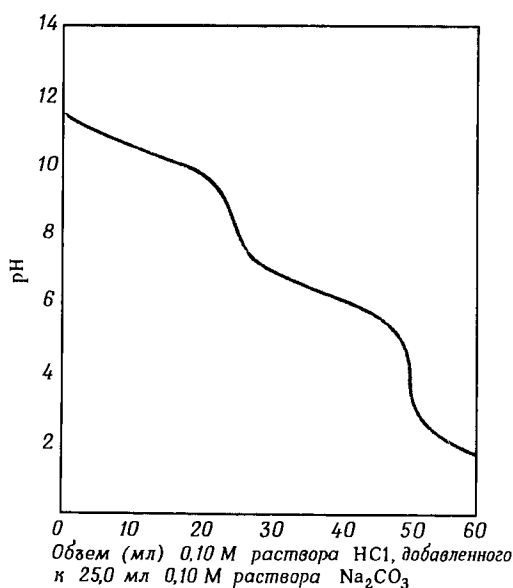


Рис. 16.8. Кривая титрования 25,0 мл 0,10 М раствора Na₂CO₃ 0,10 М раствором HCl.

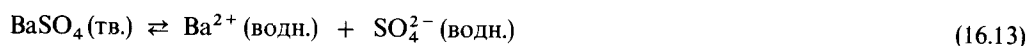
превращается в HCO₃⁻. Как видно из рис. 16.7, на этой стадии [H₂CO₃] = 0 и [CO₃²⁻] = 0; концентрации указанных веществ настолько малы, что их даже нельзя отложить на графике. При дальнейшем повышении pH (больше 8,5) происходит уменьшение [HCO₃⁻] с одновременным возрастанием [CO₃²⁻]. Таким образом, вторая реакция начинается лишь после того, как первая реакция доходит практически до конца.

В тех случаях, когда стадии нейтрализации многоосновной кислоты или многоосновного основания достаточно четко отделены друг от друга, вещество имеет кривую титрования с несколькими точками эквивалентности. На рис. 16.8 показана кривая титрования CO₃²⁻. Этот ион нейтрализуется в две стадии, каждой из которых соответствует на кривой титрования своя точка эквивалентности.

16.4. Равновесия при растворении

До сих пор мы занимались кислотно-основными равновесиями. При этом рассматривались гомогенные равновесия, другими словами, случаи, когда все участвующие в равновесии частицы находятся в одинаковой фазе. В данном разделе рассмотрены равновесия, возникающие в другом важном классе реакций в растворах при растворении или осаждении мало растворимых солей. Такие реакции являются гетерогенными.

Для того чтобы между твердым веществом и его раствором установилось равновесие, раствор должен быть насыщенным и находиться в соприкосновении с нерастворившейся частью твердого вещества. В качестве примера рассмотрим насыщенный раствор BaSO₄, который находится в контакте с твердым BaSO₄. Химическое уравнение этого равновесия имеет вид



Рассматриваемое твердое вещество представляет собой ионное соединение (как и другие твердые вещества, которые мы будем обсуждать в данном разделе). Такие соединения почти всегда являются сильными электролитами; в растворенном виде они присутствуют в растворе в виде ионов. Из разд. 14.3 нам известно, что в гетерогенных реакциях концентрация твердого вещества остается постоянной, что позволяет включить ее в константу равновесия. Таким образом, выражение для константы равновесия

при растворении BaSO_4 следует записать так:

$$K = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Если концентрации выражаются в молярностях, такая константа равновесия называется **произведением растворимости** и обозначается ПР или $K_{\text{пр}}$:

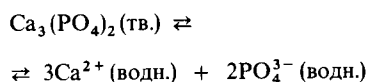
$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (16.14)$$

Правила записи выражений для произведения растворимости ничем не отличаются от правил записи любых выражений для константы равновесия. *Произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, участвующих в равновесии, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.*

УПРАЖНЕНИЕ 16.9

Напишите выражение для произведения растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Решение. Сначала напомним уравнение для равновесия растворения:



Следуя сформулированному выше правилу, концентрацию Ca^{2+} следует возвести в куб, а концентрацию PO_4^{3-} – в квадрат. Это приводит к следующему выражению для произведения растворимости:

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Не следует смешивать понятия растворимость и произведение растворимости. Под растворимостью понимают количество вещества, которое может раствориться в заданном количестве воды. Ее часто выражают в граммах растворенного вещества на 100 г воды или как соответствующую молярную концентрацию. Растворимость вещества может меняться при добавлении в раствор какого-либо другого вещества. Например, добавление Na_2SO_4 уменьшает растворимость BaSO_4 , так как ионы SO_4^{2-} , поставляемые Na_2SO_4 , смещают влево равновесие растворения BaSO_4 [уравнение (16.13)]. Такое поведение является еще одним примером влияния общих ионов. Однако присутствие Na_2SO_4 не влияет на произведение растворимости* BaSO_4 . Произведение растворимости обладает всеми свойствами обычной константы равновесия, и его значение при заданной температуре не зависит от того, присутствуют ли в растворе другие вещества. Тем не менее ПР и растворимость вещества – связанные между собой характеристики, одну из которых можно вычислить через другую.

УПРАЖНЕНИЕ 16.10

Твердый сульфат бария перемешивают с чистой водой при 25°C в течение нескольких дней. Каждый день образец анализируют на концентрацию бария. Через несколько дней значение

$[\text{Ba}^{2+}]$ становится постоянным, что указывает на достижение равновесия. При этом концентрация Ba^{2+} равна $1,04 \cdot 10^{-5}$ М. Найдите произведение растворимости ПР BaSO_4 .

* Строго говоря, сказанное относится только к разбавленным растворам. Как будет показано в следующей главе, значения констант равновесий несколько изменяются при повышении суммарной концентрации ионных веществ в воде. Однако этими эффектами мы можем пренебречь и принимать их во внимание лишь в очень точных исследованиях.

Решение. Данные анализа позволяют установить не только $[\text{Ba}^{2+}]$, но и $[\text{SO}_4^{2-}]$. Поскольку все ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе образуются из BaSO_4 , на каждый ион Ba^{2+} должен приходиться один ион SO_4^{2-} . Следовательно, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Это позволяет

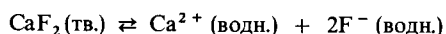
написать

$$\begin{aligned}\text{ПР} &= [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = \\ &= (1,04 \cdot 10^{-5})(1,04 \cdot 10^{-5}) = \\ &= 1,08 \cdot 10^{-10}\end{aligned}$$

УПРАЖНЕНИЕ 16.11

$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$. Какова растворимость CaF_2 в воде, выраженная в граммах на литр?

Решение. Равновесие растворения описывается уравнением



Из каждого моля растворившегося CaF_2 в растворе появляются 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моля ионов F^{-} . Поэтому, обозначая растворимость фторида кальция, выраженную в молях на литр, через x , молярные концентрации Ca^{2+} и F^{-} в растворе можно записать следующим образом: $[\text{Ca}^{2+}] = x$ и $[\text{F}^{-}] = 2x$.

Выражение для произведения растворимости в данном случае имеет вид

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$$

Подставляя в него $[\text{Ca}^{2+}] = x$ и $[\text{F}^{-}] = 2x$, находим

$$x \cdot 2x^2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$$

$$4x^3 = 3,9 \cdot 10^{-11}$$

$$x = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Следовательно, молярная растворимость CaF_2 равна $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Масса CaF_2 , которая растворяется в одном литре раствора, равна

$$\begin{array}{rcl} 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моля } \text{CaF}_2 & 78,1 \text{ г } \text{CaF}_2 & \\ \hline 1 \text{ л раствора} & 1 \text{ моль } \text{CaF}_2 & \\ \hline & = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г } \text{CaF}_2/\text{л раствора} & \end{array}$$

В приложении Д указаны значения ПР многих солей при 25°C . Эти константы равновесия позволяют вычислять растворимости при различных условиях. Если в воде растворено всего одно вещество, относительные концентрации ионов определяются формулой растворенного вещества. При растворении CaF_2 концентрация иона F^{-} должна быть вдвое выше концентрации иона Ca^{2+} , поскольку уравнение растворения имеет вид



Однако относительные концентрации ионов Ca^{2+} и F^{-} можно изменить добавлением растворимой соли, содержащей один из этих ионов, например $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или NaF . Любое из таких веществ понижает растворимость CaF_2 . При добавлении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ равновесная концентрация Ca^{2+} определяется суммой концентраций Ca^{2+} из этих двух источников.

УПРАЖНЕНИЕ 16.12

Определите молярную растворимость CaF_2 в растворе, содержащем $0,010 \text{ М NaF}$.

Решение. Как и в упражнении 16.11, имеем $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$

Значение ПР не изменяется из-за того, что исходный раствор содержит $0,010 \text{ М NaF}$.

В упражнении 16.11 относительные концентрации ионов Ca^{2+} и F^{-} определялись только растворимостью CaF_2 . В данном упражнении следует принять во внимание то обстоятельство, что существует еще один источник ионов F^{-} . Молярную растворимость CaF_2 снова обозначим через x . Тогда концентрация Ca^{2+} равна x , а концентрация F^{-} , определяемая только CaF_2 ,

равна $2x$. Но следует учесть еще концентрацию фторид-ионов ($0,010$ моль/л), обусловленную растворенным NaF , которую нужно прибавить к $2x$. Таким образом,

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= x & [\text{F}^-] &= 0,010 + 2x \\ \text{ПР} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = x(0,010 + 2x)^2 = \\ &= 3,9 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

В данном случае трудно вычислить точное значение x , но задачу можно значительно упростить. Даже не принимая во внимание влияние общего иона, т.е. $0,010$ М F^- , следует отметить, что растворимость CaF_2 в воде не очень велика, что подтверждает малое значение x , полученное в упражнении 16.11. Согласно принципу Ле Шателье, в присутствии $0,010$ М NaF раствори-

мость CaF_2 должна стать еще меньше. Поэтому можно вполне обоснованно предположить, что концентрация иона F^- , образующегося из NaF , должна намного превышать небольшой ($0,010$ моль/л), дополнительный вклад, обусловленный растворимостью CaF_2 . Это позволяет пренебречь величиной $2x$ по сравнению с $0,010$. С учетом сказанного мы получаем упрощенное уравнение

$$3,9 \cdot 10^{-11} = x(0,010)^2,$$

$$\text{откуда } x = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ М} = [\text{Ca}^{2+}]$$

Полученное значение x определяет растворимость CaF_2 в растворе $0,010$ М по NaF . Отметим, что это значение намного меньше растворимости CaF_2 в чистой воде, которая равна $2,1 \cdot 10^{-4}$ М.

16.5. Критерии осаждения или растворения

К равновесию можно приблизиться, начиная с веществ, указанных в любой части химического уравнения. Равновесие между BaSO_4 (тв.), Ba^{2+} (водн.) и SO_4^{2-} (водн.), описываемое уравнением (16.13), можно получить исходя из твердого BaSO_4 . Но к нему также можно прийти исходя из растворимых солей, содержащих ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , скажем BaCl_2 и Na_2SO_4 . При смешении растворов этих двух солей осадок BaSO_4 образуется в том случае, если произведение ионных концентраций (ионное произведение) $Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ окажется больше*, чем $\text{ПР}(\text{BaSO}_4)$.

Между ионным произведением Q и истинным ПР возможны следующие соотношения:

- если $Q > \text{ПР}$, осаждение продолжается до тех пор, пока Q не станет равным ПР ;
- если $Q = \text{ПР}$, положение равновесия достигнуто (насыщенный раствор);
- если $Q < \text{ПР}$, твердые вещества растворяются до тех пор, пока Q не станет равным ПР .

УПРАЖНЕНИЕ 16.13

Будет ли образовываться осадок при смешении $0,100$ л раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М и $0,400$ л раствора Na_2SO_4 с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3}$ М?

Решение. Возможными продуктами реакции являются PbSO_4 и NaNO_3 . Соли натрия относятся к хорошо растворимым соединениям, однако PbSO_4 имеет $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ (см. приложение Д). Чтобы определить, будет ли происходить осаждение PbSO_4 , следует вычислить $Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ и сопоставить полученный результат с ПР .

При смешении двух растворов полный объем становится равным $0,100$ л + $0,400$ л =

$= 0,500$ л. Число молей Pb^{2+} , содержащихся в $0,100$ л раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М, равно

$$0,100 \text{ л} (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моля}$$

Концентрация Pb^{2+} в $0,500$ л смеси растворов должна быть равна

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моля}}{0,500 \text{ л}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Число молей SO_4^{2-} в $0,400$ л исходного раствора Na_2SO_4 равно

$$0,400 \text{ л} (5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моля}$$

* Об использовании кажущейся константы равновесия для определения направления реакции говорится в разд. 14.4. В данном случае вместо кажущейся константы равновесия речь идет о конкретном ее варианте – кажущемся произведении растворимости (ионном произведении).

Следовательно, $[\text{SO}_4^{2-}]$ в 0,500 л смеси растворов должна быть равна

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моля}}{0,500 \text{ л}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Теперь вычислим кажущееся произведение рас-

творимости

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (6,0 \cdot 10^{-4})(4,0 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

Поскольку $Q > \text{ПР}$, в смеси растворов должно происходить осаждение PbSO_4 .

УПРАЖНЕНИЕ 16.14

Какое значение должна превысить концентрация иона OH^- в 0,010 М растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, чтобы из него осаждался $\text{Ni}(\text{OH})_2$? (Допустим, что добавляемые ионы OH^- не изменяют концентрацию Ni^{2+} .)

Решение. Из приложения Д находим $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-14}$ для $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Если концентрация OH^- превысит их концентрацию, соответствующую насыщенному раствору $\text{Ni}(\text{OH})_2$, то часть этого вещества выпадет из раствора. Для насыщенного раствора $\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеем

$$\text{ПР} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

Таким образом, если $Q = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > 1,6 \cdot 10^{-14}$, то из раствора должен осаждаться $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Обозначив $[\text{OH}^-] = x$ и положив $[\text{Ni}^{2+}] = 0,010 \text{ М}$, получим

$$(0,010)x^2 > 1,6 \cdot 10^{-14}$$

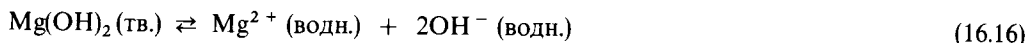
$$x^2 > \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{0,010} = 1,6 \cdot 10^{-12}$$

$$x > \sqrt{1,6 \cdot 10^{-12}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Следовательно, при концентрации OH^- выше $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ происходит образование осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Такой концентрации OH^- соответствует $\text{pH} = 8,11$ ($\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,89 = 8,11$.)

РАСТВОРИМОСТЬ И pH

Растворимость любой соли, анион которой обладает основными свойствами, в какой-то степени зависит от pH раствора. Например, для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равновесие растворения описывается уравнением



Для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-11}$. Допустим, что твердый $\text{Mg}(\text{OH})_2$ находится в равновесии с буферным раствором, pH которого равен 9,0. Тогда для этого раствора $\text{pOH} = 5,0$, т.е. $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5}$. Подставив это значение $[\text{OH}^-]$ в выражение для произведения растворимости, получим

$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}](1,0 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,18 \text{ М}$$

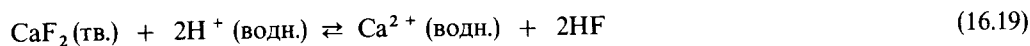
Результат расчета показывает, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ обладает довольно большой растворимостью в буферной, слегка основной среде. Если бы раствор был более кислым, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ была бы еще выше, поскольку с повышением кислотности раствора концентрация ионов OH^- в нем уменьшается. Для того чтобы равновесие при этом не сдвигалось, должна увеличиться концентрация ионов Mg^{2+} в растворе.

Значительное изменение кислотности или основности раствора оказывает влияние на растворимость почти всех солей. Однако это влияние заметно только в тех случаях, когда один или оба иона, из которых состоит соль, обладают достаточно сильными кислотными или основными свойствами. Как мы только что убедились, гидроксиды металлов являются наглядным примером соединений, в состав которых входит сильное основание, гидроксид-ион. В качестве другого примера рассмотрим CaF_2 , куда

входит фторид-ион, являющийся слабым основанием, которое сопряжено слабой кислотой HF. CaF_2 сильнее растворим в кислых растворах, чем в нейтральных или основных, вследствие реакции между ионами F^- и H^+ с образованием HF. Процесс растворения в данном случае можно описать двумя последовательными реакциями:



Полное уравнение всего процесса выглядит так:



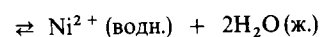
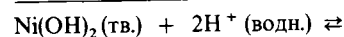
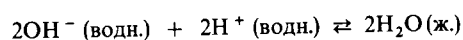
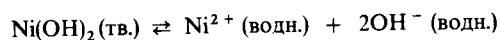
Качественно этот процесс можно описать на основании принципа Ле Шателье. Равновесие растворения смещается вправо, так как концентрация свободных ионов F^- уменьшается в результате их реакции с ионами H^+ . Уменьшение $[\text{F}^-]$ приводит к уменьшению Q , в результате чего устанавливается соотношение $Q < \text{ПР}$. Это приводит к дальнейшему растворению CaF_2 .

Рассмотренные примеры иллюстрируют следующее общее правило: *Растворимость слабо растворимых солей, содержащих основные анионы, повышается с возрастанием $[\text{H}^+]$ (уменьшением pH раствора).* Растворимость солей, анионы которых не гидролизуются (анионы сильных кислот), мало зависит от pH раствора.

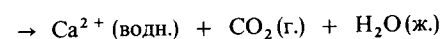
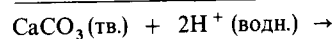
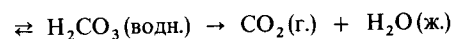
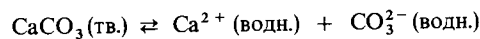
УПРАЖНЕНИЕ 16.15

Какое из следующих веществ должно обладать большей растворимостью в кислом, чем в основном растворе: а) $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.})$; б) $\text{CaCO}_3(\text{тв.})$; в) $\text{BaSO}_4(\text{тв.})$ или г) $\text{AgCl}(\text{тв.})$?

Решение. а) $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв.})$ в кислом растворе должен обладать большей растворимостью вследствие реакции между ионами H^+ и OH^- с образованием воды:



б) Точно так же $\text{CaCO}_3(\text{тв.})$ реагирует с кислотой, выделяя газообразный CO_2 :



в) На растворимость BaSO_4 мало влияют изменения pH раствора, поскольку анион SO_4^{2-} представляет собой довольно слабое основание и вследствие этого слабо реагирует с протоном. Тем не менее растворимость BaSO_4 несколько повышается в очень кислых растворах.

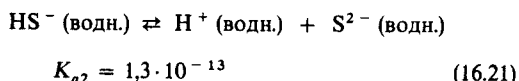
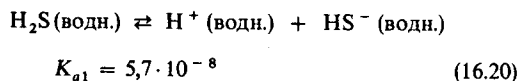
г) Растворимость AgCl не зависит от pH раствора, поскольку Cl^- является анионом сильной кислоты.

Различия в растворимости ионов позволяют проводить их разделение. Один из широко распространенных способов разделения ионов металлов основан на различной растворимости их сульфидов. Металлы, образующие нерастворимые соли, не осаждаются из раствора до тех пор, пока $[\text{S}^{2-}]$ не достигнет такого высокого значения, при котором выполняется условие $Q > \text{ПР}$. Концентрацию сульфид-иона можно менять, варьируя pH раствора. Например, мож-

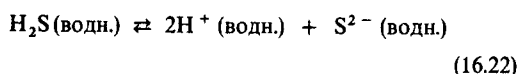
но осадить CuS , пропуская газообразный H_2S через достаточно кислый раствор, содержащий смесь ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} . Сульфид меди CuS обладает меньшей растворимостью ($\text{ПР} = 6,3 \cdot 10^{-36}$), чем сульфид цинка ZnS ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-21}$). Это позволяет подобрать такую $[\text{S}^{2-}]$, при которой из раствора осаждается CuS , хотя Q для ZnS при этом не превышает соответствующего ПР.

Пропускание H_2S через водный раствор при

25°C и 1 атм приводит к образованию насыщенного раствора H_2S приблизительно 0,1 М концентрации по H_2S . H_2S является слабой двухосновной кислотой, которая диссоциирует по уравнениям:



Из этих уравнений можно получить суммарное уравнение диссоциации H_2S с образованием S^{2-} :



Выражение для константы равновесия этого процесса диссоциации связано с константами первичной и вторичной диссоциации следующим образом:

$$K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = K_{a1} \cdot K_{a2} = 7,4 \cdot 10^{-21} \quad (16.23)$$

Подставляя в это выражение величину растворимости H_2S , равную 0,1 М, получим

$$\frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{0,1} = 7,4 \cdot 10^{-21}$$

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = 0,1(7,4 \cdot 10^{-21}) = 7 \cdot 10^{-22} \quad (16.24)$$

Уравнение (16.24) позволяет определять концентрацию иона S^{2-} в насыщенных растворах H_2S при различных рН.

Теперь рассмотрим, как вычисляют рН, при котором из раствора 0,10 М по ZnS , 0,10 М по

CuS и насыщенного по H_2S происходит осаждение CuS , но не осаждается ZnS . Максимальную концентрацию S^{2-} в растворе перед осаждением ZnS можно вычислить из произведения растворимости этого вещества:

$$[Zn^{2+}] [S^{2-}] = ПР = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{[Zn^{2+}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-21}}{0,10} = 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ М}$$

Теперь при помощи уравнения (16.24) можно вычислить концентрацию водородных ионов необходимую, чтобы $[S^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ М}$.

$$[H^+]^2 [S^{2-}] = 7 \cdot 10^{-22}$$

$$[H^+]^2 = \frac{7 \cdot 10^{-22}}{[S^{2-}]} = \frac{7 \cdot 10^{-22}}{1,1 \cdot 10^{-20}} = 6 \cdot 10^{-2}$$

$$[H^+] = \sqrt{6 \cdot 10^{-2}} = 0,24 \text{ М}$$

$$pH = -\lg(2,4 \cdot 10^{-1}) = 0,6$$

Таким образом, для осаждения ZnS раствор должен иметь рН 0,6 или ниже. Однако при рН = 0,6, когда $[S^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-20}$, ионное произведение для 0,10 М раствора Cu^{2+} должно быть равно

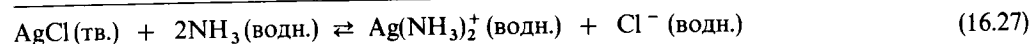
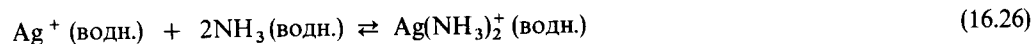
$$Q = [Cu^{2+}] [S^{2-}] = 0,10(1,1 \cdot 10^{-20}) = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Поскольку для CuS $Q > ПР$ (т.е. $6,3 \cdot 10^{-36}$) при этих условиях должно происходить осаждение CuS . В самом деле, чтобы предотвратить осаждение CuS из данного раствора, $[S^{2-}]$ не должна превышать $6,3 \cdot 10^{-35} \text{ М}$. Даже при очень большой кислотности раствора $[S^{2-}]$ должна иметь достаточно высокое значение, чтобы происходило осаждение CuS . Таким образом, эффективное отделение ионов Cu^{2+} (в виде CuS) от Zn^{2+} возможно в довольно широком диапазоне концентраций сульфид-иона.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ

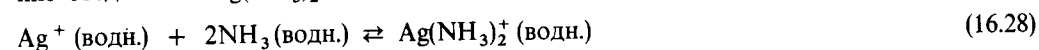
Характерным свойством ионов металлов является их способность вести себя как льюисовы кислоты, или акцепторы электронных пар, по отношению к молекулам воды, которые выступают в роли льюисовых оснований, или доноров электронных пар (см. разд. 15.10). С ионами металлов кроме воды могут взаимодействовать и другие льюисовы основания, особенно ионы переходных металлов. Такие взаимодействия весьма существенным образом сказываются на растворимости солей металлов. Например, соль $AgCl$, для которой $ПР = 1,82 \cdot 10^{-10}$, растворяется в водном растворе аммиака благодаря взаимодействию между ионом Ag^+ и льюисовым основанием NH_3 . Этот процесс можно рассматривать как совокупность двух последовательных реакций: равновесия растворения $AgCl$ и взаимодействия льюисовой кислоты Ag^+

с льюисовым основанием NH_3 :



Наличие NH_3 в растворе сдвигает вправо первую реакцию, равновесие растворения AgCl , по мере удаления из раствора ионов $\text{Ag}^+(\text{водн.})$ в результате образования $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Для того чтобы такое льюисово основание, как NH_3 , могло повысить растворимость соли металла, оно должно взаимодействовать с ионом металла сильнее, чем молекулы воды. Другими словами, молекулы NH_3 должны вытеснять сольватированные молекулы H_2O (см. разд. 12.2 и 15.10), в результате чего происходит образование соединения $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:



Соединение, состоящее из иона металла и связанного с ним льюисова основания, наподобие $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, называется **комплексным ионом**. Устойчивость комплексного иона в водном растворе можно оценить по величине константы равновесия образования этого комплексного иона из гидратированного иона металла. Например, константа равновесия образования $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ по уравнению (16.28) равна $1,7 \cdot 10^7$:

$$K_{\text{обр}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7 \quad (16.29)$$

Такие константы равновесия называются **константами комплексообразования** $K_{\text{обр}}$. В табл. 16.1 приведены значения констант комплексообразования для нескольких комплексных ионов.

Как правило, соли металлов растворяются в присутствии такого льюисова основания, которое, подобно NH_3 , образует с ионом металла устойчивый комплекс. Однако мы не будем рассматривать такие равновесия в количественном аспекте. Способность ионов металлов образовывать комплексы является чрезвычайно важной особенностью их химии. В гл. 23 свойства комплексных ионов обсуждаются гораздо более подробно.

ТАБЛИЦА 16.1. Константы образования комплексных ионов некоторых металлов в воде при 25°C

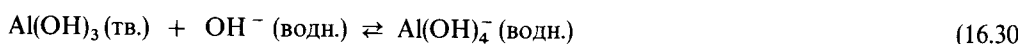
Комплексный ион	$K_{\text{обр}}$	Уравнение равновесия
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,7 \cdot 10^7$	$\text{Ag}^+(\text{водн.}) + 2\text{NH}_3(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{водн.})$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \cdot 10^{21}$	$\text{Ag}^+(\text{водн.}) + 2\text{CN}^-(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{водн.})$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$\text{Ag}^+(\text{водн.}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{водн.})$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5 \cdot 10^{12}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) + 4\text{NH}_3(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{водн.})$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1 \cdot 10^{25}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) + 4\text{CN}^-(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(\text{водн.})$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$5,5 \cdot 10^8$	$\text{Ni}^{2+}(\text{водн.}) + 6\text{NH}_3(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{водн.})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{35}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{водн.}) + 6\text{CN}^-(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{водн.})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{42}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{водн.}) + 6\text{CN}^-(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{водн.})$

В данной главе и в других главах мы будем сталкиваться с проявлениями химии комплексных ионов в таких областях, как биохимия, металлургия и фотографии.

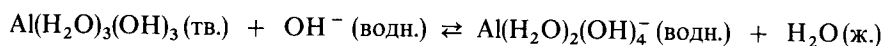
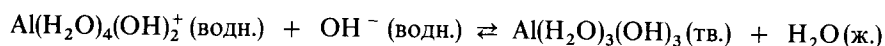
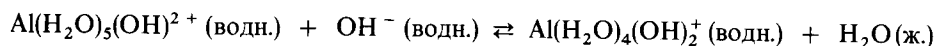
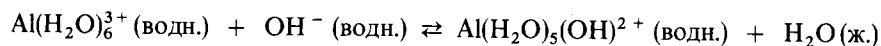
АМФОТЕРНОСТЬ

Многие гидроксиды и оксиды металлов, слабо растворимые в нейтральном водном растворе, становятся растворимыми как в сильно кислой, так и в сильно основной среде. Такие вещества называют **амфотерными**. В качестве примеров укажем гидроксиды и оксиды Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и Sn^{2+} .

Растворимость этих веществ в кислых растворах можно объяснить исходя из того что уже обсуждалось выше в данном разделе. Мы убедились, что кислоты способствуют растворению соединений с основными анионами. Особенность амфотерных оксидов и гидроксидов заключается в том, что они растворяются в сильно основных растворах. Это их свойство обусловлено образованием комплексных анионов, содержащих несколько (обычно четыре) гидроксидных групп, связанных с ионом металла



Объяснение амфотерности часто основывается на рассмотрении молекул воды окружающих ион металла и связанных с ним льюисовыми кислотно-основными взаимодействиями (см. разд. 15.10). Например, ион $\text{Al}^{3+}(\text{водн.})$ правильнее записывать в виде $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}(\text{водн.})$; это означает, что с ионом Al^{3+} в водном растворе связан шесть молекул воды. Как указано в разд. 15.10, такой гидратированный ион является слабой кислотой. При добавлении сильного основания комплексный ион $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ последовательно теряет протоны и в конце концов образует нейтральный растворимый в воде комплекс $\text{Al(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})_3$. Это вещество растворяется с отщеплением еще одного протона, в результате чего в растворе образуется комплексный анион $\text{Al(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_4^-$. Протекающие в указанном процессе реакции описываются следующими уравнениями:



Возможно и дальнейшее удаление протонов, однако каждая последующая реакция протекает труднее, чем предыдущая. По мере возрастания отрицательного заряда аниона удаление от него положительного протона затрудняется. При добавлении кислоты эти реакции протекают в обратном направлении. Последовательное присоединение протонов приводит к превращению групп OH^- в нейтральные молекулы H_2O , и в конце концов снова образуется ион $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$. Приведенные выше уравнения реакций принято записывать в сокращенном виде, исключая из них связанные молекулы воды. Так, обычно записывают Al^{3+} вместо $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, Al(OH)_3 вместо $\text{Al(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})_3$, Al(OH)_4^- вместо $\text{Al(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_4^-$ и т.д.

Степень взаимодействия нерастворимого гидроксида металла с кислотой или основанием определяется природой конкретного иона металла. Гидроксиды многих металлов, например Ca(OH)_2 , Fe(OH)_2 и Fe(OH)_3 , способны растворяться в кислом растворе, но не реагируют с избытком основания. Эти гидроксиды не обладают амфотерными свойствами.

Очистка алюминиевой руды в процессе получения металлического алюминия по-

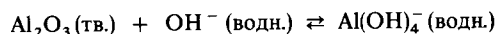
звolyет проиллюстрировать интересное применение амфотерности. Как мы убедились, $\text{Al}(\text{OH})_3$ в отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами. Алюминий встречается в природе в больших количествах в виде бокситов, которые представляют собой не что иное, как Al_2O_3 , связанный с молекулами воды. Эта руда содержит в качестве примеси Fe_2O_3 . При погружении бокситов в сильно основной раствор происходит растворение Al_2O_3 , поскольку алюминий образует комплексные ионы типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Однако примесь Fe_2O_3 не обладает амфотерными свойствами и не растворяется в основной среде. Фильтрованием раствора из него отделяют твердую примесь железа. Гидроксид алюминия осаждают путем добавления кислоты. Очищенный гидроксид алюминия подвергают дальнейшей обработке и в конце концов получают из него металлический алюминий.

При записи реакций с участием амфотерных веществ их часто указывают как оксиды, а не гидратированные гидроксиды. Хотя на первый взгляд разные способы записи уравнений таких реакций могут показаться путанными, на самом деле они отличаются друг от друга лишь числом указываемых молекул воды. Упражнение 16.16 показывает, как следует рассматривать реакцию оксида металла с основанием.

УПРАЖНЕНИЕ 16.16

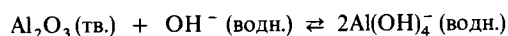
Напишите чисто ионное уравнение реакции между Al_2O_3 (тв.) и водным раствором NaOH , в результате которой происходит растворение Al_2O_3 (тв.) (H_2O также участвует в реакции).

Решение. NaOH представляет собой сильный электролит, который дает в растворе ионы OH^- . Продуктом реакции будем считать $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, состоящий из иона Al^{3+} и четырех ионов OH^- . Следовательно, реакцию можно написать (в неполном виде) так:

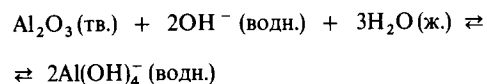


Поскольку в левой части уравнения имеются

два атома Al , в правую его часть следует ввести коэффициент 2:



Чтобы уравнивать заряды в обеих частях уравнения, нужно включить в его левую часть еще один ион OH^- ; кроме того, к левой части надо добавить столько молекул H_2O , чтобы уравнивать число атомов H и O . Полное уравнение реакции имеет вид



16.6. Качественный анализ на металлические элементы

В данной главе мы рассмотрели несколько примеров равновесий, в которых участвуют ионы металлов в водных растворах. Теперь мы кратко опишем, как равновесия растворения и образование комплексных ионов используются для обнаружения в растворе тех или иных ионов металлов. До появления современных аналитических приборов смеси металлов в образце приходилось анализировать так называемыми «мокрыми» химическими методами. Например, металлический образец, который мог содержать несколько металлических элементов, растворяли в концентрированной кислоте. Затем этот раствор систематически анализировали на присутствие в нем ионов различных металлов.

В качественном анализе просто устанавливают наличие или отсутствие конкретного иона металла в образце. Его следует отличать от количественного анализа, который включает количественное определение содержания конкретного вещества в исследуемом образце. «Мокрые» методы в настоящее время уже не играют столь важной роли.

в качественном анализе. Однако их часто используют в лабораторном практикуме для лучшего усвоения тем, связанных с химическим равновесием, для изучения свойств распространенных ионов металлов в растворах, а также для развития лабораторных навыков. Обычно такие анализы проводят в три стадии: 1) разделение ионов на большие группы на основе их различной растворимости; 2) дальнейшее разделение отдельных ионов в пределах каждой группы путем их селективного растворения; 3) идентификация ионов специальными пробами.

Согласно обычно применяемой схеме качественного анализа, представленной на рис. 16.9, все распространенные катионы подразделяются на пять групп. При этом важно соблюдать определенный порядок добавления реагентов. Сначала проводят наиболее селективные отделения, т. е. отделения наименьшего числа ионов. Требуемые для этого реакции должны проходить как можно полнее, чтобы концентрация оставшихся в растворе катионов не мешала последующим пробам.

Рассмотрим подробнее пять упомянутых групп катионов и кратко проследим рассуждениями, на которых основана описываемая схема качественного анализа

1. *Нерастворимые хлориды.* Из распространенных ионов металлов только Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} образуют нерастворимые хлориды. Поэтому при добавлении разбавленного HCl к смеси катионов из нее будет осаждаться только AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 , а остальные катионы останутся в растворе. Если осаждения не происходит, это означает, что исходный раствор не содержит ионов Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} .
2. *Сульфиды, нерастворимые в кислотах.* После удаления из смеси нерастворимых хлоридов остающийся кислый раствор обрабатывают H_2S . Как указано в разд. 16, в кислых растворах диссоциация H_2S подавлена, так что концентрация свободных ионов S^{2-} в нем очень низка. Следовательно, из таких растворов могут осаждаться лишь наименее растворимые сульфиды металлов CuS , Bi_2S_3 , CdS , HgS , As_2S_3 , Sb_2S_3 и SnS_2 . (Согласно данным приложения Д, все эти сульфиды характеризуются очень низкими значениями ПР.) Ионы металлов, сульфиды которых обладают несколько большей растворимостью, как, например, ZnS или NiS , остаются в растворе.
3. *Сульфиды, нерастворимые в основаниях.* После того как раствор отфильтровывают, чтобы удалить из него все нерастворимые в кислотах сульфиды, остающийся раствор делают слабо основным и пропускают через него некоторое количество H_2S . В основных растворах концентрация S^{2-} выше, чем в кислых. Поэтому ионные произведения многих более растворимых сульфидов становятся выше соответствующих значений ПР, что создает условия для их осаждения. На данной стадии анализа происходит осаждение таких ионов, как Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} . (На самом деле ионы Al^{3+} и Cr^{3+} не образуют нерастворимых сульфидов и осаждаются в виде нерастворимых гидроксидов.)
4. *Нерастворимые карбонаты.* На данной стадии раствор содержит только ионы металлов групп 1А и 2А. Добавление карбонат-иона в слабо основной раствор вызывает осаждение элементов группы 2А, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , поскольку эти металлы образуют нерастворимые карбонаты.
5. *Ионы щелочных металлов и NH_4^+ .* После удаления карбонатов в растворе остается небольшая группа ионов, каждый из которых может быть подвергнут индивидуальной пробе. Например, ион K^+ можно обнаружить в пламени, поскольку при наличии этого иона оно приобретает характерную фиолетовую окраску.

Для того чтобы установить, какие конкретные ионы в пределах каждой группы содержатся в растворе, необходимо провести дополнительное разделение. В качестве примера рассмотрим ионы группы нерастворимых хлоридов. Осадок, содержащий хлориды металлов, кипятят в воде. Растворимость PbCl_2 в горячей воде несколько выше, чем у AgCl и Hg_2Cl_2 . Горячий раствор отфильтровывают и к фильтрату добавляют раствор Na_2CrO_4 . Если в фильтрате содержится ион Pb^{2+} , то из него выпадает

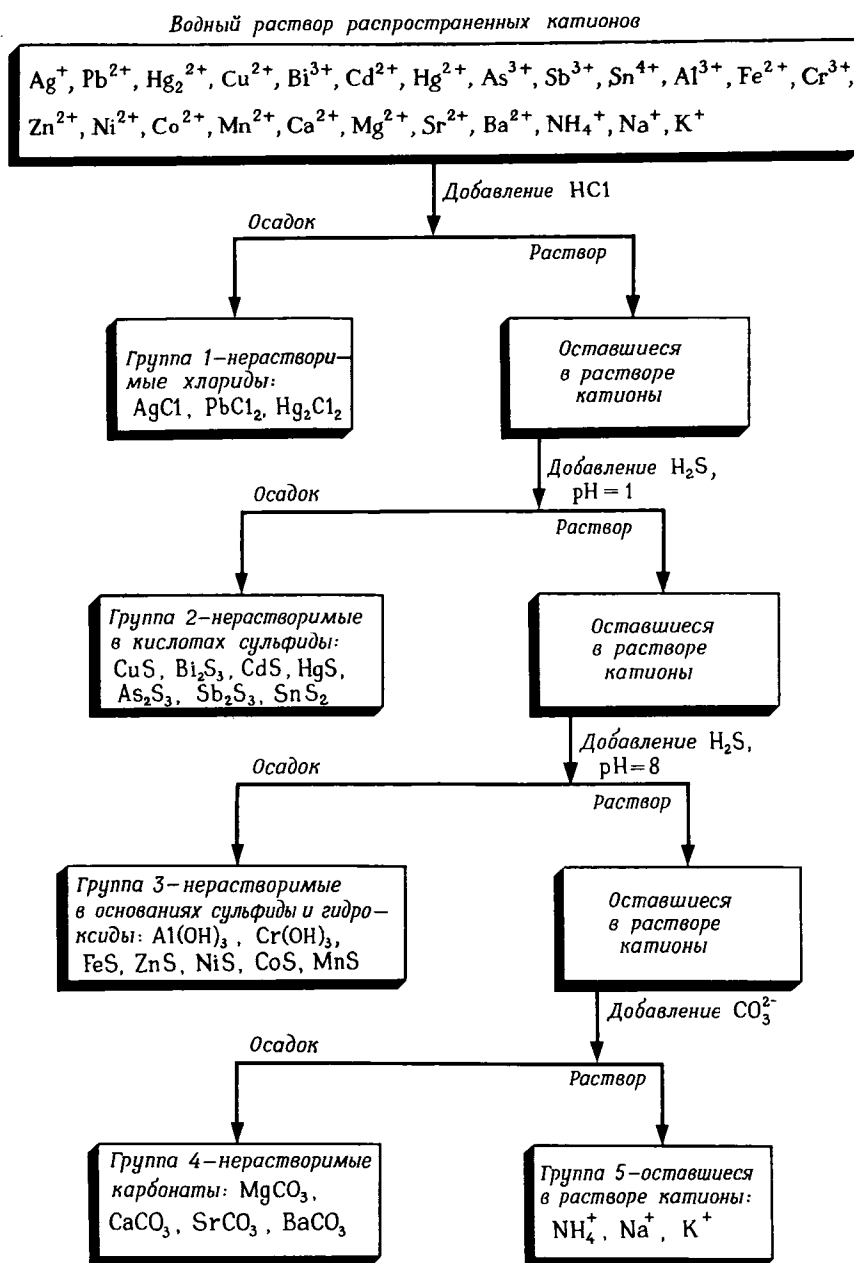
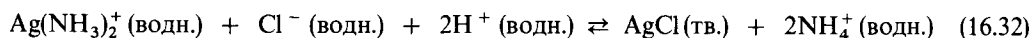


Рис. 16.9. Схема качественного анализа с разделением распространенных катионов на группы.

желтый осадок PbCrO_4 . Проба на ион Ag^+ состоит в обработке осадка хлоридов металлов разбавленным раствором аммиака. В рассматриваемой группе ионов металлов только Ag^+ образует комплекс с аммиаком. При наличии в осадке AgCl он должен растворяться в аммиачном растворе:



После обработки аммиаком раствор отфильтровывают и фильтрат подкисляют азотной кислотой. В результате образования ионов NH_4^+ из раствора удаляется аммиак, что приводит к высвобождению ионов Ag^+ , которые снова образуют осадок AgCl :



Анализ сульфидов, нерастворимых в кислотах и основаниях, на индивидуальные ионы несколько более сложен, но проводится по такому же принципу. Подробные сведения о проведении подобных анализов содержатся в лабораторных практикумах.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание

В данной главе рассмотрено несколько важных типов равновесий, существующих в водных растворах. Прежде всего нас интересовали кислотно-основные равновесия в растворах, содержащих два или несколько растворенных веществ, а также равновесия при растворении. Мы узнали о том, что диссоциация слабой кислоты или слабого основания подавляется в присутствии сильного электролита, который создает в растворе какой-либо ион из числа участвующих в равновесии. Это явление может служить примером **влияния общего иона**.

Особенно важный тип кислотно-основного равновесия устанавливается в смеси, содержащей слабую сопряженную кислотно-основную пару. Такие смеси обладают **буферным действием**. Добавление к буферному раствору небольшого количества кислоты или основания вызывает в нем лишь небольшие изменения pH, поскольку буферный раствор реагирует с добавляемыми кислотой или основанием. (Напомним, что реакции между сильной кислотой и сильным основанием, сильной кислотой и слабым основанием или слабой кислотой и сильным основанием протекают практически до конца.) Буферные растворы обычно готовят из слабой кислоты и соли этой кислоты или из слабого основания и соли этого основания. Двумя важными характеристиками буферного раствора являются его буферная емкость и pH.

График зависимости pH кислоты (или основания) от объема добавляемого основания (или кислоты) называется **кривой титрования**. При помощи кривой титрования

можно подобрать удобный индикатор pH для кислотно-основного титрования. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием характеризуется резким изменением pH вблизи точки эквивалентности, а в самой точке эквивалентности $\text{pH} = 7$. При титровании сильной кислоты слабым основанием или слабой кислоты сильным основанием изменение pH вблизи точки эквивалентности происходит не столь резко. Кроме того, значение pH в точке эквивалентности ни в одном из этих случаев не равно 7.

Равновесие между твердой солью и ее ионами в растворе является одним из примеров гетерогенных равновесий. Константа такого равновесия, называемая **произведением растворимости**, PR , позволяет количественно судить о степени растворимости соли. Добавление к раствору иона, участвующего в равновесии растворения, приводит к уменьшению растворимости соли. Это явление служит еще одним примером влияния общего иона.

Сопоставление ионного произведения Q с произведением растворимости PR позволяет судить об образовании осадка при смешении различных растворов, а также о растворимости слабо растворимых солей в различных условиях. Растворимость зависит от влияния общего иона, от pH раствора, а также от наличия в нем льюисовых оснований, способных реагировать с ионами металлов путем образования устойчивых **комплексных ионов**. Растворимость зависит от pH раствора в тех случаях, когда один или несколько ионов, участвующих в равновесии растворения, обладают кислотными или основными свойствами. Например, растворимость MnS

усиливается при добавлении кислоты, поскольку ион S^{2-} обладает основными свойствами. Амфотерные гидроксиды металлов — это слабо растворимые гидроксиды металлов, которые растворяются при добавлении в раствор как кислоты, так и основания. Амфотерность наблюдается в кислотно-основных реакциях с участием иона OH^- или групп H_2O , связанных с ионом металла. Образование комплексных ионов в водном растворе происходит в результате вытеснения льюисовыми основаниями, например NH_3 или CN^- , молекул воды, присоединенных к иону металла. Количественной мерой степени комплексообразования является константа образования комплексного иона.

То обстоятельство, что ионы металлических элементов образуют соли с весьма различной растворимостью, обладают разными кислотно-основными свойствами и способностью к комплексообразованию, позволяет проводить их разделение и устанавливать присутствие ионов различных металлов в их смесях. Качественный анализ представляет собой определение наличия или отсутствия иона металла в смеси ионов металлов в растворе. Такой анализ обычно проводят путем разделения ионов на группы с помощью реакций осаждения и последующего анализа на ионы индивидуальных металлов в пределах каждой группы.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Делать качественные предсказания и количественные расчеты влияния добавляемого общего иона на рН водного раствора слабой кислоты или слабого основания.
2. Вычислять концентрации всех частиц, присутствующих в растворе, полученном в результате смешения кислоты и основания.
3. Описывать, как готовить буферный раствор с определенным рН и как с его помощью регулируется рН.
4. Вычислять изменение рН простого буферного раствора известного состава

в результате добавления небольшого количества сильной кислоты или сильного основания.

5. Описывать вид кривой титрования сильной кислоты сильным основанием, слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой.
6. Вычислять рН в любой точке кислотно-основного титрования, включая точку эквивалентности.
7. Записывать выражение для произведения растворимости произвольной соли.
8. Вычислять ПР по данным о растворимости соли и растворимость соли по заданному для нее значению ПР.
9. Количественно определять влияние добавляемого общего иона на растворимость плохо растворимой соли.
10. Предсказывать, будет ли образовываться осадок при смешении двух растворов по заданным значениям их ПР.
11. Объяснять влияние рН раствора на равновесие растворения с участием кислотного или основного иона.
12. Описывать равновесие между ионом металла и льюисовым основанием с образованием комплексного иона металла.
13. Описывать, как влияет комплексообразование на растворимость плохо растворимой соли.
14. Объяснять причину амфотерности и записывать уравнения растворения амфотерного гидроксида металла в кислой или в основной среде.
15. Объяснять общие принципы, применяемые при разделении ионов металлов на группы в качественном анализе водных смесей.

Важнейшие понятия

К числу важнейших терминов и выражений, введенных в данной главе, относятся следующие:

Амфотерность (разд. 16.5) — способность некоторых плохо растворимых гидроксидов металлов растворяться как в кислой, так и в основной среде. Такая растворимость объясняется образованием комплексного иона в результате кислотно-основной реакции.

Буферный раствор (разд. 16.2) – раствор, на pH которого мало влияет добавление небольшого количества кислоты или основания.

Влияние общего иона (разд. 16.1) – влияние добавления иона, уже имеющегося в равновесной системе, на положение равновесия. Например, добавление Na_2SO_4 уменьшает растворимость слабо растворимой соли BaSO_4 , а добавление $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ уменьшает степень диссоциации $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Качественный анализ (разд. 16.6) – определение наличия или отсутствия конкретного вещества в данной смеси.

Комплексный ион металла (разд. 16.5)

состоит из иона металла и известной группы ионов или нейтральных молекул, связанных с ионом металла льюисовым кислотнo-основным взаимодействием.

Константа комплексообразования (разд. 16.5) – константа равновесия образования комплекса из иона металла и основных частиц, присутствующих в растворе. Она служит мерой устойчивости комплексного иона или тенденции к его образованию.

Произведение растворимости (разд. 16.4) – константа равновесия между твердой солью и ее ионами в растворе. Она служит количественной мерой растворимости слабо растворимых солей.

ЗАДАЧИ

Влияние общего иона, буферные растворы

16.1*. Определите pH раствора, в 1,0 л которого содержится 0,10 моля бензойной кислоты $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ и 0,15 моля бензоата натрия $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$.

16.2*. а) Вычислите pH 0,035 М раствора пропионовой кислоты $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$. б) Вычислите pH этого раствора после прибавления к нему такого количества пропионата натрия $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$, что его концентрация стала 0,050 М по иону $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$. в) Если раствор, содержащий $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ и $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$, имеет концентрацию 0,035 М по $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ и его pH равен 4,80, то какова его концентрация по $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$?

16.3. Вычислите pH каждого из следующих растворов: а) 0,20 М азотистой кислоты HNO_2 и 0,20 М нитрата натрия NaNO_3 ; б) 0,10 М бензойной кислоты $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ и 0,10 М азотной кислоты HNO_3 ; в) 0,010 М пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и 0,010 М хлорида пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{Cl}^-$; г) 0,10 М гидроксида натрия NaOH и 0,20 М аммиака NH_3 .

16.4*. Рассмотрим раствор, полученный смешением 0,50 л 0,20 М HClO_4 и 0,50 л 0,10 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. а) Напишите чисто ионное уравнение реакции, происходящей при смешении двух указанных растворов. б) Вычислите константу равновесия этой реакции. в) Вычислите равновесные концентрации Na^+ , H^+ , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ и $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ в растворе.

16.5. Вычислите концентрации H^+ , F^- , Cl^- и HF в растворе, полученном смешением 0,050 л 0,10 М NaF и 0,020 л 0,20 М HCl .

16.6. Объясните, почему добавление кислоты или основания мало влияет на pH буферного раствора.

16.7. Допустим, что в одном сосуде находится буферный раствор с pH = 7, а в другом – раствор KBr с pH = 7. Опишите, как вы проанализируете небольшой образец из каждого сосуда, чтобы установить, в каком из них находится буферный раствор.

16.8. Напишите уравнения, поясняющие буферное действие раствора, содержащего 0,1 М $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,1 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

16.9. Объясните, что вы понимаете под буферной емкостью.

16.10*. Какой из перечисленных ниже растворов имеет наибольшую буферную емкость, а какой – наименьшую: а) 0,01 М $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,01 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, pH = 4,74; б) $1,8 \cdot 10^{-3}$ М HBr , pH = 4,74; в) 0,10 М $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,10 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, pH = 4,74. Поясните свои ответы.

16.11*. Роль буфера в крови выполняет главным образом гемоглобин. Однако важное значение имеет и система $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$. Вычислите отношение $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ в крови (pH = 7,4). К чему устойчивее pH этой карбонатной смеси – к добавлению кислоты или же к добавлению основания?

16.12. Оптимальная буферная емкость буферного раствора, состоящего из кислоты и сопряженного ей основания (или из основания и сопряженной ему кислоты), достигается, когда сопряженные кислота и основание присутствуют в смеси в равных концентрациях. Объясните, почему это так.

16.13*. Вычислите изменения pH, происходящие при добавлении к 1 л буферной смеси 0,100 М по муравьиной кислоте HCHO_2 и 0,100 М по формиату натрия NaCHO_2 следующих реагентов: а) $1 \cdot 10^{-3}$ моля HCl ;

б) $1,0 \cdot 10^{-2}$ моля HCl ; в) $1 \cdot 10^{-3}$ моля NaOH ; г) $1,0 \cdot 10^{-2}$ моля NaOH .

16.14. Один литр буферного раствора содержит 0,15 моля уксусной кислоты и 0,10 моля ацетата натрия. а) Определите pH этого буфера; б) каким станет его pH после добавления 0,01 моля HNO_3 ? в) каким станет его pH после добавления 0,01 моля KOH ?

Кривые титрования

16.15*. Сравните влияние на титрование слабой кислоты сильным основанием и титрование сильной кислоты сильным основанием следующих факторов: а) количество основания, необходимое для достижения точки эквивалентности; б) pH в начале титрования; в) pH в точке эквивалентности; г) pH после добавления небольшого избытка основания; д) выбор индикатора для определения точки эквивалентности.

16.16*. Сколько миллилитров 0,025 М раствора NaOH потребуется для достижения точки эквивалентности при титровании каждого из следующих растворов: а) 25 мл 0,040 М HBr ; б) 41 мл 0,022 М $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$?

16.17. а) Сколько молей HCl требуется для полной нейтрализации 35,0 мл 0,120 М раствора KOH ? б) Сколько миллилитров 0,100 М раствора HNO_3 потребуется для полной нейтрализации 40,0 мл 0,120 М раствора NaOH ? в) Сколько миллилитров 0,100 М раствора HNO_3 потребуется для нейтрализации 0,510 г NaOH ? г) Если для нейтрализации 30,0 мл 0,100 М NaOH потребовалось 20,5 мл раствора HCl , то какова концентрация этого раствора HCl ?

16.18*. Пятьдесят миллилитров 0,100 М HCl титруют 0,100 М раствором NaOH . Вычислите pH раствора после добавления следующих объемов раствора NaOH : а) 0,0 мл; б) 25,0 мл; в) 49,9 мл; г) 50,0 мл; д) 50,1 мл; е) 75,0 мл.

16.19. Вычислите pH раствора, содержащего 50,0 мл 0,100 М бензойной кислоты, после добавления в него следующих объемов 0,100 М NaOH : а) 0,0 мл; б) 25,0 мл; в) 49,9 мл; г) 50,0 мл; д) 50,1 мл; е) 75,0 мл.

16.20. Вычислите pH в точке эквивалентности при титровании 0,10 М растворов каждого из перечисленных ниже оснований 0,10 М раствором хлорной кислоты HClO_4 : а) гидроксид калия KOH ; б) пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; в) этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

16.21. Какой из индикаторов, перечисленных в табл. 15.1, можно использовать в каждом из титрований, описанных в задаче 16.20?

Равновесия при растворении

16.22*. Напишите выражение для произведе-

ния растворимости, соответствующего растворению каждого из следующих соединений: а*) AgBr ; б) MgC_2O_4 ; в*) $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$; г) Ag_2SO_4 .

16.23*. Если молярная растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в воде при некоторой температуре равна $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то каково его произведение растворимости (ПР) при этой температуре?

16.24*. Для каждой из перечисленных ниже солей указана растворимость в граммах на литр раствора. По этим данным вычислите значение ПР каждой соли: а*) AgIO_3 , 0,0283 г/л; б) MgF_2 , 0,0729 г/л; в) Ag_2CO_3 , $3,51 \cdot 10^{-2}$ г/л.

16.25*. Произведение растворимости NiCO_3 равно $6,6 \cdot 10^{-9}$. Какова молярная растворимость (т.е. растворимость, выраженная в молях на литр) этого вещества в воде?

16.26. Пользуясь значениями ПР, указанными в приложении Д, вычислите растворимость в граммах на литр раствора для каждого из следующих веществ: а) SrCO_3 ; б) $\text{Cd}(\text{OH})_2$; в) Cu_2S .

16.27. Молоко магнезии представляет собой водную взвесь гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Каков pH насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

16.28. Самое дешевое из широко распространенных сильных оснований – это $\text{Ca}(\text{OH})_2$, известный под названием «гашеная известь». Одним из наиболее важных факторов, ограничивающих его применение, является довольно низкая растворимость. Пользуясь значением ПР из приложения Д, вычислите а) число граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которое растворяется в 100 мл воды; б) pH насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

16.29*. Вычислите молярную растворимость PbSO_4 а) в чистой воде; б) в 0,010 М растворе Na_2SO_4 ; в) в 0,010 М растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

16.30. Вычислите молярную растворимость Ag_2CrO_4 а) в чистой воде; б) в 0,010 М растворе Na_2CrO_4 ; в) в 0,010 М растворе AgNO_3 .

16.31*. Будет ли образовываться осадок при добавлении 0,10 л 0,10 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ к 0,10 л 0,05 М раствора NaCl ?

16.32. Вычислите pH начала осаждения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из 0,10 М раствора CaCl_2 при добавлении к нему NaOH .

16.33. Будет ли происходить осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из 0,010 М раствора MgCl_2 , если его pH довести до 10,0?

16.34. Будет ли образовываться осадок при смешении 30,0 мл 0,010 М раствора CaCl_2 с 70,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора Na_2CO_3 ?

Контролируемое осаждение, растворение

16.35*. Какая из перечисленных ниже солей более растворима в кислом растворе, чем в чистой воде: а) CdS ; б) AgCl ; в) CuI ; г) $\text{Co}(\text{OH})_2$; д) PbSO_4 ; е) MnCO_3 ?

16.36*. Какой pH необходим для получения

насыщенного раствора H_2S ($[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ M}$) с концентрацией сульфид-иона S^{2-} :

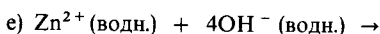
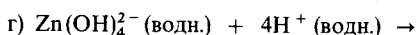
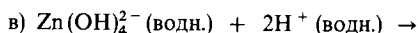
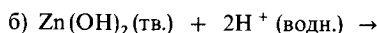
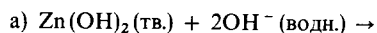
а) $7 \cdot 10^{-20} \text{ M}$; б) $7 \cdot 10^{-10} \text{ M}$; в) $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$?

16.37. Раствор $0,10 \text{ M}$ по Zn^{2+} и $0,010 \text{ M}$ по H^+ насыщают сероводородом H_2S ($[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ M}$). Будет ли из него осаждаться ZnS ?

16.38. Вычислите растворимость CoS (в молях на литр) в $0,10 \text{ M}$ растворе H_2S , если $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$.

16.39*. Какой из перечисленных ниже гидроксидов металлов обладает амфотерными свойствами: а) CsOH ; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; г) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; д) $\text{Al}(\text{OH})_3$?

16.40. Допишите следующие уравнения:



16.41. Объясните образование комплексного иона металла типа $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ на основании теории кислот и оснований Льюиса.

16.42. Напишите выражение для константы образования каждого из следующих комплексов ионов: а) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; б) $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Качественный анализ

16.43*. При добавлении к раствору, содержащему неизвестное число ионов металлов, разбавленной HCl осадок не образуется. После доведения pH этого раствора до $\sim 1,0$ и пропускания через него газообразного H_2S осадок также не образуется. Тогда pH раствора доводят примерно до 8 и снова пропускают через него H_2S . На этот раз из раствора выпадает осадок. Фильтрат обрабатывают карбонатом натрия, но осадок при этом не образуется. Какие ионы металлов, обсуждавшиеся в разд. 16.6, могли присутствовать в описанном растворе? Существование каких ионов совершенно исключается на основании перечисленных опытов?

16.44. Студент, торопившийся закончить свою лабораторную работу, решил, что неизвестный раствор, качественный анализ которого он проводил, содержит ион металла из группы нерастворимых карбонатов (группа 4 по классификации разд. 16.6). Поэтому, минуя предварительные пробы на ионы металлов из групп 1–3, он сразу же обработал свой раствор Na_2CO_3 . Из раствора выпал осадок, и поэтому студент сделал вывод, что в нем присутствовал ион металла из четвертой группы. Почему такое заключение может быть ошибочным? (Указание.

Сравните соответствующие значения ПР из приложения Д.)

[16.45]. Какая концентрация ионов Pb^{2+} останется в растворе $0,1 \text{ M}$ по Cl^- при 25°C после того, как из него выпадет осадок PbCl_2 ? Будет ли образовываться осадок PbS , если отфильтрованный от PbCl_2 раствор насытить H_2S при $\text{pH} = 1$?

16.46. В процессе проведения качественного анализа получены следующие смеси: а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$; б) AgCl и PbCl_2 ; в) Hg^{2+} и Zn^{2+} ; г) Na^+ и Ca^{2+} . Укажите, как разделить каждую из этих смесей.

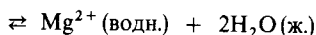
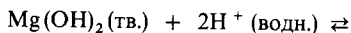
16.47. Какова минимальная концентрация Ag^+ , которую можно определить в виде Ag_2SO_4 , если к раствору добавить такое количество H_2SO_4 , чтобы концентрация SO_4^{2-} достигла $0,1 \text{ M}$?

Дополнительные задачи

16.48*. Раствор получен смешением $10,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ HCl с $20,0 \text{ мл}$ $0,200 \text{ M}$ ацетата натрия. а) Напишите чисто ионное уравнение реакции, протекающей в этом растворе. б) Вычислите pH этого раствора.

16.49. Напишите полные чисто ионные уравнения реакций между: а) соляной кислотой и формиатом натрия; б) азотной кислотой и гидроксидом кальция; в) фтористоводородной (плавиковой) кислотой и гидроксидом калия; г) азотистой кислотой и аммиаком.

[16.50*]. Вычислите константу равновесия реакции



16.51. Вычислите pH раствора, полученного смешением а) $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ HNO_3 и $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; б) $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; в) $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ NaOH и $25,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; г) $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ NaOH и $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; д) $25,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ NaOH и $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; е) $25,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ HCl и $50,0 \text{ мл}$ $0,100 \text{ M}$ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

16.52*. Гипотетическую слабую кислоту HA смешали с NaOH в пропорции $0,25$ моля HA и $0,05$ моля NaOH . Смесь разбавили до полного объема $1,00 \text{ л}$ и измерили pH раствора. Определите pK_a кислоты при $\text{pH} = 6,0$.

16.53. Раствор, содержащий $0,030$ моля слабой кислоты HX и $0,40$ моля соли NaX , разбавили до полного объема $0,200 \text{ л}$. Этот раствор имеет $\text{pH} = 5,32$. Найдите константу диссоциации кислоты K_a .

16.54. $0,25 \text{ M}$ раствор диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, содержащий хлорид диметилаmmo-

ния $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ неизвестной концентрации, имеет $\text{pH} = 10,38$. Определите концентрацию иона диметиламмония в растворе.

16.55*. К 0,500 л 0,10 М раствора слабой кислоты HX с $\text{pH} = 4,35$ добавили 0,010 моля соли NaX . Каким станет после этого pH раствора?

16.56. Сколько молей гипохлорита натрия NaClO следует добавить к 0,500 л 0,100 М хлорноватистой кислоты HClO , чтобы получился буферный раствор с $\text{pH} = 6,77$? Считайте, что изменением объема раствора при добавлении NaClO можно пренебречь.

16.57. Какую из перечисленных ниже сопряженных кислотно-основных пар лучше всего выбрать для получения буферной смеси с $\text{pH} = 4,19$: а) HCO_3^- и CO_3^{2-} ; б) NH_4^+ и NH_3 ; в) $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (бензойная кислота) и $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$; г) HCN и CN^- ?

16.58*. Определите pH буферной смеси, содержащей одинаковые концентрации следующих веществ: а*) HCO_3^- и CO_3^{2-} ; б) $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ (молочная кислота) и $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$; в*) CH_3NH_2 (метиламин) и CH_3NH_3^+ ; г) HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

16.59. В одном литре буферного раствора содержится 0,10 моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и 0,10 моля $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. При добавлении 1 моля HCl к этому раствору происходит значительное изменение его pH . Почему указанный буферный раствор не регулирует изменение pH ?

16.60*. Буферная смесь объемом 0,20 л имеет концентрацию 0,050 М по молочной кислоте $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ и 0,040 М по лактату натрия $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Определите а) pH этого буферного раствора; б) pH буферной смеси после добавления в нее 10 мл 0,10 М раствора HCl ; в) pH буферной смеси после добавления в нее 10 мл 0,10 М NaOH .

16.61. Фосфатный буферный раствор, состоящий из H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , помогает регулировать pH крови. Во многих газированных углекислотой прохладительных напитках тоже используется эта фосфатная буферная система, правда при гораздо более высоких концентрациях, чем в крови. Вычислите pH буферного раствора, полученного растворением 12 г дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 и 12 г гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 в таком количестве воды, чтобы образовалось 0,500 л раствора.

[16.62]. Биохимику нужно приготовить 0,400 л буфера из уксусной кислоты и ацетата натрия с $\text{pH} = 4,44$. В его распоряжении имеются твердый ацетат натрия $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и ледяная уксусная кислота. Ледяная уксусная кислота содержит 99 вес. % $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и имеет плотность 1,05 г/мл. Если требуемая буферная смесь должна иметь концентрацию 0,30 М по $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, то сколько граммов $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и сколько мил-

литров ледяной уксусной кислоты необходимо для ее получения?

16.63*. Определите pH в точке эквивалентности при титровании а) 0,100 М HCl 0,100 М раствором метиламина; б) 0,100 М NaOH 0,100 М раствором аскорбиновой кислоты; в) 0,100 М HI 0,100 М раствором KOH .

16.64. Вычислите концентрацию каждого из ионов в растворе, полученном смешением 25,0 мл 0,100 М NaOH и 50,0 мл 0,100 М муравьиной кислоты.

16.65. Допустим, что 50,0 мл 0,10 М Na_2CO_3 титруют 0,10 М раствором HCl . Вычислите а) pH в начале титрования; б) объем раствора HCl , необходимый для достижения первой точки эквивалентности; в) объем раствора HCl , необходимый для достижения второй точки эквивалентности.

[16.66]. При смешении эквивалентных количеств кислоты HA и основания B одинаковой 0,1 М концентрации был получен раствор с $\text{pH} = 8,8$. а) Напишите уравнение равновесия и выражение для константы равновесия реакции между HA и B . б) Если K_a для HA равна $5,0 \cdot 10^{-6}$, то каково значение константы равновесия реакции между HA и B ?

[16.67]. К 0,10 М раствору фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ добавили нитрит натрия NaNO_2 . По известным (из приложения Д) значениям K_a для фенола и азотистой кислоты вычислите, при какой концентрации NaNO_2 pH раствора достигнет 7,0.

16.68*. Определите, сколько граммов оксалата магния MgC_2O_4 растворится а) в 0,500 л H_2O ; б) в 0,500 л 0,10 М раствора MgCl_2 .

16.69. Объясните следующие наблюдения: а) PbCO_3 хуже растворяется в растворе Na_2CO_3 , чем в H_2O ; б) PbCO_3 лучше растворяется в растворе HNO_3 , чем в H_2O .

16.70. Напишите чисто ионное уравнение реакции, протекающей при а) смешении нитрата свинца с сульфатом калия; б) пропускании газообразного сероводорода через раствор нитрата серебра; в) добавлении азотной кислоты к карбонату кальция; г) добавлении водного раствора аммиака к хлориду серебра.

16.71. Грунтовая вода, приходящая в соприкосновение с минералом флюоритом CaF_2 может стать насыщенной по CaF_2 . а) Какова концентрация иона F^- в таком водном растворе? б) Сравните эту концентрацию с концентрацией F^- в специально фторированной водопроводной воде, где 1 г F^- приходится на 10^6 г воды (т.е. содержится одна миллионная доля F^-).

[16.72]. Сульфид кадмия CdS находит промышленное применение для изготовления желтой краски, известной под названием желтого кадмия. Ее получают, насыщая слегка подкисленный раствор Cd^{2+} газообразным H_2S . При-

существование распространенной примеси кадмия, Fe^{2+} , может привести к загрязнению осадка черным FeS , что ухудшает цвет краски. а) Если раствор, содержащий $0,10 \text{ M}$ Cd^{2+} и $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Fe^{2+} , насытить H_2S ($[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ M}$), то какой pH необходимо поддерживать в растворе, чтобы предотвратить осаждение Fe^{2+} ? б) Если для регулирования pH используют буферную систему $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, то какое соотношение концентраций $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ к $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ она должна иметь?

16.73. Допустим, что концентрация Cl^- в водопроводной воде составляет $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Будет ли образовываться осадок AgCl при добавлении $10,0 \text{ мл}$ этого раствора к $40,0 \text{ мл}$ $1,0 \text{ M}$ AgNO_3 ?

16.74*. Будет ли осаждаться $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из раствора, полученного смешением $10,0 \text{ мл}$ $0,24 \text{ M}$ CaCl_2 и $10,0 \text{ мл}$ раствора, имеющего концентрацию $0,20 \text{ M}$ по NH_3 и $0,050 \text{ M}$ по NH_4^+ ?

16.75. Какова концентрация иона S^{2-} в насыщенном растворе H_2S , если а) $\text{pH} = 2,0$; б) $\text{pH} = 7,0$; в) $\text{pH} = 11,0$?

16.76. Сколько литров воды потребуется для растворения 1 г HgS ?

16.77. pH раствора $0,020 \text{ M}$ по Hg^{2+} , $0,020 \text{ M}$

по Ni^{2+} и $0,020 \text{ M}$ по Pb^{2+} доводят до $2,0$ и затем насыщают этот раствор газообразным H_2S . Будет ли осаждаться из такого раствора какой-либо ион металла?

[16.78*]. Растворимость дигидрата оксалата магния $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна $0,042 \text{ г}$ на 100 мл раствора. Константа диссоциации щавелевой кислоты указана в приложении Д. Вычислите pH насыщенного раствора $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[16.79*]. Вычислите молярную растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в воде. (Эта задача не так проста, как может показаться; будьте внимательны с концентрацией OH^- .)

[16.80]. В каком диапазоне значений pH возможно осаждение PbS из раствора, чтобы из него не осаждались ионы Mn^{2+} , если до насыщения H_2S этот раствор имел концентрации $0,010 \text{ M}$ по Pb^{2+} и $0,010 \text{ M}$ по Mn^{2+} ?

[16.81]. Пользуясь значением $K_{\text{обр}}$ для $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ из табл. 16.1, вычислите равновесную концентрацию иона Ag^+ в $0,010 \text{ M}$ растворе AgNO_3 после добавления в него такого количества NH_3 , чтобы концентрация аммиака достигла $0,20 \text{ M}$. (Небольшим изменением концентрации Ag^+ в результате изменения объема раствора при добавлении в него NH_3 можно пренебречь.)

17

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

В двух предыдущих главах наше внимание было сосредоточено на равновесиях в растворах, главным образом в воде; мы подчеркивали роль воды как растворителя потому, что живем на планете, где преобладает водное окружение, или, как говорят, гидросфера.

В данной главе мы узнаем о том, что вода на поверхности нашей планеты подразделяется на соленую и пресную. Мы обсудим состав океанической воды, а также некоторые из ее физических и химических свойств. Равновесия между океанами и атмосферными газами играют важную роль в поддержании жизни в океанах и даже на суше. Океаны представляют собой огромный, практически неисчерпаемый источник химических и минеральных ресурсов.

В процессе использования ограниченные запасы пресной воды, имеющиеся в нашем распоряжении, становятся загрязненными. Мы расскажем о том, какой обработке должна подвергаться вода, взятая из природных источников, чтобы она была пригодной для питья и других нужд. Вода, которую мы возвращаем в окружающую среду, тоже должна проходить предварительную обработку (хотя это и не всегда делается) с целью удаления из нее растворенных органических веществ и других примесей, которые могут оказывать вредное воздействие на здоровье человека или окружающую среду. Многие вещества, сбрасываемые в сточные воды, токсичны или могут стать токсичными в результате химических превращений.

Проблемы загрязнения воды часто требуют сложного химического рассмотрения. Возможно, что там, где вы живете, придется столкнуться с проблемами, совершенно непохожими на те, которые возникают в других местах. Чем лучше вы будете разбираться в химических законах, на которых основано решение подобных проблем, тем скорее вы сможете принять участие в обсуждении необходимости новых очистных сооружений и допустимости постройки тех или иных промышленных предприятий с учетом их потребности в воде и стоимости дополнительных очистных сооружений.

Для выяснений той роли, которую вода играет в нашем природном окружении, важно знать ее физические свойства в твердом, жидком и газообразном состояниях. Поэтому полезно начать с напоминания о некоторых особых свойствах воды, описанных в предыдущих главах. Для вещества с такой небольшой молекулярной массой вода обладает необычно высокими температурами плавления и кипения (см. разд. 11.5, ч. 1). Метан CH_4 , имеющий приблизительно такую же молекулярную массу, как и вода, кипит при 89 K, в то время как вода кипит при 373 K. Вода обладает необычно высокой удельной теплоемкостью, равной 4,184 Дж/(г·град). Удельная теплоемкость большинства простых органических жидкостей составляет лишь приблизительно половину указанной величины. Это означает, что при поглощении определенного количества теплоты температура воды повышается на меньшую величину, чем у многих других жидкостей. Теплота испарения воды тоже необычно высока, т.е. для испарения одного грамма воды требуется больше теплоты, чем для испарения

одного грамма любой другой жидкости. Приблизительно одна треть всей энергии, которую Земля получает от Солнца, расходуется на испарение воды с поверхности океанов и других водных резервуаров. Поэтому высокая теплота испарения воды играет важную роль в установлении условий жизни на нашей планете. Как мы узнаем из разд. 17.3, теплота испарения воды оказывает также большое влияние на трудоемкость получения пресной воды из соленой океанической воды.

Лед – твердая форма воды – имеет интересную и необычную структуру, показанную на рис. 11.25, ч. 1. Вследствие наличия в этой структуре большого незаполненного внутреннего пространства лед обладает меньшей плотностью, чем жидкая вода. Вода является одним из очень немногих веществ, которые в твердом состоянии обладают меньшей плотностью, чем в жидком.

Все эти необычные свойства воды, как в жидком, так и в твердом состояниях, обусловлены образованием в ней водородных связей, о чем рассказано в разд. 11.5, ч. 1.

17.1. Морская вода

Огромный слой соленой воды, покрывающий большую часть Земли, представляет собой единое целое и имеет более или менее постоянный состав. По этой причине океанографы (ученые, занимающиеся проблемами моря) обычно говорят о мировом океане, а не об отдельных океанах, известных нам из учебников географии. Мировой океан огромен. Его объем достигает 1,35 миллиардов кубических километров. Он покрывает около 72% земной поверхности. Почти вся вода на Земле (97,2%) находится в мировом океане. Приблизительно 2,1% воды сосредоточено в полярных льдах и ледниках. Вся пресная вода в озерах, реках и в составе грунтовых вод составляет лишь 0,6%. Остальные 0,1% воды входят в состав соленой воды из скважин и солончаковых вод.

ТАБЛИЦА 17.1. Ионные вещества, содержащиеся в морской воде в концентрации выше 0,001 г/кг (1 млнд.) по весу

Ионное вещество	Содержание, г/кг морской воды	Концентрация, моль/л
Хлорид-ион Cl^-	19,35	0,55
Ион натрия Na^+	10,76	0,47
Сульфат-ион SO_4^{2-}	2,71	0,028
Ион магния Mg^{2+}	1,29	0,054
Ион кальция Ca^{2+}	0,412	0,010
Ион калия K^+	0,40	0,010
Диоксид углерода ^a	0,106	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Бромид-ион Br^-	0,067	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота H_3BO_3	0,027	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Ион стронция Sr^{2+}	0,0079	$9,1 \cdot 10^{-5}$
Фторид-ион F^-	0,001	$7 \cdot 10^{-5}$

^a CO_2 присутствует в морской воде в виде ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

Морскую воду часто называют соленой. Под **соленостью** морской воды понимают массу (в граммах) сухих солей в 1 кг морской воды. В пределах мирового океана соленость колеблется от 33 до 37, в среднем ее можно считать равной 35. Это означает, что в морской воде содержится приблизительно 3,5% растворенных солей. Перечень элементов, содержащихся в морской воде, очень велик, однако концентрация большинства из них очень низка. В табл. 17.1 указаны 11 ионных частиц, присутствующих в морской воде в концентрациях, превышающих 0,001 г/кг, т.е. 1 миллионную долю (млн. д.) по весу. (Чтобы перевести г/кг в млн. д., надо умножить первые на 1000.) Среди веществ, содержащихся в морской воде в несколько меньших концентрациях (от 1 млн. д. до 0,01 млн. д.), укажем элементы азот, литий, рубидий, фосфор, иод, железо, цинк и молибден. В морской воде обнаружено не менее 50 других элементов в еще более низких концентрациях.

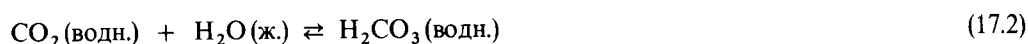
С тех пор как люди стали следить за составом океанической воды, он остается неизменным. Конечно, химические данные о составе морской воды известны всего за какие-нибудь неполные 100 лет. Если ее состав и подвергается изменениям, то это, вероятно, происходит за гораздо большие промежутки времени, чем 100 лет. Однако существуют и другие доказательства, подтверждающие, что химический состав океанов существенно не менялся за долгие периоды.

Постоянство состава воды в мировом океане свидетельствует о равновесии между процессами поступления и удаления воды. В океаны постоянно втекает речная вода, которая имеет совершенно другой минеральный состав, чем океаническая вода. Например, выветривание горных пород приводит к появлению в речной воде алюминия, кремния, железа или кальция. В морской воде эти элементы постепенно включаются в биологический цикл или удаляются из нее в результате осаждения. Поэтому среднее содержание многих элементов в океанической воде устанавливается в результате равновесия между скоростью процессов поступления этих элементов в морскую воду и удаления их из нее. Этим и объясняется более или менее постоянный состав океанической воды.

ДИОКСИД УГЛЕРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Атмосферный диоксид углерода находится в равновесии с диоксидом углерода, растворенным в океане. Равновесие между атмосферным CO_2 и CO_2 в слое океанической воды глубиной приблизительно 100 м устанавливается в среднем за два года*. Поверхностные воды находятся в равновесии и с более глубинными водами, но это равновесие устанавливается гораздо медленнее, в течение нескольких тысяч лет.

Растворенный в морской воде CO_2 является важной составной частью океанической буферной системы. Растворимость CO_2 в морской воде намного выше, чем в пресной. Его растворимость в морской воде приблизительно в 15 раз больше, чем растворимость O_2 , и в 30 раз больше, чем растворимость N_2 , если сравнивать эти растворимости при одинаковом давлении газа над раствором. Чтобы понять причину столь высокой растворимости CO_2 в морской воде, нужно рассмотреть все возможные в ней равновесия:



* Это означает, что если бы мы могли каким-то образом проследить за всеми молекулами CO_2 , попадающими в атмосферу за короткий промежуток времени, то та их часть, которая поступила из верхнего слоя океана, оставалась бы постоянной приблизительно в течение двух лет.



Оба равновесия ионизации, описываемые уравнениями (17.3) и (17.4), смещаются влево при повышении pH, т.е. при уменьшении концентрации ионов H^+ (водн.). Поскольку морская вода представляет собой слабо основной раствор, большая часть растворенного в ней CO_2 находится в форме ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Вследствие этого равновесие растворения газообразного CO_2 , описываемое уравнением (17.1), в соответствии с принципом Ле Шателье тоже сдвинуто вправо.

Из рис. 16.7 следует, что форма существования растворенного CO_2 в условиях равновесия сильно зависит от pH среды. Этот рисунок характерен для поведения CO_2 в водном растворе, который может считаться разбавленным по отношению к ионным частицам. Однако при повышении суммарной концентрации ионных частиц в водном растворе значения соответствующих констант равновесия становятся другими*. Например, равновесия ионизации угольной кислоты в морской воде смещаются относительно положения, относящегося к разбавленному водному раствору, что показано на рис. 17.1. Сплошные линии на этом рисунке соответствуют линиям, показанным на рис. 16.7, а штриховые линии относятся к морской воде. Мы видим, что при pH морской воды (примерно равном 8), концентрация в ней ионов CO_3^{2-} намного выше, чем в разбавленном водном растворе при том же значении pH. Чтобы правильно понимать равновесия с участием карбонат- и бикарбонат-иона в морской воде, следует учитывать именно эту измененную картину.

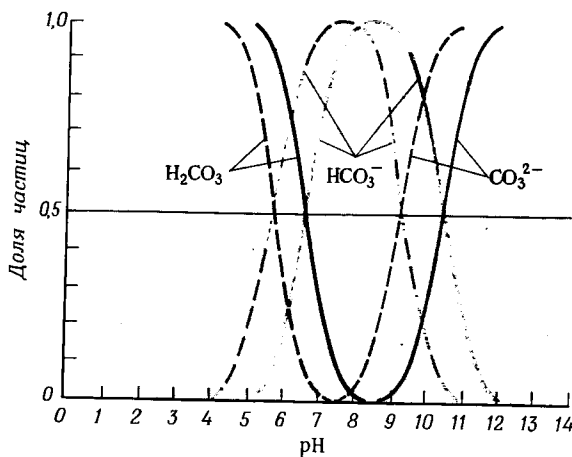


Рис. 17.1. Относительное содержание различных частиц, образующихся при растворении CO_2 в морской воде, в зависимости от pH раствора (штриховые линии в сравнении с аналогичными данными для раствора CO_2 в пресной воде (сплошные линии), взятыми из рис. 16.7. Обращает на себя внимание большая кислотность CO_2 в морской воде по сравнению с чистой водой.

* При высокой концентрации ионов в растворе повышается вероятность того, что ионы с противоположными зарядами окажутся в непосредственной близости друг от друга. Поэтому в таких условиях уже нельзя прибегать к предположению, что движение каждого иона в растворе происходит независимо от других ионов. Это обстоятельство приводит к изменению констант ионных равновесий. В точных исследованиях значения констант ионных равновесий в водных растворах со сравнительно высокими концентрациями ионов должны быть исправлены с учетом так называемого межйонного притяжения. Существуют стандартные методы внесения таких поправок, но их рассмотрение выходит за пределы нашего курса.

УПРАЖНЕНИЕ 17.1

Суммарная концентрация CO_2 в образце морской воды, поднятом с глубины 150 м, равна 0,0043 М. Этот образец имеет рН 8,3. Пользуясь рис. 17.1, определите концентрации H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} в этом образце.

Решение. При помощи рис. 17.1 можно определить относительное содержание каждой из трех указанных частиц в морской воде с рН 8,3. Эти относительные количества равны для H_2CO_3 приблизительно 0, для HCO_3^- 0,86 и для CO_3^{2-} 0,14. Умножая их на суммарную концентрацию CO_2 , мы получим следующие прибли-

женные значения молярных концентраций для каждой из указанных частиц:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,86(0,0043 \text{ М}) = 0,0037 \text{ М}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,14(0,0043 \text{ М}) = 0,0006 \text{ М}$$

Разумеется, мы знаем, что концентрация H_2CO_3 не равна в точности нулю; просто она пренебрежимо мала по сравнению с концентрациями остальных двух форм.

Одним из наиболее важных равновесий с участием растворенного в морской воде CO_2 является образование твердого CaCO_3 . Равновесие между твердым CaCO_3 и ионами Ca^{2+} и CO_3^{2-} , находящимися в океанической воде, имеет важное значение для развития многих морских организмов, например коралловых полипов и моллюсков. Произведение растворимости CaCO_3 в морской воде при 20°C имеет величину $6,0 \cdot 10^{-7}$, тогда как в пресной воде при этой температуре оно составляет $2,8 \cdot 10^{-9}$. Равновесие растворения CaCO_3 в морской воде смещено в сторону большей растворимости вследствие влияния других ионов, присутствующих в этой среде. Более чем 100-кратное увеличение растворимости CaCO_3 в морской воде служит еще одним примером роли межионного притяжения в водной среде с высокой концентрацией ионов.

На глубинах, не превышающих 1 км, океан пересыщен карбонатом кальция CaCO_3 . Это означает, что ионное произведение $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ больше произведения растворимости CaCO_3 . Однако скорость удаления CaCO_3 в результате осаждения или образования раковин моллюсков или скелетных тканей морских организмов очень невелика. На больших глубинах, где концентрация Ca^{2+} снижается, океаническая вода оказывается недосыщенной по отношению к CaCO_3 . После гибели морских организмов их карбонатные скелеты, образовавшиеся вблизи поверхности, опускаются на большую глубину и растворяются там. На морских глубинах, превышающих 3–4 км, степень недосыщенности относительно CaCO_3 , по-видимому, весьма велика. Этим объясняется, что в отложениях морского дна, поднятых с таких и больших глубин, содержится очень мало CaCO_3 .

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ

На состав морской воды важное влияние оказывают существующие в ней растения и животные. Простейшим звеном в цепи питания является **фитопланктон** – мельчайшие растения, в которых CO_2 , вода и другие питательные вещества в результате фотосинтеза превращаются в растительное органическое вещество. Анализ состава фитопланктона показывает, что углерод, азот и фосфор присутствуют в нем в атомном отношении 108:16:1 (см. рис. 17.2). Таким образом, в расчете на один атом фосфора (обычно присутствующий в виде гидрофосфат-иона HPO_4^{2-}) и 16 атомов азота (обычно в виде нитрат-иона) требуется 108 молекул CO_2 . Благодаря своей большой растворимости в морской воде CO_2 всегда находится в ней в избытке. Поэтому концентрация азота или фосфора оказывает лимитирующее влияние на скорость образования органического вещества в процессе фотосинтеза.

Концентрации нитрат- и гидрофосфат-ионов находятся в сложной зависимости от

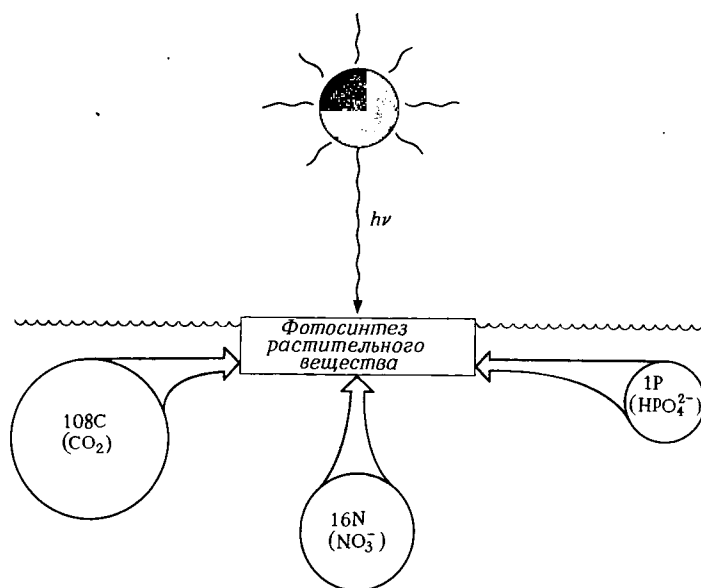


Рис. 17.2. Схема процесса фотосинтеза фитопланктона вблизи от поверхности. В кружках указаны относительные количества требуемых питательных веществ и наиболее распространенные (хотя и не единственные возможные) формы этих веществ.

океанических течений и многих других факторов, наиболее важными среди которых являются вертикальное перемешивание воды. Последнее объясняется тем, что глубинная океаническая вода богаче фосфором и азотом по сравнению с водой вблизи поверхности. Типичный профиль концентрации фосфат-ионов как функции глубины морской воды показан на рис. 17.3. Кривая концентрации нитрат-иона имеет сходный вид.

Фотосинтез происходит вблизи поверхности, в **зоне фотосинтеза**, куда достаточно интенсивно проникают солнечные лучи. В результате фотосинтеза в верхнем слое морской воды глубиной приблизительно 150 м концентрации фосфат- и нитрат-ионов оказываются пониженными. В более глубоких слоях уровень концентраций этих ионов восстанавливается вследствие разложения мертвых растений и животных.

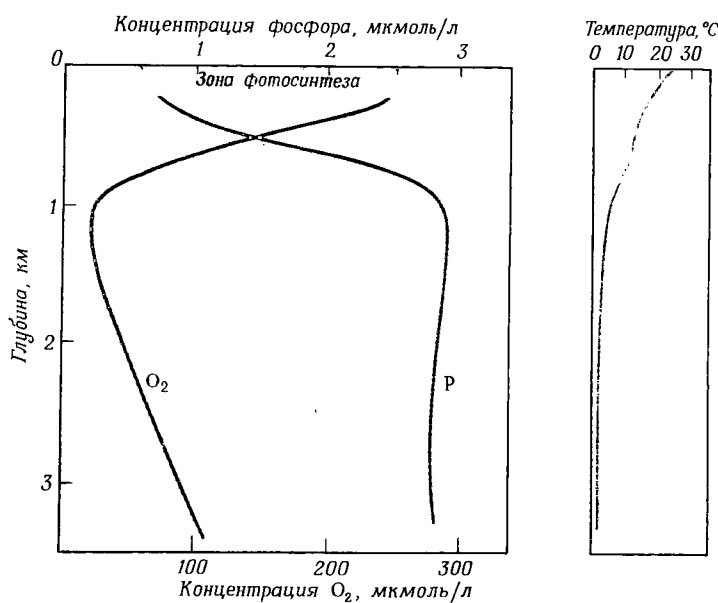


Рис. 17.3. Зависимость концентраций растворенного фосфора (главным образом в виде фосфат-иона) и O_2 в морской воде от глубины. Шкала концентраций фосфора помещена в верхней части рисунка, а шкала концентраций кислорода — в нижней его части. На правом рисунке показано изменение температуры в зависимости от глубины моря.

Так как в процессе фотосинтеза происходит выделение кислорода, в зоне фотосинтеза его концентрация высока. На больших глубинах концентрация кислорода резко понижается, поскольку он расходуется при окислении мертвых растительных и животных организмов. Как видно из рис. 17.3, концентрация кислорода минимальна на глубине приблизительно 1 км, в той же самой области, где концентрация фосфора восстанавливается до своего максимального уровня.

Все высшие формы жизни в океане неразрывно связаны с фитопланктоном, который является первым звеном в цепи питания. Так, запасы рыбы очень тесно связаны с условиями, определяющими скорость фотосинтеза. В некоторых зонах океана, где происходят сезонные вертикальные выносы нижних слоев воды, богатых питательными веществами, скорость фотосинтеза может стать очень высокой. В качестве примера приведем Большую Банку в Северной Атлантике, у берегов Ньюфаундленда, где находятся наиболее богатые рыбой области мирового океана. Изобилие рыбы в этих местах обусловлено вертикальным выносом глубинной воды, богатой питательными веществами.

17.2. Извлечение сырьевых ресурсов из морской воды

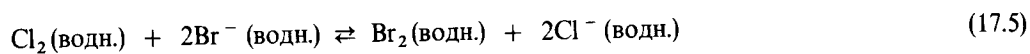
Океан является огромной кладовой химических веществ. В каждой кубической миле морской воды содержится $1,5 \cdot 10^{11}$ кг растворенных твердых веществ. Океан столь огромен, что если концентрация какого-либо вещества в морской воде составляет всего 1 миллиардную долю по весу, то его содержание в мировом океане исчисляется в $5 \cdot 10^9$ кг. Тем не менее океан еще мало используется как источник сырьевых материалов, поскольку стоимость извлечения необходимых веществ из воды слишком высока. Лишь три вещества получают из морской воды в промышленно широких масштабах: хлорид натрия, бром и магний.

ХЛОРИД НАТРИЯ

Поскольку хлорид натрия – самое распространенное вещество из числа растворенных в морской воде, нет ничего удивительного в том, что значительное количество (приблизительно $4 \cdot 10^{10}$ кг ежегодно) чистого хлорида натрия получают из морской воды. С этой целью морскую воду фильтруют и затем дают ей испаряться до тех пор, пока концентрация содержащегося в ней NaCl не превысит его растворимости. Твердый NaCl, который выкристаллизовывается из морской воды, оказывается довольно чистым, но его можно перекристаллизовывать из пресной воды до еще более высокой степени чистоты в зависимости от дальнейшего использования.

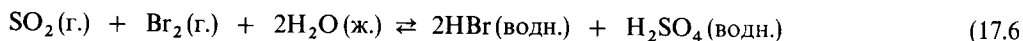
БРОМ

Ежегодно во всем мире получают более $2,3 \cdot 10^8$ кг брома, главным образом из морской воды. Из табл. 17.1 видно, что концентрация бромид-иона в морской воде составляет всего $8,3 \cdot 10^{-4}$ М. На первой стадии извлечения брома из морской воды к ней добавляют серную кислоту, что снижает pH до 3,5. Затем через подкисленную воду продувают газообразный хлор в некотором избытке по сравнению с содержащимся в ней бромом. Между растворенным в воде газообразным хлором и бромид-ионом протекает окислительно-восстановительная реакция



Протекание этой реакции обусловлено тем, что хлор является более электроотрицательным элементом, чем бром.

Для выделения брома из морской воды ее пропускают через башню, выложенную брусками дерева; в обратном направлении через башню продувают воздух. Для выделения брома из потока прошедшего через башню воздуха его обрабатывают сернистым ангидридом SO_2 и паром. В результате образуются бромистоводородная и серная кислоты:



Чтобы извлечь бром из этого раствора, его снова обрабатывают надлежащим количеством хлора согласно уравнению (17.5) и затем удаляют бром, продувая воздухом. После этого смесь газообразного брома с воздухом пропускают над холодной поверхностью. Температура кипения жидкого брома всего 59°C , что позволяет отделять его от воды перегонкой. Разбавленная серная кислота, остающаяся после удаления брома [см. уравнение (17.6)], используется для подкисления свежей порции впускаемой морской воды.

МАГНИЙ

Магний – второй по содержанию металлический элемент в морской воде. Самый большой завод для получения магния из морской воды в США принадлежит компании «Доу Кемикл» и находится в г. Фрипорте (шт. Техас). На этом заводе Mg^{2+} осаждают из морской воды в больших отстойниках (рис. 17.4) в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-11}$) путем добавления к морской воде негашеной извести CaO . Оксид кальция для данного процесса получают из раковин моллюсков, добываемых неподалеку от Фрипорта, на побережье залива Галвестон. Раковины моллюсков состоят из карбоната кальция. Их промывают, затем прокаливают в специальной обжиговой печи



Рис. 17.4. Вид сверху на отстойники (справа от центра) для осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из морской воды на заводах компании «Доу Кемикл» (США).

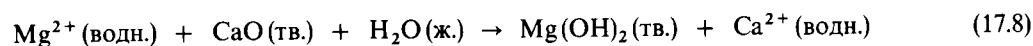


Рис. 17.5. Установки для электролитического получения Mg из MgCl_2 на заводе компании «Доу Кемикл» (США). Круглые вертикальные стержни представляют собой угольные аноды, а стержни прямоугольного сечения – медные проводники, по которым в электролизеры подается ток силой до 100 000 ампер.

и таким образом получают негашеную известь:



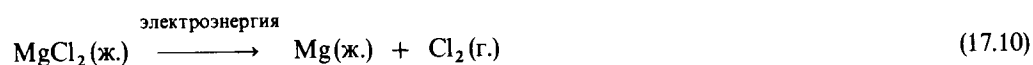
Гидроксид магния получают по реакции



Осаждающийся гидроксид магния содержит примеси ионов Ca^{2+} , Na^+ и HCO_3^- . Твердый осадок отфильтровывают и затем обрабатывают смесью растворов HCl и H_2SO_4 . В кислом растворе происходит растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (см. разд. 16.5):



Большая часть примесных ионов натрия кристаллизуется в составе NaCl , а ион кальция осаждается в составе CaSO_4 . Раствор, содержащий ионы Mg^{2+} , отфильтровывают и затем концентрируют в испарителе. Таким образом, в конце концов получают твердый MgCl_2 . Его растворяют в смеси расплавленных хлоридов металлов при 700°C в электролизных установках (см. рис. 17.5). Электрическая энергия, подводимая к электролизерам, расходуется на образование из расплавленного хлорида магния металлического магния и газообразного хлора (электролиз обсуждается подробнее в гл. 19):



Расплавленный металл отливают в слитки, которые имеют чистоту 99,9%.

17.3. Опреснение воды

Как это ни покажется странным, наиболее ценной составной частью морской воды в конце концов может оказаться сама вода. Нехватка пресной воды все больше ощущается даже в таких странах, как Соединенные Штаты, где с ежегодным уровнем осадков дело обстоит совсем неплохо. Во многих областях Соединенных Штатов потребность в пресной воде для бытовых нужд, сельского хозяйства и промышленности превышает ее имеющиеся запасы. В таких странах, как Израиль или Кувейт, где уровень осадков очень низок, запасы пресной воды совершенно не соответствуют потребностям в ней, которые возрастают в связи с модернизацией хозяйства и приростом населения. В конце концов все человечество окажется перед необходимостью рассматривать океаны как источник воды.

Высокая концентрация солей делает морскую воду непригодной для питья и для большинства других целей. В Соединенных Штатах содержание солей в водопроводной воде, согласно требованиям органов здравоохранения, не превышает 0,05%. Это намного меньше по сравнению с их 3,5%-ным содержанием в нормальной морской воде или по сравнению с 0,5%-ным или около того содержанием в солоноватых подземных водах. Снижение содержания солей в морской воде или солоноватых водах до уровня, при котором вода становится пригодной к использованию, называется **опреснением воды**.

Существует множество способов опреснения воды, и на основе любого из них могут быть построены большие производственные предприятия. Проблема заключается в том, чтобы проводить опреснение с минимальной затратой энергии и минимальными расходами на оборудование. Это требование важно потому, что нация или регион, которые вынуждены в большей мере полагаться на опресненную воду, должны выдерживать экономическую конкуренцию с другими нациями, располагающими более обильными и дешевыми источниками пресной воды. Такая небольшая страна, как Кувейт, расположенная на берегу Персидского залива и почти не располагающая природными источниками пресной воды, может позволить себе роскошь зависеть от опресненной воды только потому, что она извлекает большие доходы от продажи нефти.

ОПРЕСНЕНИЕ ПУТЕМ ДИСТИЛЛЯЦИИ (ПЕРЕГОНКИ)

Воду можно отделить от растворенных в ней солей дистилляцией (перегонкой), как это описано в разд. 2.3, ч. 1. Этот процесс основан на том принципе, что вода представляет собой летучее вещество, а соли являются нелетучими веществами. Принцип дистилляции довольно прост, но с его промышленным использованием связано много проблем. Например, по мере выпаривания пресной воды из сосуда, в котором находится морская вода, раствор соли становится все более концентрированным, и в конце концов соль осаждается. Это приводит к образованию накипи, что в свою очередь ухудшает теплопроводность стенок сосуда, засоряет трубы и т.п. Напрашивается такое решение этой проблемы, при котором морскую воду после дистилляции из нее некоторого количества пресной воды необходимо сбрасывать, а вместо нее набирать новую порцию морской воды. Но это следует делать весьма осмотрительно, чтобы не потерять весь запас тепла, накопленный в нагретой морской воде, и чтобы не пришлось подводить дополнительное тепло к вновь набираемой холодной морской воде. Потери тепла связаны с тепловым загрязнением окружающей среды и удорожанием процесса. Следует также учесть, что, если дистилляцию проводить при атмосферном давлении, воду надо нагревать до 100°C; при более низком давлении температура кипения воды понижается, и, следовательно, дистилляция требует меньших тепловых затрат.

Одна из наиболее успешных попыток обойти ряд таких трудностей привела к раз-

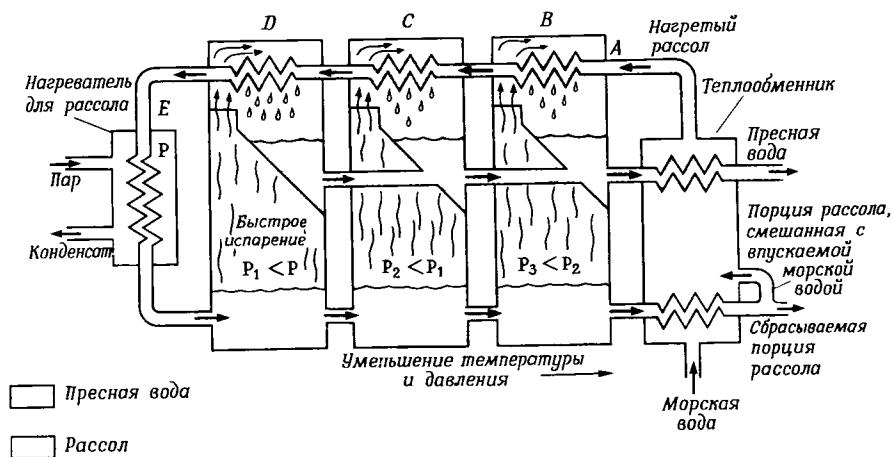


Рис. 17.6. Схема процесса многостадийной флеш-дистилляции для опреснения воды.

работке процесса **многостадийной флеш-дистилляции**, который схематически изображен на рис. 17.6. Чтобы понять принцип действия этого метода, начнем рассмотрение с камеры A, куда поступает подогретая морская вода, которую мы будем называть рассолом. Рассол прокачивают под давлением через витки теплообменника в камеру B, затем в камеру C и, наконец, в камеру D, причем в каждой камере его температура становится все выше. Теплота поступает к рассолу от водяного пара, конденсирующегося на витках теплообменника каждой камеры. Сконденсировавшийся пар, являющийся пресной водой, собирают и откачивают из установки. В камере E разогретый рассол нагревают еще сильнее паром, который пропускают через витки теплообменника; пар, используемый в этой камере, приносит с собой большую часть полной энергии, вводимой в систему. Из камеры E горячий рассол поступает в камеру D, где поддерживается пониженное давление. Поскольку давление в этой камере понижено, часть рассола испаряется и после конденсации превращается в пресную воду. Как известно, для испарения воды требуется энергия. Когда вода испаряется с поверхности нашего тела, происходит охлаждение этой поверхности. Точно так же остающийся после испарения некоторой части воды рассол тоже охлаждается. Затем он поступает в камеру C, где давление еще ниже, чем в камере D. Здесь происходит испарение еще некоторого количества воды, а оставшийся рассол еще больше охлаждается. На каждой последующей стадии рассол становится все более концентрированным и все более охлаждается. На последней стадии часть рассола, который содержит теперь приблизительно 7% солей по весу, смешивается с вновь поступающей морской водой. Другая часть рассола сбрасывается в море, чтобы предотвратить слишком большое повышение концентрации солей.

На рис. 17.7 показана большая установка по опреснению морской воды методом многостадийной флеш-дистилляции. Такая установка способна вырабатывать ежедневно около 9 миллионов литров пресной воды. Эффективность работы установки многостадийной флеш-дистилляции ограничена главным образом возникновением накипи в системе циркуляции горячего рассола. Главными виновниками образования накипи являются карбонат кальция и гидроксид магния. Чтобы воспрепятствовать их образованию и тем самым сделать возможной эксплуатацию системы при более высоких температурах, применяются различные добавки. Однако при высоких температурах возникает проблема, связанная с осаждением сульфата кальция. Это показывает, что химики призваны играть важную роль в улучшении описанного метода опреснения морской воды.

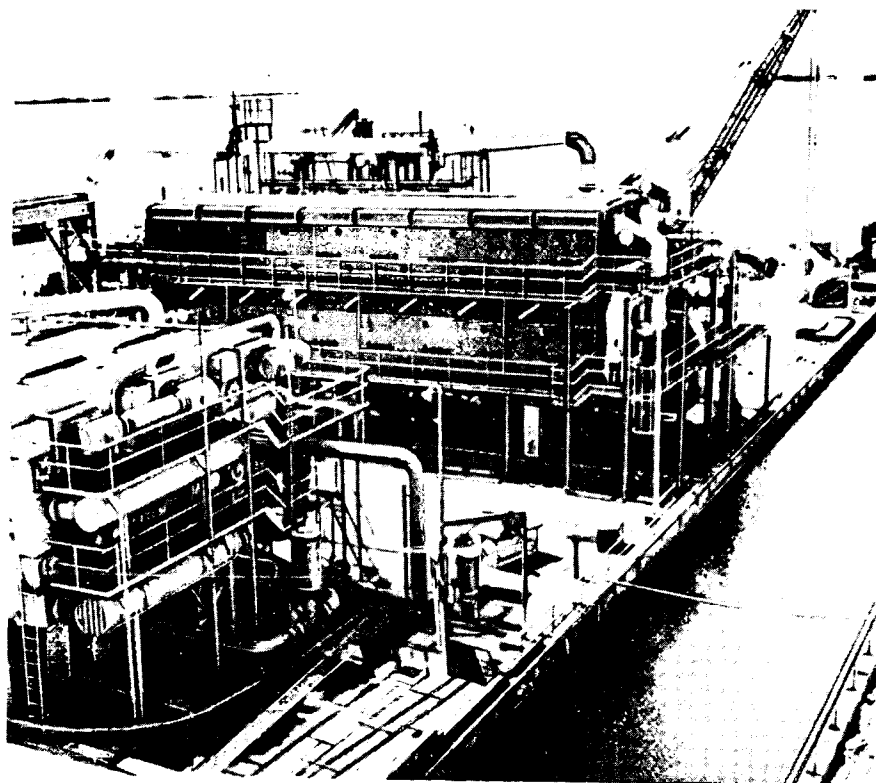


Рис. 17.7. Установка для опреснения воды методом многостадийной флеш-дистилляции. Такая установка может ежедневно вырабатывать приблизительно 9 миллионов литров пресной воды (компания «Аква-Кем» в г. Милуоки, США).

Основная часть затрат при осуществлении любого варианта процесса дистилляции связана с большими потребностями в тепловой энергии. Для типичной установки многостадийной флеш-дистилляции стоимость пара составляет приблизительно 40% от стоимости получаемой пресной воды. В связи с этим предложено множество других способов опреснения воды, которые не связаны с необходимостью ее испарения. В одном из способов пресную воду удаляют из морской воды путем ее замораживания. При образовании льда из морской воды растворенные в ней соли не попадают в него. Разумеется, процесс замораживания тоже требует затрат энергии, как это известно всем, кто делал кубики льда в домашнем холодильнике. В настоящее время проводятся испытания крупномасштабных установок по опреснению воды, в которых используется принцип замораживания.

ОПРЕСНЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

При опреснении воды методом обратного осмоса пресную воду отделяют от растворенных в ней солей при помощи мембраны, проницаемой для воды, но непроницаемой для солей. Как было изложено в разд. 12.6, ч. 1, для этого необходимо наличие селективной мембраны, пропускающей только воду, но задерживающей растворенные в ней вещества. Если поместить такую мембрану между рассолом и пресной водой, тенденция к выравниванию концентраций по обе стороны мембраны заставит воду проникать через мембрану в рассол. Этому процессу можно воспрепятствовать, при-

кладывая давление со стороны рассола. При достаточно большом давлении проникновение воды через мембрану в рассол прекратится. Давление, необходимое, чтобы воспрепятствовать просачиванию воды через мембрану в раствор, называется осмотическим. Для морской воды при нормальных условиях осмотическое давление составляет приблизительно 25 атм.

УПРАЖНЕНИЕ 17.2

Пользуясь данными о концентрациях различных ионов в морской воде из табл. 17.1, вычислите осмотическое давление морской воды при 0°C. (При необходимости вернитесь к разд. 12.6, ч. 1.)

Решение. Из разд. 12.6 известно, что осмотическое давление π описывается уравнением $\pi = MRT$, где M – молярная концентрация раствора, R – молярная газовая постоянная, равная 0,0821 л·атм/(К·моль), а T – абсолютная температура. Напомним, что осмотическое давление

является коллигативным свойством и поэтому зависит от концентраций всех ионов в растворе. Если просуммировать концентрации всех ионов, указанных в табл. 17.1, то получим, что $M = 1,12$. Следовательно,

$$\begin{aligned}\pi &= MRT = \\ &= (1,12 \text{ моль/л}) [0,0821 \text{ л·атм/(К·моль)}] \times \\ &\quad \times (273 \text{ К}) = 25,1 \text{ атм}\end{aligned}$$

Если прикладываемое к рассолу давление превысит осмотическое, то вода будет проходить через мембрану в обратном направлении, другими словами, пресная вода будет выдавливаться из рассола через мембрану. Этот процесс, называемый **обратным осмосом**, схематически показан на рис. 17.8. Морскую или солоноватую воду накачивают под высоким давлением в камеры, стенки которых изготовлены из полупроницаемых мембран. При прохождении воды через мембраны локальная концентрация солей у стенки мембраны повышается, что приводит к повышению осмотического давления и уменьшению потока пресной воды. Чтобы воспрепятствовать этому, через камеру нужно непрерывно прокачивать морскую воду. Поток пресной воды через мембрану пропорционален прикладываемому давлению. Но максимальное давление, которое можно приложить к мембране, определяется ее собственными характеристиками.

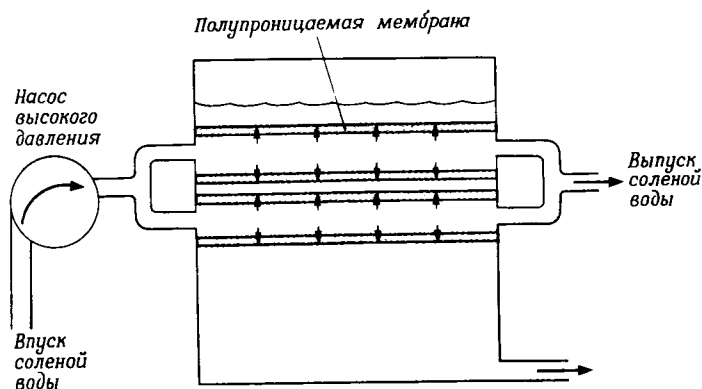


Рис. 17.8. Схема процесса опреснения воды методом обратного осмоса. Давление, создаваемое насосом высокого давления, превышает осмотическое давление соленой воды относительно пресной. Благодаря этому пресная вода просачивается через полупроницаемую мембрану. Чтобы предотвратить накопление соли вблизи мембраны, насос должен постоянно прокачивать по трубам соленую воду. На практике трубы должны иметь очень малый диаметр, и поэтому установку приходится изготавливать из многих тысяч труб.

ками. При слишком высоком давлении мембрана может разорваться, забиться имеющимися в воде примесями или пропускать слишком большое количество растворенных солей. В обычных установках по опреснению воды методом обратного осмоса трубы, изображенные на рис. 17.8, изготавливают из пористого вещества, выложенного с внутренней стороны очень тонкой пленкой из ацетата целлюлозы. Ацетат целлюлозы (из которого также изготавливают целлофан и основу фотографической пленки) играет роль полупроницаемой мембраны. Установка состоит из множества таких труб, уложенных параллельно друг другу. Скорость проникновения воды через мембрану довольно невелика. Например, при опреснении соленой воды из скважины, содержащей 0,5% растворенных солей, при давлении 50 атм в течение суток удается получить приблизительно 700 л пресной воды с каждого квадратного метра мембраны. Поскольку для получения большой площади поверхности необходимо очень много тонких труб, процесс обратного осмоса пока еще не используется для получения больших количеств пресной воды. Однако этот процесс представляется многообещающим, если будут разработаны улучшенные мембраны, в особенности для опреснения соленой воды из скважин. Эта вода имеет более низкую концентрацию растворенных солей по сравнению с морской водой, что позволяет проводить ее опреснение при более низких давлениях.

17.4. Пресная вода

Мы уже упоминали, что все имеющиеся на Земле запасы пресной воды составляют лишь небольшую часть общего количества воды. Они возникают в результате испарения воды из океанов и с поверхности суши, а также с листьев растений. Накапливающиеся в атмосфере пары воды переносятся вследствие глобальных циркуляций атмосферы в другие географические широты, где выпадают в виде осадков – дождя или снега. Выпадающая в виде осадков вода сбегает в реки или собирается в озера и подземные резервуары. В конце концов она испаряется или уносится реками обратно в океаны.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ПОТРЕБНОСТЬ В КИСЛОРОДЕ И КАЧЕСТВО ВОДЫ

Пресная вода, разумеется, не является идеально чистой. В ней содержатся растворенные газы (главным образом O_2 , N_2 и CO_2), множество катионов (преимущественно Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Fe^{2+}), а также анионов (преимущественно Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^-). Обычно в ней присутствуют взвешенные частицы твердых веществ, например глины.

Количество растворенного в воде кислорода является важным показателем ее качества. Кислород необходим для жизни рыб и большинства других водных форм жизни. Рыба, обитающая в холодных водах, может существовать при наличии в воде приблизительно 5 млн.д. растворенного кислорода. Вода, полностью насыщенная воздухом при давлении 1 атм и $20^\circ C$, содержит приблизительно 9 млн.д. O_2 . Аэробные бактерии поглощают растворенный в воде кислород для окисления органических веществ, которые служат им пищей и удовлетворяют их энергетические потребности. Органические вещества, способные окисляться бактериями, называются **биоразлагаемыми**. Окисление происходит в результате сложной последовательности химических реакций, сопровождающихся постепенным исчезновением органического вещества. Содержащиеся в биоразлагаемых веществах углерод, водород, кислород, азот, сера и фосфор превращаются главным образом в CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} и фосфаты. Происходящие в воде окислительные реакции иногда снижают количество растворенного кислорода до уровня, при котором невозможно дальнейшее существование аэробных бактерий. В этих условиях процесс разложения выполняют анаэробные бактерии, в результате

чего образуются такие продукты, как CH_4 , NH_3 , H_2S и PH_3 , придающие загрязненным водам отвратительный запах.

Количество растворенного кислорода, необходимое для разложения всех биоразложимых органических отходов в воде, называется **биохимической потребностью в кислороде (БПК)**. БПК указывает перегруженность воды органическими загрязнителями. Стандартной пробой на такие органические вещества является пятидневная проба БПК. При проведении этой пробы загрязненную воду разбавляют насыщенной воздухом дистиллированной водой, чтобы обеспечить избыток кислорода, и измеряют количество растворенного кислорода в полученном растворе. Затем раствор выдерживают в течение 5 дней при 20°C , после чего снова измеряют количество растворенного в нем кислорода. Пятидневную БПК, обозначаемую БПК_5 , вычисляют как количество израсходованного растворенного кислорода. Пятидневная БПК обычно составляет приблизительно три четверти полной БПК воды. У нормальной питьевой воды БПК_5 не превышает 1,5 млн. д. O_2 . Канализационная вода до предварительной обработки обычно имеет БПК_5 от 100 до 400 млн. д. O_2 .

Важнейшими элементами, необходимыми для растений, являются углерод, водород, кислород, азот и фосфор. Углерод, водород и кислород они легко получают в виде CO_2 и H_2O . Азот и фосфор намного дефицитнее, и нехватка этих элементов часто ограничивает рост растений (см. разд. 17.1). Именно эти элементы и служат важнейшей составной частью удобрений.

В озерах существует недостаток питательных веществ, иначе **олиготрофные** условия, и поэтому они плохо поддерживают растительную жизнь. В результате вода в них остается чистой и насыщенной растворенным кислородом. Если в озерную воду попадают питательные вещества, в особенности нитраты и фосфаты, в озере создаются условия, которые называют **эвтрофными**. В таких водоемах разрастаются сорные травы и плавающие водоросли. Разложение

этих растений после их гибели приводит к поглощению растворенного в воде кислорода. Снижение уровня растворенного кислорода вызывает анаэробное разложение органических веществ с образованием дурно пахнущих химических продуктов. Кроме того, мертвые растения и водоросли опускаются на дно озера, в результате чего оно становится все более мелким, в конце концов полностью засоряется и погибает. Эвтрофикация является естественным процессом старения озер, в результате которого они медленно (за тысячелетия) превращаются в болота, а затем в луга или леса. Человеческая деятельность значительно ускорила эвтрофикацию многих озер главным образом из-за того, что в них попадают сточные воды и удобрения, смываемые с поверхности почвы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДЫ

По имеющимся оценкам в Соединенных Штатах ежедневно расходуется 8 000 л воды на душу населения; сюда входят расходы воды на личные нужды, в сельском хозяйстве и в промышленности. Это количество соответствует одной трети всей доступной для использования пресной воды. Приблизительно 10% пресной воды расходуется на домашние нужды, остальное идет на нужды сельского хозяйства и промышленности. Для получения одного фунта сахара требуется около 200 л воды, для выращивания одного фунта зерна (с учетом осадков) 700 л воды, а для получения одного фунта синтетической резины 1200 л воды.

Увеличение расхода воды на домашние нужды обгоняет рост населения, поскольку возрастает использование таких бытовых приборов, как автоматические посудомойки, стиральные машины и устройства для удаления мусора. В автоматической посудомойке требуется 40 л воды на одну загрузку, что приблизительно вдвое больше, чем при мытье посуды вручную. Средний американец ежедневно расходует примерно 200 л воды, не считая воды, расходуемой на поливку газонов и садов.

17.5. Подготовка воды

Вода для домашних нужд, сельского хозяйства или промышленных предприятий поступает из озер, рек и подземных источников либо из искусственных резервуаров. Большая часть воды, попадающей в систему водоснабжения, была предварительно «использована»; она уже прошла через одну или несколько канализационных систем или промышленных предприятий. Поэтому ее обычно приходится предварительно обрабатывать, прежде чем она попадает в наши водопроводные краны.

После использования воду снова необходимо обрабатывать, чтобы она не загрязняла озера и реки, куда ее возвращают. Важность обработки канализационных и сбросовых вод после их промышленного использования становится все более очевидной, так как многие воды подвергаются многократному использованию, прежде чем они попадают в моря и океаны. Например, вода, получаемая городом Новым Орлеаном из реки Миссисипи, содержит стоки многих городов, расположенных выше по берегам рек Миссисипи, Огайо и Миссури.

ПОДГОТОВКА ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

Подготовка водопроводной воды обычно включает пять стадий: механическую фильтрацию, отстаивание, фильтрацию через слой песка, аэрацию и стерилизацию. Процесс подготовки воды схематически изображен на рис. 17.9.

После механической фильтрации через решетку воде дают отстояться в больших отстойниках, где из нее осаждаются частицы песка и другие мелкие частицы. Для удаления очень мелких частиц воду сначала делают слегка основной, добавляя в нее CaO , а затем добавляют $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При реакции сульфата алюминия с ионами OH^- образуется пористый желатинообразный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Этот осадок медленно осаждается, захватывая с собой взвешенные в воде частицы, благодаря чему из нее удаляются практически все тонкоизмельченные вещества и большая часть бактерий. Затем воду профильтровывают через слой песка. После фильтрации воду иногда разбрызгивают в воздухе, чтобы ускорить окисление растворенных в ней органических веществ.

На последней стадии подготовки воду обычно обрабатывают каким-либо химическим веществом для уничтожения бактерий. Наиболее эффективен в этом отношении озон O_3 , но его приходится вырабатывать в том месте, где он используется. По этой причине более удобен хлор Cl_2 . Хлор можно поставлять к месту потребления в сжи-

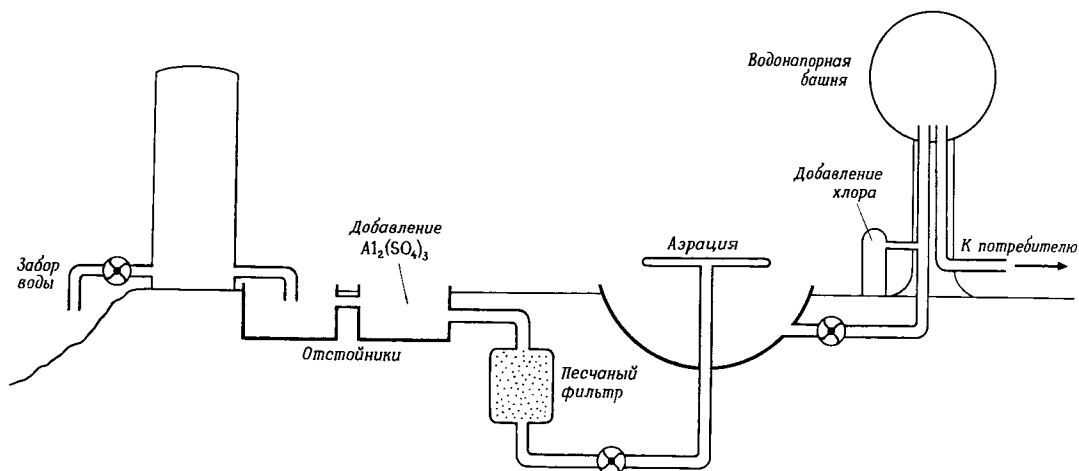
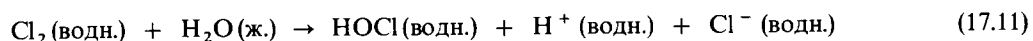


Рис. 17.9. Обычные стадии подготовки питьевой водопроводной воды.

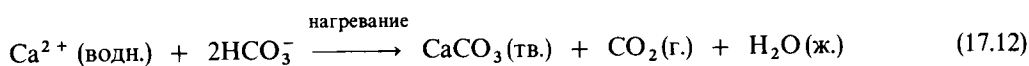
женном виде в цистернах, а затем распределять его через измерительное устройство непосредственно в водопроводную сеть. Расход хлора зависит от присутствия в воде других веществ, с которыми хлор может реагировать, а также от концентрации подлежащих удалению бактерий и вирусов. Стерилизующее действие хлора, по-видимому, обусловлено не самим Cl_2 , а хлорноватистой кислотой, образующейся в результате реакции хлора с водой:



Хотя хлор используется для стерилизации воды долгие годы, не оказывая заметного вредного воздействия на здоровье людей, пользующихся такой водой, недавно обнаружено, что он все же может наносить некоторый вред здоровью. При исследовании источников воды в ряде американских городов было обнаружено наличие в них незначительных количеств хлороформа CHCl_3 и четыреххлористого углерода CCl_4 . Известно, что эти вещества обладают токсическим действием. Хотя уровень их содержания в водопроводной воде чрезвычайно низок, не исключена возможность, что долговременное потребление воды, содержащей эти вещества, может приводить к заболеваниям печени и почек. Полагают, что эти вещества образуются в результате реакций молекул органических загрязнителей воды с хлором при стерилизации воды.

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

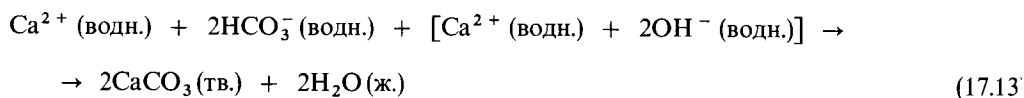
Описанная выше подготовка питьевой воды обеспечивает удаление из нее всех веществ, потенциально опасных для здоровья. Но иногда воду приходится подвергать еще дополнительной обработке, чтобы снизить в ней концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые вызывают жесткость воды. Эти ионы реагируют с мылами, образуя нерастворимые вещества. Хотя при их взаимодействии с синтетическими моющими средствами не образуется нерастворимых осадков, указанные ионы неблагоприятно сказываются на эффективности действия синтетических моющих средств. Кроме того, при нагревании воды, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , в водонагревательных устройствах образуются минеральные отложения (накипь). При нагревании воды, содержащей Ca^{2+} и бикарбонат-ионы, из нее выделяется часть диоксида углерода. В результате этого происходит повышение pH воды и образование нерастворимого карбоната кальция:



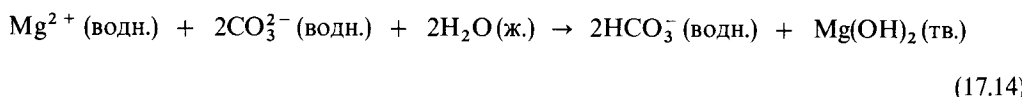
Твердый CaCO_3 покрывает поверхность водонагревательных систем и внутренние стенки чайников, что снижает их нагревательную способность. Особенно много накипи откладывается на стенках бойлеров, где вода нагревается под давлением в трубках, обвивающих печь. Образование накипи снижает эффективность теплопередачи и может привести к плавлению трубок.

Вода не всех источников питьевой воды требует умягчения. Обычно это необходимо для воды из подземных источников, где она достаточно долго соприкасается с известняком (CaCO_3) и другими минералами, содержащими ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} . Для крупномасштабного умягчения водопроводной воды применяют известково-содовый процесс. В этом процессе воду обрабатывают негашеной известью CaO [или гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$] и содой Na_2CO_3 . Эти вещества вызывают осаждение кальция в виде CaCO_3 и магния в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Роль Na_2CO_3 заключается в повышении pH воды и, если необходимо, в обеспечении ее ионами CO_3^{2-} . Если вода уже содержит бикарбонат-ион в высокой концентрации, кальций можно удалить из нее в виде

CaCO_3 просто путем повышения pH в результате добавления $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Количество добавляемой негашеной извести зависит только от содержания бикарбоната: 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в расчете на каждые 2 моля HCO_3^- . В отсутствие бикарбоната добавление Na_2CO_3 вызывает удаление из воды ионов Ca^{2+} в виде CaCO_3 . Сильно основной карбонат-ион (см. разд. 15.2 и 15.6) также способствует повышению pH до значения, при котором происходит осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



При проведении известково-содового процесса возникают две трудности: во-первых, большая продолжительность образования осадков CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и недостаточно хорошее их осаждение, во-вторых, слишком высокое pH полученной таким образом воды. Обычно для удаления осадков в воду добавляют квасцы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В основном растворе ион Al^{3+} образует желатинообразный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, при осаждении из раствора уносящий с собой тонкоизмельченные частицы твердых веществ. Чтобы предотвратить последующее осаждение оставшихся в воде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , через нее продувают CO_2 . Это позволяет снизить pH воды приблизительно до 8 и тем самым приостановить дальнейшее осаждение.

ОБРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД

Обработку сточных вод обычно производят в три стадии, называемые первичной, вторичной и третичной обработкой. Приблизительно 10% сточных вод вообще не получают обработки, около 30% получают только первичную обработку и около 60% подвергаются еще вторичной обработке. Третичная обработка в настоящее время применяется редко, но, по-видимому, она станет более распространенной, когда для этого появятся материальные возможности, что позволит приблизить качество обработки к более высоким стандартам.

Первичная обработка состоит прежде всего в отфильтровывании сточных вод от крупного мусора и больших частиц взвешенных твердых веществ. После этого сточные воды пропускают через отстойники, где из них оседают взвешенные частицы твердых веществ, образующие ил. Если сточные воды не получают вторичной обработки, то перед сбрасыванием в природные водные системы их еще обрабатывают хлором. Первичная обработка удаляет приблизительно 60% взвешенных твердых веществ и уменьшает БПК сточных вод на 35%.

Вторичная обработка включает аэробное разложение органического вещества. Наиболее распространенный способ вторичной обработки носит название процесса очистки с активным илом. В этом методе сточные воды, прошедшие первичную обработку, пропускают в аэрационную камеру, где через воду продувают воздух, как показано на рис. 17.10. Аэрация приводит к быстрому росту аэробных бактерий, которые питаются органическими примесями в воде. Бактерии образуют массу, называемую активным илом. Этот ил оседает в отстойниках, а очищенная вода сливается обычно после дополнительного хлорирования. Большая часть активного ила возвращается в аэрационную камеру, где он способствует разложению органических загрязнений в поступающей туда воде. После вторичной обработки из воды удаляется приблизительно 90% взвешенных в ней твердых веществ и ее БПК понижается на 90%.

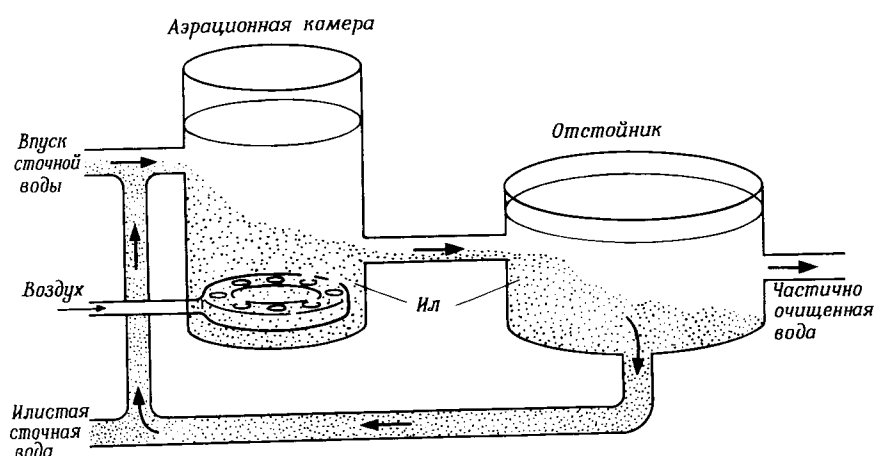


Рис. 17.10. Очистка сточных вод с помощью активного ила.

Вода, получившая только первичную и вторичную обработку, может содержать относительно большие количества фосфора и азота. Это может оказывать вредное влияние на природные источники воды, вызывая в них усиленный рост водорослей. Кроме того, многие содержащиеся в сточных водах химические вещества не удаляются из них при вторичной обработке и в конце концов попадают в окружающую среду. Стоимость удаления многих металлов и органических веществ, содержащихся в сточных водах, высока. Поэтому очень небольшая часть сточных вод получает общую третичную обработку, призванную удалять такие загрязнители.

Сточные воды, возвращаемые в окружающую среду, загрязнены многими веществами, которые спускают в туалетах, размывают в устройствах для удаления мусора и спускают в канализацию в больницах, магазинах, заводах и лабораториях. Помимо этого, в природные источники попадают дренажные воды и отходы с сельскохозяйственных ферм, а также смываемые с полей удобрения, инсектициды и гербициды. У нас здесь нет возможности рассматривать длинный перечень известных загрязнителей природных вод. Мы лишь ознакомимся с характеристиками некоторых распространенных металлических элементов, чаще всего попадающих в сточные воды.

17.6. Загрязнение воды металлическими элементами

В табл. 17.2 приведен перечень наиболее распространенных (или наиболее опасных) металлических элементов, которые могут содержаться в загрязненных природных водах. Туда же добавлены два неметаллических элемента, мышьяк и селен. В таблице указаны химическая форма или состояние окисления, типичные для каждого элемента. В любом конкретном случае каждый элемент может присутствовать и в другой форме в зависимости от источника его попадания.

При ознакомлении с табл. 17.2 вы, несомненно, будете удивлены, узнав, что многие металлы, являющиеся загрязнителями, на самом деле играют важную роль в питании человека. Наглядным примером является медь – элемент со сравнительно низкой токсичностью. Отсутствие меди(II) в пище приводит к развитию анемии, или дефициту железа, поскольку медь используется в организме наряду с железом в некоторых метаболических процессах. Минимальная потребность человеческого организма в ме-

ТАБЛИЦА 17.2. Элементы, являющиеся загрязнителями источников воды

Элемент	Обычное химическое состояние	Незаменимость в питании	Токсичность	Токсический эффект	Источник попадания	Предельное содержание (мг/л), допустимое в США
Мышьяк	AsO_2^-	Нет	Высокая	Почечная недостаточность, умственные расстройства	Сжигание ископаемых топлив, моющие средства, металлургия, пестициды	0,05
Кадмий	Cd^{2+}	Нет	Высокая	Гипертония, заболевания почек, уменьшение гемоглобина в крови	Металлические покрытия, рудники, сигаретный дым	0,01
Хром	CrO_4^{2-}	Да	Средняя	Возможный канцероген	Металлогальваника	0,05
Медь	Cu^{2+}	Да	Низкая	Нарушения деятельности печени	Рудники, металлические покрытия, медные трубы	1
Железо	Fe^{2+} , Fe^{3+}	Да	Низкая	Повышенное потребление может повысить восприимчивость к инфекциям	Минеральные источники, ржавый металл	0,3 ^a
Свинец	Pb^{2+}	Нет	Высокая	Анемия, почечная недостаточность, умственная отсталость (у детей), су дороги	Свинцовые трубы, свинцовые краски, автомобильные выхлопы при использовании бензина с присадками свинца	0,05
Марганец	Mn^{2+}	Да	Низкая	Недостаточно охарактеризован	Промышленные отходы, кислые рудничные дренажные воды	0,05 ^a
Ртуть	Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , CH_3Hg^+	Нет	Высокая	Нервные расстройства, паралич, сумасшествие, слепота, врожденные дефекты	Отходы химических предприятий, отработавшие ртутные батареи	0,002
Серебро	Ag^+	Нет	Средняя	Обесцвечивание кожи и глаз	Электрогальваника, промышленные сточные воды	0,05
Селен	SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}	Да	Высокая	Нарушения деятельности печени	Минералы, металлургия	0,01
Цинк	Zn^{2+}	Да	Низкая	Недостаточно охарактеризован	Сточные воды производств, где производят нанесение металлических покрытий, кислые рудничные дренажные воды	5

^a Предельное содержание марганца и железа определяется не их токсичностью, а тем, что они вызывают появление пятен на обшивке и керамической арматуре системы водоснабжения.

ди составляет около 2 мг в день. Но значительно большее потребление меди, скажем порядка 50 мг в день, может вызывать поносы, рвоту и другие болезненные явления.

Металлы очень сильно отличаются друг от друга по токсичности и по разнообразию вызываемых ими токсических эффектов. Причина этого заключается в том, что они вступают в самые разнообразные химические реакции с биохимическими системами. Хотя не все происходящие при этом биохимические процессы изучены достаточно хорошо, во многих случаях имеются довольно надежные сведения о роли в них металлов. Например, высокая токсичность кадмия обусловлена тем, что он химически подобен цинку – металлическому элементу, принимающему существенное участие во многих биохимических реакциях. По-видимому, кадмий настолько подобен цинку, что может замещать его в биохимических системах, но не всегда способен в точности выполнять все функции цинка.

Несколько подробнее стоит остановиться на токсических свойствах ртути, потому что на ее примере мы познакомимся с некоторыми важными свойствами, присущими любым загрязнителям. Прежде всего *токсичность вещества может сильно зависеть от его химического состояния*. Металлическая ртуть характеризуется небольшим, но вполне измеримым давлением паров. Если оставить металлическую ртуть открытой в плохо проветриваемом помещении на длительное время, то у людей, постоянно находившихся в этом помещении и вдыхавших в течение определенного времени ртутные пары, обнаружатся симптомы отравления. Однако если в организм человека попадает небольшое количество ртути, например кусочек серебряной амальгамы при пломбировании зуба, то это не представляет серьезной опасности для здоровья: металл проходит через пищеварительный тракт, не подвергаясь при этом химическим превращениям. Соединения ртути(I), например каломель Hg_2Cl_2 , не особенно токсичны вследствие их низкой растворимости в воде. Нерастворимые соли проходят через пищеварительную систему, не попадая в значительных количествах в кровоток. Ион двухвалентной ртути Hg^{2+} представляет собой очень опасную форму этого элемента. При попадании в человеческий организм в виде иона Hg^{2+} ртуть воздействует на центральную нервную систему, вызывая симптомы психического расстройства. В прошлом водорастворимая соль ртути, нитрат двухвалентной ртути, использовалась для размягчения шерсти, из которой изготовляли фетровые шляпы. Выражение «безумен, как шляпник» возникло потому, что у шляпников, страдавших от отравления ртутью, наблюдали симптомы психического расстройства.

Из всех форм ртути наиболее токсичны соединения, в которых этот элемент соединен с органическими группами. К таким соединениям относятся ион метилртути CH_3Hg^+ и диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Последнее соединение является летучим сильно пахнущим веществом с температурой кипения 96°C . Оно легко впитывается кожей; не меньшую опасность представляют и его пары. Диметилртуть относится к числу наиболее ядовитых веществ.

Описанные факты показывают, что токсичность ртути в значительной степени зависит от ее химического состояния. Но, кроме того, нужно помнить и о том, что *в природных условиях любое вещество может вступать в реакции, которые иногда превращают его из относительно безвредного в смертельно опасное*. На рис. 17.11 схематически показано, как это происходит со ртутью. В течение многих лет металлическую ртуть использовали для электролитического получения хлора и гидроксида натрия. В результате ртуть попадала в окружающую среду в виде свободного элемента или иона Hg^{2+} . Небольшое количество металлической ртути, попавшей в сточные воды, попадало на дно водоемов. Там ртуть, вероятно, реагировала с какой-либо формой серы, в результате чего образовывался нерастворимый HgS или другие нерастворимые соли. Однако на дне водоемов протекает интенсивная бактериальная жизнь, и со временем сульфид ртути окисляется в сульфат, а в воду выделяются ионы Hg^{2+} . Кроме того, если имеются возможности для образования иона Hg_2^{2+} , то следует учесть, что

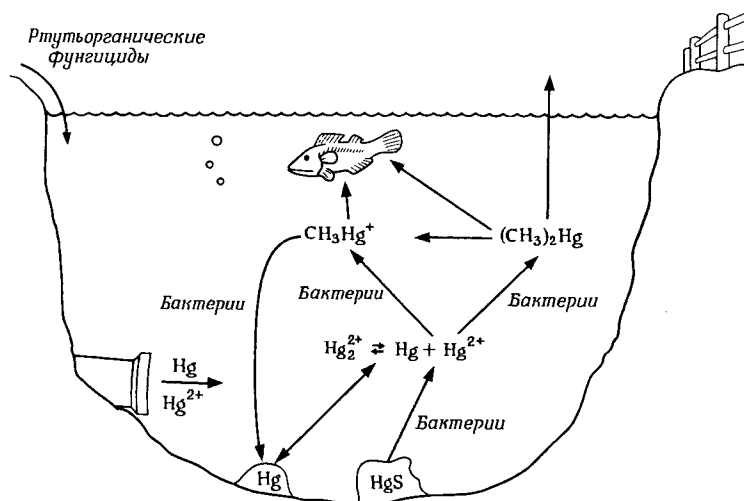


Рис. 17.11. Химические взаимопревращения ртути в загрязненных ртутью природных водах, сточных водах и других загрязненных водоемах. Ртуть в воде может появиться из спускаемых в стоки отходов предприятий или из стоков с сельскохозяйственных угодий, обработанных ртутьорганическими фунгицидами. Ртуть может находиться в воде в элементной форме или в виде ионов Hg_2^{2+} или Hg^{2+} . Она может вступать в реакции с другими веществами, образуя нерастворимые осадки. Однако под воздействием бактерий эти формы ртути превращаются в диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ или в ион метилртути CH_3Hg^+ . Последние способны переходить в пресейшие организмы, обитающие в водной среде, а затем постепенно накапливаться в жировых тканях рыбы.

он способен диспропорционировать* на металлическую ртуть и Hg^{2+} :



Эта реакция может катализироваться микроорганизмами и поэтому служит дополнительным источником ионов Hg^{2+} . В воде могут оказаться и другие источники ртути. Например, долгое время для борьбы с грибковым заболеванием семян, при изготовлении бумаги и красок и в других случаях использовали некоторые ртутьорганические соединения. Эти соединения ртути, сами по себе являющиеся токсичными**, кроме того, могут превращаться в другие, еще более токсичные формы.

В те же загрязненные примесями ртути водоемы могут сбрасываться также сточные воды; в этих условиях в воде размножается большое число бактерий, действующих на органические соединения. Такие бактерии способны реагировать с ртутью(II), присоединяя одну или две органические группы к атому металла и образуя соединения CH_3Hg^+ и $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Этим путем ртуть, которая могла попасть в окружающую среду в произвольной форме, превращается в высокотоксичные формы.

Третий фактор, который важно учитывать при рассмотрении эффектов, вызываемых загрязнителями, часто называют **биологическим накоплением**. Как CH_3Hg^+ , так и $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ способны накапливаться в организмах; наличие одной или двух метильных групп повышает растворимость ртути в органических веществах. В результа-

* В реакции диспропорционирования вещество превращается в две химические формы, одна из которых имеет более высокую степень окисления, а другая — более низкую по сравнению с исходной формой реагента. Например, в реакции (17.15) ртуть из состояния окисления +1 переходит в состояние окисления 0 и +2.

** В 1976 г. Агентство по охране окружающей среды США выступило за запрещение производства почти всех ртутьсодержащих пестицидов, поскольку их продолжительное использование создает недопустимую угрозу человеку и окружающей среде в целом.

те эти соединения ртути накапливаются в растениях и мельчайших организмах, которыми питается рыба, и затем постепенно аккумулируются в организмах рыб. В рыбе концентрация ртути может быть в 1000 раз выше, чем в водах, из которых она выловлена. Это означает, что при концентрации соединений ртути в воде порядка нескольких миллиардных долей рыба, обитающая в такой воде, может содержать от одной до нескольких миллионных долей элемента ртути. Власти Соединенных Штатов и Канады установили на содержание ртути в рыбе, идущей на продажу, верхний предел, равный 0,5 миллионных долей. В 1970 г. в некоторых водоемах Соединенных Штатов и Канады пришлось приостановить промышленный лов рыбы, поскольку этот предел оказался превышенным.

При употреблении в пищу отравленной ртутью рыбы как CH_3Hg^+ , так и $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ способны аккумулироваться в организме человека подобно тому, как они накапливались в самой рыбе. Будучи по своему характеру органическими, эти соединения очень легко проникают сквозь биологические защитные барьеры организма и воздействуют на его центральную нервную систему. Они характеризуются очень большими временами удерживания в организме по сравнению со многими другими ядами, и поэтому их эффект оказывается кумулятивным. В организме людей, питающихся отравленной ртутью рыбой, через определенный период времени накапливается слишком высокий уровень содержания ртути.

На рассмотренном примере со ртутью как одним из загрязнителей окружающей среды можно убедиться, что вопрос о том, насколько серьезным загрязнителем является то или иное вещество в действительности, представляет собой целую совокупность связанных между собой проблем. К сожалению, слишком многие вещества выбрасываются в окружающую среду прежде, чем такие вопросы ставятся на повестку дня, не говоря уже о получении ответов на них. Например, воды вблизи приморского японского города Минамата многие годы загрязнялись ртутными отходами с химического завода. Примерно за 10 лет в Минамата от отравления ртутью умерло более 50 человек, питавшихся рыбой, выловленной в окрестных водах. Кроме того, многие дети, родившиеся в г. Минамата в этот период, имели серьезные врожденные уродства и умственную неполноценность.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

В данной главе мы ознакомились с некоторыми свойствами воды и ее распределением на нашей планете. Большая часть воды сосредоточена в океанах. В морской воде растворено приблизительно 3,5 вес.% солей. Эти соли, а также растворенный в воде диоксид углерода образуют буферную систему, которая поддерживает pH морской воды на уровне 8,0.

Все многообразие форм жизни в морской воде зависит от фотосинтеза в ней **фитопланктона**, являющегося основой цепи питания. **Зона фотосинтеза** находится вблизи поверхности воды, куда проникают солнечные лучи. Важнейшими ингредиентами, необходимыми для фотосинтеза, являются

CO_2 , а также азот и фосфор в удобной форме. Нередко доступность того или другого из этих двух элементов оказывает лимитирующее влияние на скорость фотосинтеза.

Океан является гигантским хранилищем химических веществ, которые остаются практически неиспользованными. Хлорид натрия, содержащийся в морской воде в наибольших количествах, извлекается из нее путем испарения. Преимущественно из морской воды получают элементы бром и магний.

Поскольку большая часть воды на земле сосредоточена в океанах, по-видимому, неизбежно наступит то время, когда человечество вынуждено будет получать пресную воду из морской воды. **Опреснением**

называется удаление солей из морской воды или из подземных солоноватых вод, чтобы сделать их пригодными для потребления человеком. К многочисленным способам опреснения относятся дистилляция, вымораживание льда из воды и обратный осмос. Принцип опреснения, основанный на **обратном осмосе**, состоит в том, что к поверхности соленой воды прикладывается давление, под действием которого чистая вода просачивается через полупроницаемую мембрану, задерживающую соли в растворе.

Пресная вода из рек, озер и подземных источников может нуждаться в предварительной подготовке. Предварительная подготовка пресной воды состоит из нескольких стадий: механической фильтрации, осаждения, фильтрации через песок, аэрации, стерилизации и умягчения.

Обработке подвергаются канализационные сточные воды или вода, использованная в промышленных процессах. Городские канализационные стоки подвергают сначала первичной обработке с целью удаления нерастворимой пены, жирной грязи и других веществ. Вторичная обработка состоит в аэрации ила сточных вод для усиления роста микроорганизмов, которые питаются органическими веществами, содержащимися в канализационных водах. В конце концов чистую воду отделяют от массы микроорганизмов. Такая вода имеет более низкую **биохимическую потребность в кислороде (БПК)**, чем до обработки. Однако она может еще содержать много веществ, токсичных для водных форм жизни и человека или способных вызывать усиленный рост водорослей в природных водах. Многие вещества, остающиеся в сточных водах после вторичной обработки, можно удалить из них только после серьезной дополнительной обработки, называемой третичной.

В качестве примеров загрязнителей, которые со сточными водами попадают в окружающую среду, мы обсудили ряд металлических элементов. Токсичность каждого элемента зависит от его химического состояния. По этой причине важно проследить за всеми химическими превращениями конкретного химического элемента после того, как он попадает в окружающую

среду. Тот или иной элемент, подающий в окружающую среду в относительно нетоксичном химическом состоянии, может в природных условиях ино превратиться в высокотоксичную форму. При оценке токсичности элемента важно учитывать также возможность его **биологического накопления**. Когда какое-либо токсичное вещество постепенно накапливается в цепи питания, его концентрация в высших звеньях этой цепи может в тысячи раз превысить концентрацию данного вещества в окружающей среде в целом.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Перечислять наиболее распространенные ионы в морской воде.
2. Объяснять характер равновесия между атмосферным CO_2 и CO_3^{2-} , растворенным в морской воде; в частности вы должны уметь объяснять, как и сколько основной характер морской воды смещает равновесие ионизации с участием H_2CO_3 .
3. Описывать связь между ростом фитопланктона и доступностью азота и фосфора.
4. Описывать, каким образом зависимость концентраций кислорода, фосфат- и нитрат-ионов от глубины в океане связана с фотосинтезом и разложением органического вещества.
5. Записывать и объяснять уравнения химических реакций, относящихся к ионному обмену брома и магния из морской воды.
6. Объяснять принципы, на которых основаны процессы флеш-дистилляции и обратного осмоса, используемые для опреснения соленой воды.
7. Описывать пробу воды на БПК и объяснять ее связь с чистотой воды.
8. Перечислять и описывать различные стадии обработки пресной воды до ее поступления в водопроводную сеть.
9. Описывать химические принципы, лежащие в основе известково-содового процесса умягчения воды.
10. Перечислять и описывать стадии обработки сточных вод.

11. Перечислять наиболее распространенные металлические элементы, которые могут содержаться в загрязненных источниках пресной воды.
12. Перечислять и описывать три фактора, упомянутых в тексте, которые следует учитывать при установлении вредного воздействия загрязняющего вещества на окружающую среду.

Важнейшие понятия

К числу наиболее важных терминов и выражений, впервые введенных в данной главе, относятся следующие:

Биологическое накопление (разд. 17.6) – способность загрязняющего вещества накапливаться в тканях растительных и животных организмов в концентрациях, намного более высоких, чем в непосредственном их окружении.

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) (разд. 17.4) – количество кислорода, растворенного в образце воды, которое необходимо для окисления находящихся в нем биологических веществ. Измеряется количеством газообразного кислорода, поглощаемого данным объемом воды в течение 5 суток при температуре 20°C.

Жесткость воды (разд. 17.5) характеризует наличие в источнике воды ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} (иногда Fe^{2+}). Эти ионы образуют нерастворимые осадки при взаимодействии с мылами и вызывают появление накипи при нагревании воды.

Зона фотосинтеза (разд. 17.1) – верхний слой океанической воды толщиной до 150 м, в котором происходит рост фито-

планктона в результате фотосинтеза.

Многостадийная флеш-дистилляция (разд. 17.3) – метод опреснения воды, включающий дистилляцию соленой воды в несколько стадий, с целью максимально возможного сохранения тепла, запасенного водой.

Обратный осмос (разд. 17.3) – метод опреснения соленой воды ее процеживанием под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие только чистую воду, но задерживающие растворенные в ней соли.

Опреснение воды (разд. 17.3) – удаление солей из морской воды, рассола или солоноватой подземной воды, чтобы она была пригодной для потребления.

Известково-содовый процесс умягчения воды (разд. 17.5) – метод удаления ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} из воды для снижения ее жесткости. С этой целью в воду добавляют негашеную известь CaO [или гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$] и соду Na_2CO_3 в количествах, определяемых концентрациями нежелательных ионов.

Соленость воды (разд. 17.1) – содержание солей в морской воде, рассоле или солоноватой воде. Измеряется массой (в граммах) солей, растворенных в 1 кг соленой воды.

Фитопланктон (разд. 17.1) – микроскопические растения, обитающие в морской воде вблизи поверхности. В процессе фотосинтеза они поглощают CO_2 и подходящие формы азота и фосфора, образуя из них растительное вещество. Фитопланктон является первым звеном в цепи питания для всех форм жизни в океане.

ЗАДАЧИ

Морская вода

17.1*. Согласно имеющимся оценкам, все реки мира ежегодно приносят в океаны $4 \cdot 10^{15}$ г растворенных солей. Какую долю полного количества солей, растворенных в океанах, составляет это ежегодное поступление?

17.2. Какова молярная концентрация иона Na^+ в растворе NaCl с соленостью 5, если этот раствор имеет плотность 1,0 г/мл?

17.3*. Содержание фосфора в морской воде достигает 0,07 млн. д. по весу (т.е. 0,07 г Р на

10^6 г H_2O). Если этот фосфор находится в виде фосфат-иона PO_4^{3-} , вычислите соответствующую молярную концентрацию фосфата.

17.4. Морская вода обладает небольшой основностью ($\text{pH} = 8,0$). а) Предполагая, что меж-ионными притяжениями в морской воде можно пренебречь, и пользуясь значением $\text{PR} = 4 \times 10^{-38}$, вычислите молярную растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в морской воде. б) Среднее содержание иона Fe^{3+} в речной воде приблизительно равно 1 млн. д. (т.е. 1 г Fe^{3+} на 10^6 г воды). Если снова пренебречь меж-ионными взаимодействиями

в морской воде, то можно ли утверждать, что, когда речная вода достигнет моря, начнется осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

17.5*. Объясните следующие наблюдения: а) морская вода имеет более низкое давление паров по сравнению с пресной; б) содержание иона HCO_3^- в речной воде выше, чем в морской; в) концентрация нитрат-иона в открытом море зависит от глубины, как это показано на рис. 17.12.

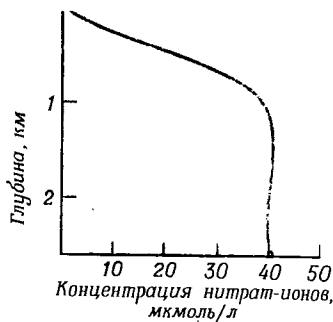


Рис. 17.12. Концентрация нитрат-иона в морской воде на различных глубинах.

Сырьевые материалы из морской воды

17.6*. Сколько литров морской воды нужно обработать, чтобы получить 10^8 кг брома, используя промышленный способ его получения, если предположить, что концентрация брома в морской воде соответствует данным табл. 17.1 и что процесс извлечения брома характеризуется 10%-ной эффективностью?

17.7. На какой стадии процесса получения магния из морской воды происходит окислительно-восстановительная реакция? Напишите уравнение этой реакции. Какое вещество в ней окисляется? Какое вещество восстанавливается?

17.8. Напишите полные уравнения химических реакций для каждого из следующих процессов: а) окисление Br^- при помощи Cl_2 ; б) разложение CaCO_3 с образованием негашеной извести; в) растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в кислом растворе.

17.9*. Сколько граммов CaO необходимо для осаждения $5,0 \cdot 10^6$ г $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в реакции, описываемой уравнением (17.8)?

Опреснение воды

17.10*. Какова приближенная величина осмотического давления воды из подземного источника с соленостью 7 при температуре 20°C , если предположить, что ее соленость полностью обусловлена NaCl ?

[17.11]. Допустим, что на большой установ-

ке по опреснению воды методом многостадийной флеш-дистилляции (см. рис. 17.7) эффективность нагревания рассола паром равна 20%, а эффективность сжигания нефти при получении пара тоже равна 20%. Теплота сгорания нефти равна -46 кДж/г. Если такая установка ежедневно производит 4 миллиона литров пресной воды и теплота испарения воды в установке равна $2,5$ кДж/г H_2O , то сколько нефти ежедневно сжигается в этой установке?

17.12. Перечислите проблемы, возникающие при опреснении воды а) методом дистилляции; б) методом обратного осмоса.

17.13. Что представляет собой осмос? Чем он отличается от обратного осмоса?

Качество воды и ее обработка

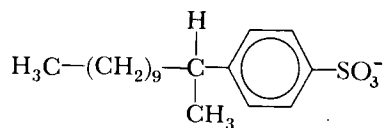
17.14. Какие естественные примеси обычно содержатся в пресной незагрязненной воде?

17.15. а) Какие ионы чаще всего создают жесткость воды? б) Почему нежелательно наличие этих ионов в воде?

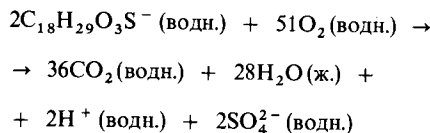
17.16. Объясните, какой смысл вкладывается в следующие термины и сокращения: а) биоразложение; б) аэробное разложение; в) анаэробное разложение; г) БПК; д) БПК₅.

17.17*. Наиболее распространенными элементами органических соединений являются С, Н, О, N, S и Р. а) Какие продукты получаются из этих элементов в результате аэробного разложения органических веществ? б) Какие продукты получаются в результате анаэробного разложения органических веществ?

17.18*. В состав большинства моющих средств входит следующий органический анион:



Допустим, что этот анион подвергается аэробному разложению:



Определите полное БПК образца воды, в 100 л которого содержится 1,0 г этого вещества.

17.19. Два образца сточных вод объемом по 10 мл были разбавлены до объема 300 мл каждый азрированной дистиллированной водой, содержащей такое количество неорганических питательных веществ, чтобы обеспечить полное биохимическое окисление любых биоразло-

жимых органических веществ, присутствующих в сточных водах. После этого один образец сразу же проанализировали на растворенный в нем кислород, а второй проанализировали после того, как его выдержали в течение 5 дней при температуре 20°C. Первый анализ показал, что образец содержит 7,90 млн.д. растворенного кислорода. Второй анализ, выполненный через 5 дней после первого, показал, что в образце осталось 1,40 млн.д. растворенного кислорода. С учетом разбавления образцов вычислите пятидневное БПК для анализируемой сточной воды. (БПК, связанной с разбавлением и предварительной обработкой, можно пренебречь.)

17.20. Объясните, каким образом $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и CaO используются для очистки воды.

17.21. Объясните различие между первичной, вторичной и третичной обработкой сточных вод.

[17.22]. Допустим, что в пресной воде для водоснабжения концентрация Ca^{2+} составляет $2,2 \cdot 10^{-3}$ М, а концентрация бикарбонат-иона HCO_3^- $1,3 \cdot 10^{-3}$ М. Какие количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 необходимы для того, чтобы снизить уровень содержания Ca^{2+} в четыре раза, если требуется подготовить $1,0 \cdot 10^7$ л воды?

17.23*. Для выработки 1 л бензина расходуется приблизительно 25 л воды. Сколько воды надо израсходовать для получения бензина, необходимого, чтобы проехать 3000 миль, если ваш автомобиль потребляет 3,8 л бензина на 22 мили пробега?

Элементы-загрязнители окружающей среды

17.24. Какова максимальная суммарная масса каждого из перечисленных ниже металлов, которые могут ежедневно проходить через городскую систему водоподготовки мощностью $1,0 \cdot 10^7$ л в день, чтобы не превысить при этом существующие в США ограничения, указанные в табл. 17.2, для а) цинка; б) кадмия; в) марганца?

17.25*. Как указано в тексте, при нормальных условиях цинк не является токсичным элементом. И все же случается, что изделия из цинка в определенных условиях вызывают токсическое загрязнение, как, например, при пропускании слегка кислой воды через оцинкованную трубу. Продумайте эту проблему с учетом периодических закономерностей и данных табл. 17.2 и объясните природу такой токсичности.

17.26. Приведите три соображения общего характера, которые надо учитывать при оценке возможных токсических эффектов, вызываемых попаданием каждого загрязняющего вещества в окружающую среду.

Дополнительные задачи

17.27. Объясните, почему концентрация Na^+ в морской воде выше, чем концентрация Ca^{2+} , хотя содержание кальция в земной коре выше, чем натрия.

17.28*. Что означает при обсуждении качества воды выражение «миллионные доли»?

17.29. Почему появление зелено-голубых водорослей на поверхности озера является тревожным признаком? Что происходит при отмирании водорослей?

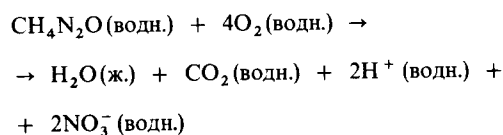
17.30. Если в воде содержатся ионы Hg^{2+} , то какие химические продукты могут в ней образовываться? Какие из них представляют потенциальную опасность для здоровья человека?

17.31. Поясните, как происходит накопление какого-либо вещества при его продвижении вдоль цепи питания (например, при переходе из воды в растения, низшие организмы и, наконец, в организм человека).

17.32. Назовите пять элементов, без которых не может происходить рост организмов, обитающих в водной среде. Какие два из них обычно лимитируют скорость этого роста?

17.33*. В Соединенных Штатах сточные воды в среднем ежедневно поглощают 59 г кислорода в расчете на одного человека. Сколько литров воды, содержащей 9 млн.д. кислорода, полностью обескислороживается за один день в городе с населением в 50 000 человек?

17.34. Мочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ является конечным продуктом метаболизма белков в организмах животных. Допустим, что аэробные бактерии могут разлагать ее следующим образом:



Определите БПК воды объемом $3,0 \cdot 10^6$ л при попадании в нее 30 г мочевины.

17.35. Сколько молей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 следует добавить для умягчения 10^3 л воды, в которой $[\text{Ca}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ М и $[\text{HCO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-4}$ М?

17.36. Каково осмотическое давление 0,100 М раствора NaCl при температуре 27°C? Какое давление следует оказывать на такой раствор для его опреснения по методу обратного осмоса?

[17.37*]. Один из методов удаления фосфат-иона PO_4^{3-} при третичной обработке сточных вод заключается в их обработке CaO . Составьте соответствующие химические уравнения и, пользуясь нужным значением ПР, объясните, каким

образом при такой обработке происходит удаление фосфата.

17.38. Исходя из произведения растворимости CaCO_3 в морской воде ($6,0 \cdot 10^{-7}$), определите концентрацию иона Ca^{2+} в образце морской воды, описанном в упражнении 17.1, полагая, что этот образец находился в равновесии с твердым CaCO_3 .

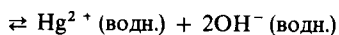
17.39. Почему произведение растворимости CaCO_3 в морской воде при 20°C ($6,0 \cdot 10^{-7}$) отличается от ПР чистой воды при той же температуре ($2,8 \cdot 10^{-9}$)?

17.40. Составьте полные химические уравнения, описывающие следующие реакции: а) образование хлорноватистой кислоты при добавлении хлора к воде; б) реакция хлорноватистой кислоты с растворенным в воде аммиаком с образованием хлорамина NH_2Cl ; в) образование желатинообразного осадка при добавлении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ к слегка основной воде; г) повышение основности воды при добавлении в нее негашеной извести CaO ; д) реакция металлической

ртути в воде с ртутью(II); е) выпадение осадка из воды, содержащей Ca^{2+} и бикарбонат-ион

17.41*. Общий элементный состав фитопланктона может быть приближенно описан формулой $\text{C}_{108}\text{H}_{266}\text{N}_{16}\text{O}_{109}\text{P}$. Допустим, что в определенной акватории концентрация азота в воде ограничивает рост фитопланктона и что его концентрация в слое воды глубиной 100 м в среднем равна $1,0 \cdot 10^{-6}$ моля атомов азота на литр. Если половина этого количества азота превращается в фитопланктон, то какова полная масса растительного вещества в поверхностном слое океана толщиной 100 м и площадью один квадратный километр?

17.42. При какой концентрации Hg^{2+} (в млн. д.) начнет выпадать осадок $\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водоеме, в котором pH воды равен 7,8? Реакция



характеризуется значением $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-23}$.

18

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНТРОПИЯ И РАВНОВЕСИЕ

При изучении любой химической реакции возникают два важнейших вопроса. Насколько далеко в сторону завершения может протекать реакция? Как быстро достигается она состояния равновесия? Ответ на первый вопрос дают сведения о константе равновесия. Ответ на второй вопрос можно получить, изучая скорость реакции.

Если предполагается провести реакцию, имеющую благоприятную константу равновесия, т.е. протекающую с превращением значительной доли реагентов в продукты, то остается только позаботиться о том, чтобы она имела соответствующую скорость. Последнее может оказаться нелегким делом, но напряженная работа и упорные поиски в конце концов нередко позволяют найти катализатор, ускоряющий медленную реакцию, или какой-нибудь способ регулирования слишком быстрой реакции. Прекрасным примером успешного исследования такого типа является открытие Габером катализатора для синтеза аммиака, о котором рассказывалось в гл. 14. Однако, если бы Габер пытался связать азот, проводя реакцию между N_2 и O_2 при $400-500^\circ C$, вместо того чтобы использовать реакцию между N_2 и H_2 , ему никогда не удалось бы разработать успешный процесс. Константа равновесия реакции между N_2 и O_2 с образованием NO в указанном температурном диапазоне слишком мала, чтобы равновесное количество NO было достаточным для практических целей. Даже если бы имелся катализатор, ускоряющий реакцию между N_2 и O_2 с образованием NO , то такая реакция все равно не имела бы практического значения. Очевидно, необходим какой-то способ, позволяющий заранее предсказывать, успеет ли реакция в значительной степени сместиться в сторону образования продуктов, прежде чем она достигнет равновесия.

При первом знакомстве с химическим равновесием в гл. 14 мы определяли его с кинетической точки зрения: равновесие устанавливается в том случае, когда противоположно направленные реакции идут с одинаковыми скоростями. Однако к рассмотрению равновесия можно подойти и на основе термодинамики — той области науки, которая имеет дело с энергетическими соотношениями. В данной главе мы покажем, что положение равновесия можно предсказывать, пользуясь определенными законами и представлениями термодинамики.

18.1. Самопроизвольные процессы

Термодинамика основана на нескольких фундаментальных законах, обобщающих накопленный человечеством опыт наблюдений над превращениями энергии. Первый закон термодинамики (изложенный еще в гл. 4) известен как закон сохранения энергии. Это означает, что в таких процессах, как падение камня, плавление льда или химическая реакция, энергия не создается и не уничтожается. Она передается из одной части Вселенной в другую или превращается из одной формы в другую, но в сумме

всегда остается постоянной. Первый закон термодинамики часто формулируется в виде уравнения $\Delta E = q - w$, где ΔE — изменение энергии системы в рассматриваемом процессе, q — теплота, поглощаемая системой из ее окружения в данном процессе, а w — работа, выполняемая системой над своим окружением в ходе процесса. При использовании этого уравнения принимают, что величина q положительна для эндотермического процесса и отрицательна для экзотермического процесса. Работу w считают положительной величиной, если она выполняется системой над своим окружением (например, батарейка от карманного фонарика приводит в движение игрушку), и отрицательной, когда она выполняется окружением над рассматриваемой системой (например, при сжатии газа).

В том случае, если конкретно указан определенный процесс или превращение, первый закон позволяет, фигурально говоря, вести бухгалтерский учет выделяемого тепла, выполненной работы и т. п. Однако он ничего не говорит о том, будет ли в действительности идти рассматриваемый процесс. Этот вопрос решается на основе второго закона термодинамики.

Второй закон термодинамики выражает то наблюдение, что любая неравновесная система изменяет свое состояние в определенном, характерном для нее направлении. Для того чтобы состояние такой системы изменялось в противоположном направлении, необходимо подводить к ней энергию. Например, если выпустить из рук камень, он упадет на пол. Вода, помещенная в испаритель холодильника, превращается в лед. Блестящий гвоздь, оставленный под открытым небом, постепенно ржавеет. Для протекания каждого из этих процессов не нужен посторонний источник энергии; такие процессы называются **самопроизвольными**. Для каждого самопроизвольного процесса можно представить себе обратный процесс. Например, можно вообразить, что камень поднимется с пола к нам в руки, лед начнет плавиться при температуре -10°C , а ржавый железный гвоздь превратится в блестящий. Но никто не поверит, что такие процессы будут идти самопроизвольно. Если бы такое показали в кино, мы бы решили, что фильм пустили в обратную сторону. Жизненный опыт, приобретенный в многолетних наблюдениях за действиями природы, сводится к простому правилу: *процессы, самопроизвольно протекающие в одном направлении, не являются самопроизвольными в обратном направлении.*

Рассмотрим реакцию, о которой много говорилось в гл. 14:



Когда N_2 и H_2 смешивают при некоторой температуре, скажем при 472 К, реакция между ними протекает в прямом направлении; такой процесс является самопроизвольным. Однако если смесь 1,00 моля N_2 , 3,00 моля H_2 и 1,00 моля NH_3 поместить в сосуд объемом 1 л при 472 К, то мы не сразу разберемся, будет ли идти самопроизвольное образование дополнительного количества NH_3 . Но если известно значение константы равновесия K_c , которое при указанной температуре равно 0,105, то мы можем предсказать, в каком направлении будет реакция приближаться к положению равновесия. В рассматриваемом случае

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(1,00)^2}{1,00(3,00)^3} = 0,0370$$

Поскольку кажущаяся константа равновесия Q меньше истинной константы равновесия K_c , система должна самопроизвольно смещаться к равновесию путем образования дополнительного количества NH_3 (см. разд. 14.4). Обратный процесс, превращение NH_3 в N_2 и H_2 , не является самопроизвольным для указанной смеси реагирующих веществ при 472 К.

Процесс, посредством которого система достигает равновесия, представляет собой

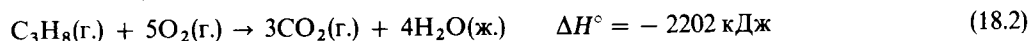
самопроизвольное изменение. Он может быть быстрым или медленным; термодинамика не дает никаких сведений о скорости протекания процесса. Например, смесь $\text{H}_2(\text{г.})$ и $\text{Cl}_2(\text{г.})$ будет реагировать при 25°C с образованием $\text{HCl}(\text{г.})$. Эта реакция характеризуется очень большой константой равновесия $K_p = 5,2 \cdot 10^{16}$. При смешении $\text{H}_2(\text{г.})$ и $\text{Cl}_2(\text{г.})$ реакция между ними должна протекать самопроизвольно, но тем не менее данная смесь может оставаться непрореагировавшей годами и десятилетиями. Дело в том, что эта реакция идет чрезвычайно медленно, если ее не инициировать каким-либо подходящим катализатором, искрой или лучом света. При инициировании каким-либо из указанных способов реакция между $\text{H}_2(\text{г.})$ и $\text{Cl}_2(\text{г.})$ протекает со скоростью взрыва практически до конца.

Какие же факторы определяют самопроизвольное протекание процесса? Этот вопрос уже вкратце рассматривался в разд. 12.2, ч. 1. Там мы отмечали, что ответ на него дают два основополагающих принципа: процессы, сопровождающиеся уменьшением содержания энергии в системе (экзотермические процессы), имеют тенденцию к самопроизвольному протеканию; кроме того, самопроизвольно идут процессы, приводящие к повышению хаотичности, или неупорядоченности, системы. В следующем разделе будут подробнее рассмотрены эти факторы, в особенности вопрос о степени упорядоченности системы.

18.2. Самопроизвольные процессы, энтальпия и энтропия

Самопроизвольное движение камня, выпущенного из руки, происходит в сторону земли. При падении камень теряет потенциальную энергию. Потенциальная энергия сначала превращается в кинетическую энергию движения камня. Когда камень ударяется о пол, его кинетическая энергия превращается в теплоту. Таким образом, в результате падения камня его потенциальная энергия превращается в тепловую энергию окружающей среды. К аналогичным результатам приводит весь наш опыт наблюдения над простыми механическими системами: выпущенные из рук предметы падают на землю, заведенные часы идут до остановки, растянутая полоска резины сжимается. Все эти явления можно обобщить, сказав, что такие системы приходят в состояние покоя, достигая минимума потенциальной энергии.

Тенденция системы к достижению минимальной потенциальной энергии есть одна из движущих сил, определяющих поведение молекулярных систем. Например, подобно тому как камень обладает потенциальной энергией благодаря своему положению относительно земли, так и одно химическое вещество обладает потенциальной энергией относительно других веществ благодаря определенному расположению ядер и электронов. При изменениях этого расположения может высвободиться энергия. Например, самопроизвольный процесс сгорания пропана (топливного газа, поставляемого в баллонах) является сильно экзотермической реакцией:



Пространственные перемещения ядер и электронов при переходе от пропана и кислорода к диоксиду углерода и воде приводят к уменьшению химической потенциальной энергии, в результате чего выделяется теплота. Экзотермические реакции, как правило, идут самопроизвольно. Однако ясно, что тенденция к достижению минимальной энергии не может быть единственным фактором, определяющим самопроизвольное протекание молекулярных процессов. В связи с этим поучительно рассмотреть некоторые самопроизвольные процессы, не являющиеся экзотермическими.

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Немного подумав, нетрудно найти процессы, являющиеся самопроизвольными, несмотря на то что они не относятся к экзотермическим. Рассмотрим, например, идеальный газ, заключенный в сосуд объемом 1 л при давлении 1 атм, как это показано на рис. 18.1. Допустим, что этот сосуд соединен трубкой с краном с другим сосудом объемом 1 л, из которого откачан воздух. Теперь представим себе, что мы открыли кран. Есть ли какие-нибудь сомнения в том, что должно произойти? Понятно, что газ должен расширяться во второй сосуд до тех пор, пока давление не распределится равномерно по обоим сосудам, т.е. станет равным 0,5 атм в каждом. В процессе расширения, т.е. в процессе увеличения объема, идеальный газ не получает и не отдает теплоту. Тем не менее данный процесс является самопроизвольным. Обратный процесс, в котором газ, равномерно распределенный между двумя сосудами, внезапно полностью переместится в один из сосудов, а другой сосуд останется пустым, совершенно неправдоподобен. Однако и этот процесс протекал бы без выделения или поглощения теплоты. Очевидно, что процесс самопроизвольного расширения газа должен определяться еще каким-то важным фактором помимо выделения или поглощения теплоты.

В качестве второго примера рассмотрим плавление льда при комнатной температуре. Процесс, описываемый уравнением



при 27°C, как известно, происходит совершенно самопроизвольно. Однако это превращение представляет собой эндотермический процесс. Плавление льда при температуре выше 0°C служит примером самопроизвольного эндотермического процесса.

К такому же типу процессов относится обсуждавшееся в гл. 12, ч. 1, эндотермическое растворение многих солей в воде. Если поместить хлорид калия KCl в воду при комнатной температуре и помешивать соль в воде, то можно почувствовать, что по мере ее растворения сосуд с раствором постепенно охлаждается. Следовательно, процесс, описываемый уравнением



является эндотермическим и несмотря на это самопроизвольным.

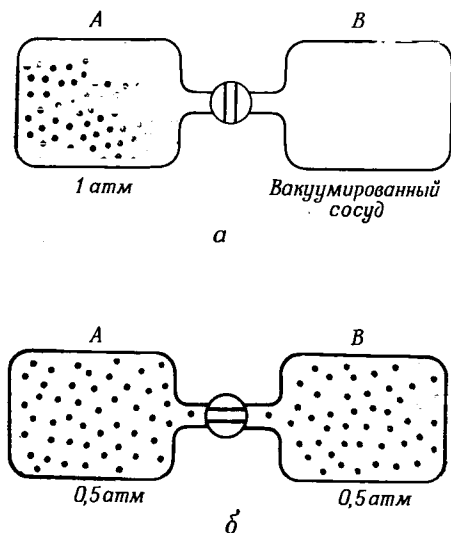


Рис. 18.1. Расширение идеального газа в свободное пространство: а — в сосуде А находится идеальный газ под давлением 1 атм, из сосуда В откачан воздух; б — кран трубки, соединяющей сосуды, открыт. Идеальный газ при расширении занимает оба сосуда, А и В, создавая в них давление 0,5 атм.

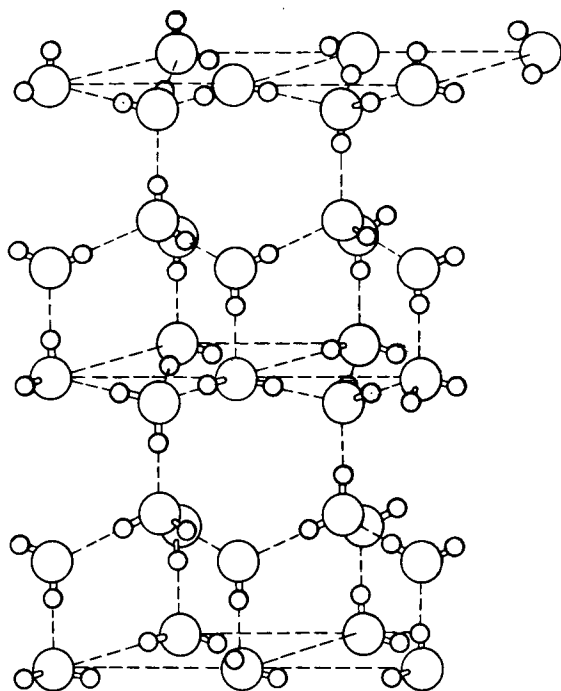


Рис. 18.2. Кристаллическая структура льда.

Все три описанных выше процесса имеют что-то общее, что объясняет причину их самопроизвольного протекания. В каждом случае состояние продуктов характеризуется большей хаотичностью, или неупорядоченностью, чем состояние реагентов. Обсудим каждый случай подробнее.

Если газ заключен в сосуд объемом 1 л, как показано на рис. 18.1, а, то положение каждой молекулы газа можно определять относительно данного ограниченного объема. После того как газ расширится, нельзя с уверенностью сказать, какая из молекул газа в каждый момент времени находится в исходном объеме, а какая в другом сосуде. Поэтому приходится определять положение каждой молекулы в пространстве вдвое большего объема. Другими словами, поскольку молекулы газа теперь находятся в пространстве вдвое большего объема, их состояние является более хаотичным, чем когда они были заключены в исходном сосуде меньшего объема.

Молекулы воды, образующие кристалл льда, прочно удерживаются в его кристаллической решетке (рис. 18.2). При плавлении льда молекулы воды получают возможность свободно перемещаться относительно друг друга и обмениваться местами. Следовательно, распределение индивидуальных молекул в жидкой воде характеризуется большей хаотичностью, чем в кристаллической. Высокоупорядоченная кристаллическая структура заменяется крайне неупорядоченной структурой жидкости.

Аналогичная ситуация возникает при растворении KCl в воде, хотя здесь следует проявлять большую осторожность в рассуждениях. В твердом KCl ионы K^+ и Cl^- находятся в высокоупорядоченном кристаллическом состоянии. При растворении твердой соли ионы получают возможность свободно перемещаться в воде. Очевидно, они находятся в более хаотичном и неупорядоченном состоянии, чем прежде. Правда, в то же время молекулы воды связываются с ионами, образуя вокруг них гидрат (см. разд. 12.3, ч. 1), как показано на рис. 18.3. Молекулы гидратной воды оказываются в более упорядоченном состоянии, чем прежде, поскольку их расположение ограничено ближайшим окружением ионов. Следовательно, растворение соли включает одно-

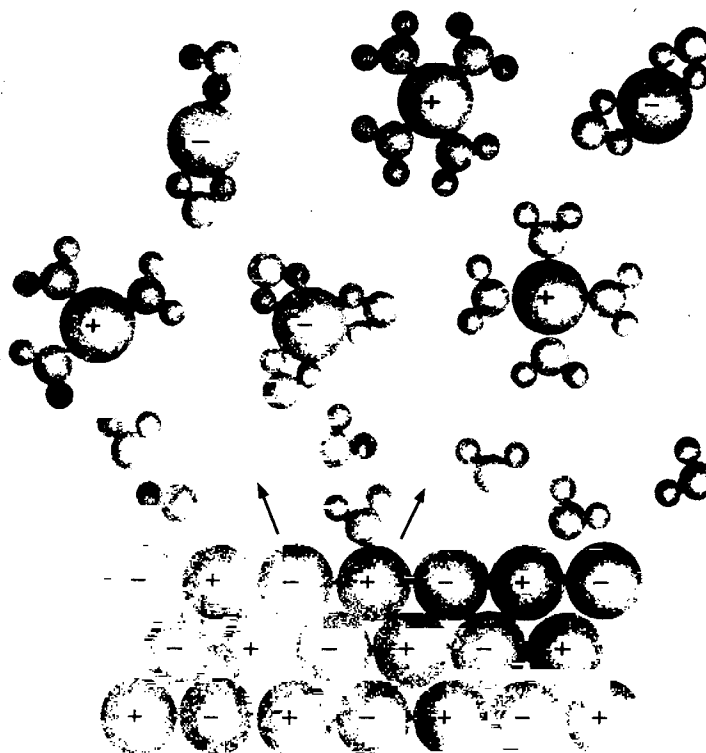


Рис. 18.3. Изменения в степени упорядоченности ионов и молекул растворителя при растворении ионного твердого вещества в воде. Распределение ионов в пространстве становится более хаотичным, а распределение гидратных молекул воды вокруг ионов становится менее хаотичным.

временно процессы упорядочения и разупорядочения. Преобладающими оказываются процессы разупорядочения, поэтому результирующим эффектом является повышение беспорядка при растворении соли в воде.

УПРАЖНЕНИЕ 18.1

Для каждого из следующих случаев укажите, приводит ли процесс к повышению или понижению хаотичности, т.е. беспорядка, в системе:

- а) $4\text{Fe(тв.)} + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.})$
- б) $\text{Ag}^+(\text{водн.}) + \text{Cl}^-(\text{водн.}) \rightarrow \text{AgCl(тв.)}$
- в) $\text{H}_2\text{O(ж.)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(г.)}$

Решение. Процесс «а» приводит к уменьшению беспорядка, поскольку газ превращается в часть кристаллической решетки. Структурные единицы кристаллической решетки оксида намного более упорядочены и ограничены определенными положениями, чем молекулы газа. (Отметим, что эта реакция протекает самопроиз-

вольно, несмотря на общее уменьшение хаотичности. Дело в том, что она является сильно экзотермичной. Результаты, к которым приводят одновременное изменение энтальпии и изменение хаотичности системы, обсуждаются в разд. 18.5.)

Процесс «б» также характеризуется уменьшением хаотичности, поскольку ионы, свободно перемещавшиеся в объеме раствора, образуют твердое вещество, в кристаллической решетке которого они ограничены строго определенными положениями.

Процесс «в» протекает с повышением хаотичности, или беспорядка, поскольку молекулы воды в газовой фазе распределены в намного большем объеме, чем в жидкой фазе.

Как показывают рассмотренные выше примеры, самопроизвольное протекание процесса связано с повышением хаотичности, или неупорядоченности, системы. Степень неупорядоченности выражается термодинамической величиной, называемой **энтропией**, которая обозначается латинской буквой S . Чем больше хаотичность системы, тем больше ее энтропия. Подобно энтальпии, энтропия является функцией состояния (см. разд. 4.5, ч. 1). Изменение энтропии, сопровождающее процесс $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$, зависит только от исходного и конечного состояний системы, но не от конкретного пути, по которому происходит переход из одного состояния в другое.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

С помощью введенного выше понятия энтропии мы можем по-иному обсудить второй закон термодинамики и его применения. Говоря в разд. 18.1 о самопроизвольных процессах, мы упомянули, что второй закон предназначен для установления направления процессов; это связано с представлением, что процессы, протекающие самопроизвольно в одном направлении, в противоположном направлении не являются самопроизвольными. Такое представление применимо не только к химическим превращениям, но вообще к любым процессам.

Всем известно, что теплота самопроизвольно передается от горячих предметов к более холодным. Мы знаем также, что для передачи теплоты в обратном направлении, от холодных предметов к более горячим или от системы с некоторой температурой к окружающей среде с более высокой температурой, необходимо затрачивать энергию. Например, для того чтобы внутри холодильника поддерживалась более низкая температура, чем в кухне, где он стоит, требуется затрачивать электрическую энергию.

С этим связано и менее очевидное соображение, что теплоту нельзя полностью превратить в работу. Некоторая часть теплоты при этом всегда передается окружающей среде. Например, при работе паровой турбины тепловая энергия перегретого пара превращается в электрическую энергию; кинетическая энергия молекул пара превращается в кинетическую энергию движущихся лопастей турбины и в конце концов в электрическую энергию. Но не вся кинетическая энергия молекул пара превращается в кинетическую энергию турбины. Некоторая часть энергии теряется в окружающую среду в виде теплоты. Каждая электростанция вызывает тепловое загрязнение окружающей среды. Законы термодинамики говорят, что это неизбежно. В самом деле, одной из первых формулировок второго закона термодинамики было утверждение, что теплоту нельзя полностью превратить в полезную работу.

Существует множество формулировок второго закона. В химической литературе его обычно выражают с помощью представления об энтропии. Чтобы прийти к такой формулировке, рассмотрим изолированную систему, т.е. систему, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом. Если в такой изолированной системе происходит какой-либо самопроизвольный процесс, система всегда переходит в более неупорядоченное состояние. Например, при расширении газа в установке, изображенной на рис. 18.1, система не обменивается с окружающей средой ни теплотой, ни работой, ни веществом; следовательно, она является изолированной. Самопроизвольному расширению этой системы (газа) соответствует повышение энтропии.

В реальном мире редко приходится иметь дело с изолированными системами. Обычно мы имеем дело с системами, которые обмениваются со своим окружением энергией в форме теплоты или работы. Если в такой системе происходит самопроизвольный процесс, он может сопровождаться повышением или уменьшением энтропии. Однако второй закон термодинамики утверждает, что *Вселенная в целом должна повышать свою энтропию при любом самопроизвольном процессе*. В качестве примера рас-

смотрим окисление железа в Fe_2O_3 (тв.):



Как было показано в упражнении 18.1, этот химический процесс приводит к уменьшению хаотичности, т.е. ΔS для него является отрицательной величиной. Но при протекании этого процесса в окружающей среде тоже происходят определенные изменения. Например, поскольку реакция образования оксида экзотермична, выделяющаяся теплота поглощается окружающей средой. В действительности изменения, происходящие в окружающей среде, вызывают повышение ее энтропии, которое больше понижения энтропии в самой системе. Для любого самопроизвольного процесса сумма изменений энтропии системы и окружения (эта сумма есть изменение энтропии Вселенной в результате данного процесса) должна быть положительной:

$$\Delta S_{\text{Вселенной}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}} > 0 \quad (18.6)$$

Ни один процесс, приводящий к возрастанию упорядоченности (уменьшению энтропии) в системе, не может происходить без поступления энергии к системе от ее окружения. Более того, хаотичность, вносимая в окружение системы, всегда превосходит достигаемую в системе упорядоченность. Таким образом, наряду с сохранением энергии (первый закон термодинамики) в природе всегда происходит повышение энтропии (второй закон).

Приведенная выше формулировка второго закона имеет очень важные следствия. Например, человеческий организм представляет собой очень сложную, высокоорганизованную и в высшей степени упорядоченную систему. Он имеет гораздо меньшую энтропию, чем такое же количество диоксида углерода, воды и нескольких других простых веществ, на которые можно разложить его. Но многие тысячи химических реакций, необходимых для воспроизведения одного взрослого человека, вызывают очень большое повышение энтропии в остальной части Вселенной. Таким образом, суммарное изменение энтропии, необходимое для формирования человеческого организма и поддержания его жизни или жизни какой-нибудь другой живой системы, оказывается положительным.

Точно так же можно сказать, что человеческая деятельность, которая приводит к столь впечатляющему упорядочению окружающего нас мира — получение металлической меди из беспорядочно рассеянной медной руды; получение из песка кремниевых транзисторов для радиоприемников; получение бумаги, на которой

напечатана эта книга, из древесины — требует больших затрат энергии, что в конце концов приводит к повышению хаотичности: при сжигании угля и нефти образуются CO_2 и H_2O ; при прокаливании сульфидной руды выделяется SO_2 , который отравляет атмосферу; радиоактивные отходы рассеиваются в окружающей среде. Современное человеческое общество в безоглядном стремлении извлечь выгоду из технологии в сущности опустошает свою ограниченную кладовую богатых энергией веществ.

В последние годы ряд социологов при выводе экономических законов, которые в конечном итоге должны определять деятельность человечества, стали придавать важное значение учету термодинамических соображений. Один из известных теоретиков-экономистов, Николай Георгиевич Ройген, опубликовал в 1971 г. книгу «Закон энтропии и экономический процесс». Он пришел к мысли, что человечество должно в конце концов научиться жить за счет ограниченного поступления энергии на Землю от Солнца, поскольку недалеко то время, когда источники энергии другого типа будут исчерпаны.

18.3. Интерпретация энтропии на молекулярном уровне

Очень полезно получить хотя бы качественное представление о взаимосвязи между изменениями энтропии в системе и изменениями структуры, физического состояния и т.п. В разд. 18.2 были рассмотрены некоторые примеры самопроизвольных эндотермических процессов. Мы видели, например, что увеличение объема газа при его рас-

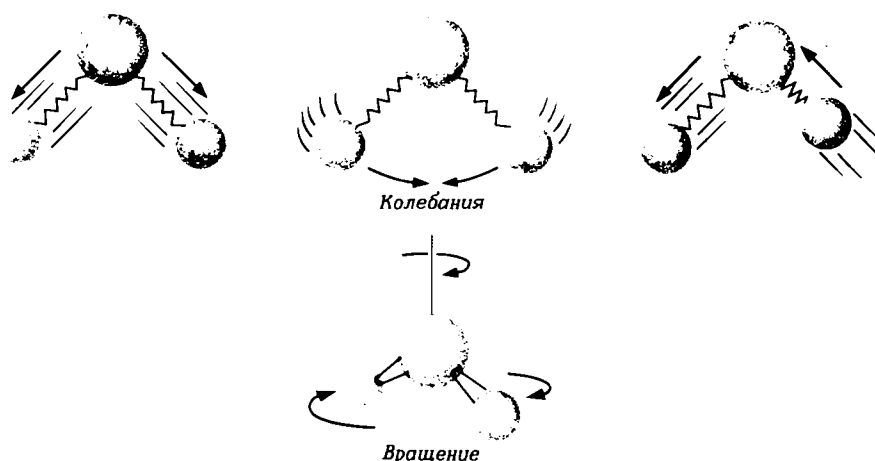


Рис. 18.4. Примеры колебательного и вращательного движения молекул воды. Колебательные движения происходят в результате периодического смещения атомов относительно друг друга; это явление сходно с колебаниями ножек камертона. Вращательные движения происходят в результате веретенообразного вращения молекулы вокруг некоторой оси.

ширении приводит к повышению хаотичности в системе (положительному ΔS). Точно так же распределение жидкого или твердого растворенного вещества в растворе сопровождается возрастанием энтропии. Например, при растворении KCl в воде ΔS положительно. Однако растворение газа, например CO_2 в H_2O , приводит к тому, что его молекулы должны двигаться в более ограниченном объеме, следовательно, для этого процесса энтропия системы уменьшается (отрицательное ΔS). Аналогично уменьшение числа частиц газообразных веществ в результате реакции приводит к уменьшению энтропии (отрицательному ΔS). Например, ΔS для следующей реакции имеет отрицательное значение:



Изменения энтропии могут быть также связаны с молекулярными движениями внутри вещества. Молекула, состоящая из двух или нескольких атомов, может совершать движения различных типов. Молекула как целое движется в том или ином направлении, как и при движении молекул газа. Такое движение называется **поступательным**. Кроме того, атомы в молекуле совершают **колебательное движение**, периодически сближаясь друг с другом и снова удаляясь, подобно тому как колеблются ножки камертона. На рис. 18.4 показаны колебательные движения, которые может совершать молекула воды. Кроме того, молекулы могут совершать **вращательное движение** подобно вращающемуся волчку. Вращательное движение молекулы воды тоже показано на рис. 18.4. Формы движения молекул соответствуют разным способам накопления энергии. При повышении температуры системы все эти виды движения повышают запасаемую энергию.

Чтобы понять, какое отношение имеет сказанное выше к энтропии, представим себе чистое вещество с идеальной кристаллической решеткой, находящееся при минимально возможной температуре — абсолютном нуле. В этом состоянии не совершается ни один из типов движения, о которых было рассказано выше. Индивидуальные атомы и молекулы могут быть предельно хорошо (насколько это допустимо) охарактеризованы определенными положениями и энергией. Будем считать, что энтропия рассматриваемого вещества в описанном состоянии равна нулю*. При повышении

* Утверждение, что энтропия идеального кристалла при 0 К равна нулю, составляет содержание третьего закона термодинамики.

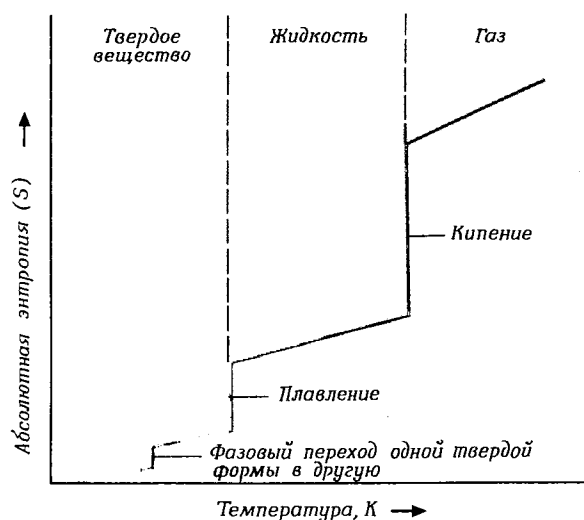


Рис. 18.5. Изменения энтропии при повышении температуры вещества, начиная от абсолютного нуля.

температуры структурные единицы кристаллической решетки начинают накапливать энергию. В кристаллическом твердом веществе атомы или молекулы, образующие решетку, ограничены в своих пространственных перемещениях. Тем не менее они могут накапливать энергию в форме колебательного движения относительно занимаемых ими в решетке положений. Теперь уже не все молекулы находятся в низшем возможном энергетическом состоянии, а распределены по ряду энергетических состояний, допустимых для атомов и молекул кристаллической решетки. Это увеличение числа допустимых энергетических состояний в какой-то мере соответствует расширению газа в опыте, показанном на рис. 18.1. Энтропия газа при расширении увеличивается, поскольку возрастает объем, доступный для движения газовых молекул. Возрастание энтропии кристаллической решетки при повышении температуры объясняется увеличением числа допустимых энергетических состояний, по которым распределяются молекулы или атомы.

Интересно проследить, что происходит с энтропией рассматриваемого нами вещества при дальнейшем его нагревании. Допустим, что при некоторой температуре происходит фазовый переход и вещество из одной твердой формы переходит в другую. Это означает, что расположение атомов или молекул в структурной единице кристалла несколько меняется, и, возможно, кристаллическая решетка становится менее упорядоченной*. Подобно фазовым переходам других типов, такое фазовое превращение происходит внезапно при постоянной температуре, как, например, при превращении твердого вещества в жидкость. Оно сопровождается изменением энтропии, так как прежнее и новое расположение атомов или молекул в кристаллической решетке не характеризуется в точности одинаковой степенью неупорядоченности.

На рис. 18.5 показано изменение энтропии нашего воображаемого вещества при повышении температуры. Обратим внимание на то, что изменение энтропии S с ростом температуры происходит плавно вплоть до фазового перехода из одного кристаллического состояния в другое; в этот момент происходит резкое изменение S при постоянной температуре. При температурах более высоких, чем температура фазового

* В качестве примера фазового превращения твердого вещества из одного кристаллического состояния в другое укажем, что серое олово при 13°C переходит в другую твердую форму, называемую белым оловом. Белое олово устойчиво выше, а серое олово ниже температуры перехода. Белое олово имеет более высокую энтропию, чем серое олово.

перехода, энтропия S с повышением температуры снова плавно возрастает вплоть до температуры плавления твердого вещества.

При плавлении твердого вещества структурные единицы его кристаллической решетки уже не ограничены определенными положениями относительно друг друга и получают возможность свободно перемещаться по всему объему, доступному для такой структурной единицы. Эта дополнительная свобода движения индивидуальных молекул приводит к значительному возрастанию энтропии вещества. Поэтому при температуре плавления происходит скачкообразное возрастание энтропии вещества. При нагревании расплава твердого вещества его температура снова продолжает повышаться и вместе с ней плавно возрастает энтропия.

УПРАЖНЕНИЕ 18.2

На рис. 18.5 показано, что энтропия жидкости возрастает при повышении температуры. Чем объясняется это повышение энтропии?

Решение. При повышении температуры средняя кинетическая энергия молекул жидкости увеличивается. По мере повышения темпера-

туры в каждый момент времени увеличивается число молекул с более высокими энергиями. Более широкое распределение молекул по энергии является мерой возрастания энтропии. Таким образом, возрастание энтропии S молекул жидкости при повышении температуры обусловлено повышением энергии всех типов движения.

При температуре кипения жидкости снова происходит резкое возрастание энтропии. В данном случае оно объясняется преимущественно увеличением объема, в котором могут двигаться молекулы. Такое объяснение качественно согласуется с нашими представлениями об энтропии, поскольку увеличение объема означает возрастание хаотичности. При резком увеличении объема, связанном с переходом из жидкого состояния в газообразное, уменьшается вероятность того, что конкретная молекула будет обнаружена в заданном элементе объема.

Если по окончании испарения при температуре кипения температура газа продолжает повышаться, происходит плавное возрастание энтропии, так как при этом в молекулах газа накапливается все больше энергии. Распределение молекул по скоростям смещается в сторону их высоких значений, как показано на рис. 9.10, ч. 1. В этом случае представление о распределении по целому диапазону энергий, доступных для молекул, снова напоминает нам, что повышение средней энергии означает повышение энтропии.

УПРАЖНЕНИЕ 18.3

Укажите, какое вещество в каждой из перечисленных ниже пар веществ имеет большую энтропию, и дайте этому правдоподобное объяснение: а) 1 моль NaCl(тв.) и 1 моль HCl(г.) при 25°C ; б) 2 моля HCl(г.) и 1 моль HCl(г.) при 25°C ; в) 1 моль HCl(г.) и 1 моль Ag(г.) при 25°C ; г) 1 моль $\text{N}_2(\text{тв.})$ при 24 K и 1 моль $\text{N}_2(\text{г.})$ при 298 K .

Решение. а) Газообразный HCl имеет большую степень неупорядоченности и поэтому более высокую молярную энтропию. б) Образец,

содержащий 2 моля HCl , обладает вдвое большей энтропией, чем образец, содержащий 1 моль того же вещества. в) Образец HCl имеет большую энтропию, поскольку молекулы HCl способны накапливать энергию большим числом способов, чем атомы Ag . Они могут вращаться, а расстояние H—Cl периодически может меняться при колебательном движении молекул. г) Газообразный образец N_2 имеет большую энтропию, поскольку его энтропия включает вклады, обусловленные плавлением и кипением N_2 .

УПРАЖНЕНИЕ 18.4

Предскажите, каким будет изменение энтропии системы в перечисленных ниже реакциях — положительным или отрицательным:

- а) $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ (при 25°C)
- б) $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$
- в) $\text{N}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г.})$
- г) $\text{N}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г.})$
- д) $\text{Ag}^+(\text{водн.}) + \text{Cl}^-(\text{водн.}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{тв.})$

Решение. а) Изменение энтропии в данном процессе положительно, поскольку в нем участвует всего одно вещество, переходящее из жидкого в газообразное состояние. Нам уже известно, что фазовый переход из жидкого в газообразное состояние приводит к повышению энтропии (см. рис. 18.5).

б) Изменение энтропии в данном случае положительно, поскольку из одного твердого вещества получают другое твердое вещество

и газ. Газообразные вещества обычно обладают большей энтропией, чем твердые, и поэтому во всех случаях, когда продукты содержат больше молей газообразных веществ, чем реагенты, изменение энтропии, скорее всего, положительно.

в) Изменение энтропии при образовании аммиака из водорода и азота отрицательно, потому что в результате данной реакции происходит уменьшение числа молей газообразного продукта по сравнению с газообразными реагентами.

г) В этой реакции изменение энтропии должно быть невелико, потому что число молей газообразных реагентов и продуктов реакции одинаково. Основываясь на приведенных выше рассуждениях, знак ΔS предсказать нельзя, но можно быть уверенным, что ΔS является малой величиной.

д) Изменение энтропии при осаждении соли из раствора отрицательно. Ионы в растворе могут свободно перемещаться по всему его объему, тогда как в твердом веществе они ограничены своими положениями в кристаллической решетке.

18.4. Вычисление изменений энтропии

Изменение энтальпии в химической реакции обычно нетрудно измерить при помощи калориметра, как описано в разд. 4.7, ч. 1. Однако для измерения изменений энтропии не существует столь простых способов. Тем не менее с помощью различных способов измерений можно определить абсолютную энтропию большого числа веществ при любой температуре. При получении значений энтропии исходят из того, что энтропия всякого чистого кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю. В приложении Г приведена таблица значений абсолютной энтропии (обычно обозначаемой как S°) многих веществ. Эти значения выражены в единицах, имеющих размерность Дж/(К·моль).

Изменение энтропии в химической реакции определяется разностью между суммарной энтропией всех продуктов и суммарной энтропией всех реагентов. Например, в реакции общего типа



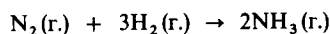
полное изменение энтропии определяется выражением

$$\Delta S^\circ = [pS^\circ(P) + qS^\circ(Q) + \dots] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B) + \dots] \quad (18.9)$$

Другими словами, следует просуммировать абсолютные энтропии всех продуктов, умноженные на стехиометрические коэффициенты продуктов в полном уравнении реакции, а затем вычесть аналогичную сумму энтропий для всех реагентов рассматриваемой реакции.

УПРАЖНЕНИЕ 18.5

Вычислите ΔS° для реакции синтеза аммиака из N_2 (г.) и H_2 (г.):



Решение. Пользуясь уравнением (18.9), находим

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ(NH_3) - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$$

Подставляя сюда соответствующие значения S° из приложения Г, получаем

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 \text{ моля } [192,5 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] - \\ &\quad - \{1 \text{ моль } [191,5 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] + \\ &\quad + 3 \text{ моля } [130,58 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})]\} = \\ &= -198,2 \text{ Дж}/\text{К} \end{aligned}$$

Значение ΔS° оказалось отрицательным, как мы и предсказывали в упражнении 18.4 при ответе на вопрос «в».

18.5. Функция свободной энергии

Пока что мы еще не пытались с помощью термодинамики предсказывать, может ли быть самопроизвольной та или иная реакция. Мы только показали, что самопроизвольный характер реакции определяется при помощи двух термодинамических понятий – энтропии и энтальпии. Прежде чем перейти к интересующим нас предсказаниям, придется ввести еще третью функцию, которая связывает между собой энтропию и энтальпию. Эта функция называется **свободной энергией**, или свободной энергией Гиббса, по имени американского математика и термодинамика Д. У. Гиббса (1839–1903), который впервые предложил ее использовать (см. рис. 18.6). Свободная энергия G связана с энтальпией и энтропией выражением

$$G = H - TS \quad (18.10)$$

где T – абсолютная температура. Свободная энергия, подобно энтальпии и энтропии, через которые она выражается, является функцией состояния.

Для процесса, протекающего при постоянных температуре и давлении, изменение свободной энергии определяется выражением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18.11)$$

Процесс, который в результате уменьшения энергии (отрицательное ΔH) и возрастания неупорядоченности (положительное ΔS) самопроизвольно смещается в сторону равновесия, должен характеризоваться отрицательным значением изменения свободной энергии ΔG . Между знаком ΔG для какой-либо реакции и ее самопроизвольным протеканием при постоянных температуре и давлении существует простое соотношение, которое можно сформулировать следующим образом:

1. Если ΔG отрицательно, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.
2. Если ΔG равно нулю, реакция находится в состоянии равновесия, т.е. не обладает движущей силой, заставляющей ее протекать в каком-либо направлении.
3. Если ΔG положительно, реакция в прямом направлении не может протекать самопроизвольно; для того чтобы она протекала в прямом направлении, над системой должна быть выполнена работа со стороны окружения. Однако обратная реакция идет самопроизвольно.

Часто проводят аналогию между изменением свободной энергии в самопроизвольной реакции и изменением потенциальной энергии камня, скатывающегося с холма. Уменьшение потенциальной энергии в поле земного притяжения является причиной



Рис. 18.6. Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903). Он первым из выпускников американских университетов был удостоен научного звания доктора философии (Иельский университет, 1863 г.). Впоследствии Гиббс стал одним из выдающихся математиков своего времени. С 1871 г. и до своей смерти он заведовал кафедрой математической физики в Иельском университете. Гиббс внес выдающийся вклад в термодинамику и заложил теоретические основы химической термодинамики.

движения камня вниз до тех пор, пока он не достигнет внизу, в долине, состояния с минимумом потенциальной энергии (рис. 18.7, *а*). Точно так же уменьшение свободной энергии химической системы (отрицательное ΔG) является движущей силой реакции, которая протекает до тех пор, пока свободная энергия не достигнет минимального значения (см. рис. 18.7, *б*). По достижении этого минимума система оказывается в состоянии равновесия. В любом самопроизвольном процессе, протекающем при постоянных температуре и давлении, свободная энергия всегда уменьшается. Как видно из рис. 18.7, *б*, равновесие может быть достигнуто в результате самопроизвольного изменения системы в одном из двух направлений – со стороны реагентов или со стороны продуктов.

Чтобы проиллюстрировать эти представления, обратимся снова к реакции синтеза аммиака из азота и водорода. Вообразим, что в реакционный сосуд, в котором поддерживаются постоянные температура и давление, поместили определенное число молей азота и втрое большее число молей водорода. Как уже говорилось при обсужде-

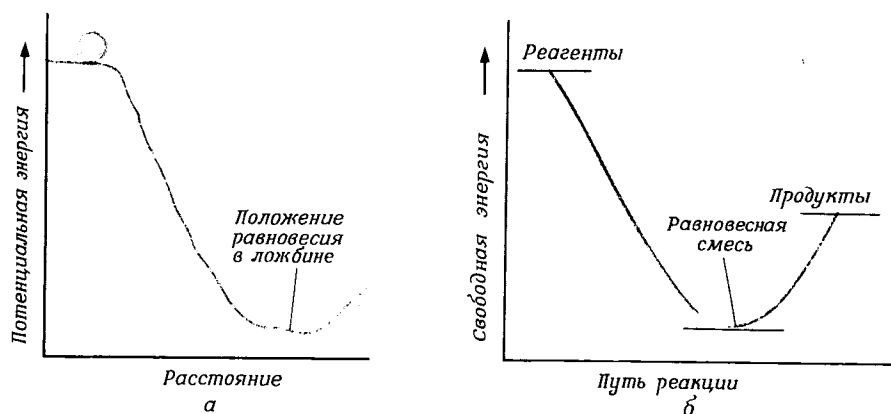


Рис. 18.7. Аналогия между изменением потенциальной энергии камня, скатывающегося с холма (*а*), и изменением свободной энергии в самопроизвольной реакции (*б*). Положение равновесия в случае «а» определяется минимумом потенциальной энергии, которой может обладать система. Положение равновесия в случае «б» определяется минимумом свободной энергии, которой может обладать система.

нии синтеза аммиака, его образование оказывается неполным, так как в системе устанавливается равновесие, при котором в реакционном сосуде содержится смесь N_2 , H_2 и NH_3 . Свободная энергия системы уменьшается (отрицательное ΔG) до тех пор, пока не будет достигнуто это равновесие. После того как равновесие достигнуто, самопроизвольного образования NH_3 не происходит. Условием равновесия является достижение минимума свободной энергии, доступного для системы при заданных температуре и давлении. Если система уже достигла равновесия, для увеличения выхода NH_3 из N_2 и H_2 необходимо повысить свободную энергию (положительное ΔG).

Положения равновесия можно достигнуть, исходя не только из N_2 и H_2 . К нему можно приблизиться, исходя из соответствующего количества NH_3 . При постоянных температуре и давлении аммиак разлагается на N_2 и H_2 до тех пор, пока не установится равновесие. Этот процесс также протекает самопроизвольно, с уменьшением свободной энергии системы по мере приближения к положению равновесия. Равновесие можно достичь как со стороны реагентов, так и со стороны продуктов, что в общем виде показано на рис. 18.7,б.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ΔG

Мы уже упоминали, что свободная энергия является функцией состояния. Это означает, что стандартные свободные энергии образования веществ можно табулировать точно таким же образом, как табулируются стандартные энтальпии образования. Важно помнить, что стандартные значения этих функций относятся к определенному набору условий, или стандартных состояний (см. разд. 4.5, ч. 1). Стандартным состоянием для газообразных веществ является давление в 1 атм. Для твердых веществ стандартным является чистое кристаллическое состояние, а для жидкостей – чистая жидкость. Для веществ в растворах стандартным состоянием считается концентрация 1 моль/л; для более точных исследований в такое определение приходится вводить некоторые поправки, но мы можем обойтись без них. При табулировании данных обычно выбирают температуру 25°C. Точно так же, как и для стандартных теплот образования, свободные энергии элементов в их стандартных состояниях условно полагают равными нулю. Такой условный выбор точки отсчета не оказывает влияния на величину, которой мы в действительности интересуемся, а именно на разность свободных энергий между реагентами и продуктами. Правила определения стандартных состояний сформулированы в табл. 18.1. Таблица стандартных свободных энергий образования помещена в приложении Г.

С помощью стандартных энергий образования удобно вычислять стандартное изменение свободной энергии для произвольного химического процесса. Для реакции общего вида



стандартное изменение свободной энергии определяется выражением

$$\Delta G^\circ = [p\Delta G_{\text{обр}}^\circ(P) + q\Delta G_{\text{обр}}^\circ(Q) + \dots] - [a\Delta G_{\text{обр}}^\circ(A) + b\Delta G_{\text{обр}}^\circ(B) + \dots] \quad (18.13)$$

В этом выражении $\Delta G_{\text{обр}}^\circ(P)$ означает стандартную свободную энергию образования продукта P, а все остальные значения $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ имеют аналогичный смысл. В словесном выражении стандартное изменение свободной энергии реакции равно разности между суммой стандартных молярных значений свободных энергий образования отдельных продуктов, каждая из которых умножена на соответствующий стехиометрический коэффициент в полном уравнении реакции, и аналогичной суммой для реагентов.

Какие сведения дает стандартное изменение свободной энергии в химической реакции? Величина ΔG° позволяет судить, будет ли смесь реагентов и продуктов, каждый из которых находится в стандартных условиях, самопроизвольно реагировать в пря-

ТАБЛИЦА 18.1. Условия, при которых определяются стандартные значения свободной энергии

Состояние вещества	Стандартное состояние
Твердое	Чистое твердое вещество
Жидкое	Чистая жидкость
Газообразное	Парциальное давление 1 атм ^а
Растворенное	Обычная концентрация 1 М ^б
Элементное	Стандартная свободная энергия образования элемента в его нормальном состоянии принимается равной нулю

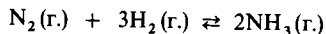
^а Пренебрегая отклонениями от идеальных свойств.

^б Пренебрегая отклонениями от идеальных свойств раствора.

мом направлении с образованием большего количества продуктов (в случае, если ΔG° отрицательно) или в обратном направлении с образованием большего количества реагентов (в случае, если ΔG° положительно). Поскольку значения стандартной свободной энергии известны для большого числа веществ и их несложно найти в доступных справочниках, вычисление стандартного изменения свободной энергии для любой интересующей нас реакции не составляет труда.

УПРАЖНЕНИЕ 18.6

Определите стандартное изменение свободной энергии для следующей реакции при 298 К:



Решение. Из приложения Г находим, что стандартные свободные энергии образования трех интересующих нас веществ имеют следующие значения: для $\text{N}_2(\text{г.})$ $\Delta G^\circ_{\text{обр}} = 0,0$; для $\text{H}_2(\text{г.})$ $\Delta G^\circ_{\text{обр}} = 0,0$; для $\text{NH}_3(\text{г.})$ $\Delta G^\circ_{\text{обр}} = -16,66$ кДж/моль.

Стандартное изменение свободной энергии для рассматриваемой реакции определяется выражением

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{NH}_3) - [3\Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2) + \Delta G^\circ_{\text{обр}}(\text{N}_2)]$$

Подставляя в это выражение численные значения, находим

$$\Delta G^\circ_{\text{обр}} = -33,32 \text{ кДж}$$

Поскольку значение ΔG° отрицательно, при температуре 25°C смесь газов N_2 , H_2 и NH_3 , где каждый газ находится под давлением 1 атм, должна самопроизвольно реагировать с образованием дополнительного количества аммиака. (Напомним, однако, что это еще ничего не говорит о скорости протекания реакции.)

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕМПЕРАТУРА

Займемся теперь более внимательным изучением уравнения (18.11), чтобы выяснить, каким образом функция свободной энергии зависит от изменений энтальпии и энтропии заданного процесса. Если бы не существовало энтропийных эффектов, то все экзотермические реакции, т.е. реакции с отрицательным ΔH , были бы самопроизвольными. Однако энтропийный вклад, определяемый величиной $-T\Delta S$, может повысить или, наоборот, понизить способность реакции к самопроизвольному протеканию. При положительном значении ΔS (которое означает, что конечное состояние процесса более хаотично, или неупорядоченно, чем его начальное состояние) член $-T\Delta S$ вносит отрицательный вклад в общую величину ΔG ; значит, он повышает тенденцию реакции к самопроизвольному протеканию. При отрицательном ΔS член $-T\Delta S$, наоборот, уменьшает тенденцию реакции к самопроизвольному протеканию.

ТАБЛИЦА 18.2. Влияние температуры на самопроизвольное протекание реакции

ΔH	ΔS	ΔG	Свойства реакции	Примеры
–	+	Всегда отрицательное	Реакция самопроизвольна при любых температурах; обратная реакция всегда несамопроизвольна	$2\text{O}_3(\text{г.}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{г.})$
+	–	Всегда положительное	Реакция несамопроизвольна при любых температурах; обратная реакция самопроизвольна	$3\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{г.})$
–	–	Отрицательное при низких температурах, положительное при высоких температурах	Реакция самопроизвольна при низких температурах; обратная реакция становится самопроизвольной при высоких температурах	$\text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв.})$
+	+	Положительное при низких температурах; отрицательное при высоких температурах	Реакция несамопроизвольна при низких температурах, но становится самопроизвольной при высоких температурах	$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$

Если величины ΔH и $-\Delta S$ имеют противоположные знаки, от их относительной величины зависит, будет ли ΔG отрицательным или положительным. В этих случаях важно учитывать температуру процесса. В принципе как ΔH , так и ΔS сами способны изменяться с температурой. Однако на практике эти изменения не очень велики, если только речь идет не о слишком больших изменениях температуры. Таким образом, единственная величина в уравнении

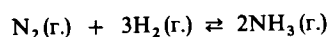
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

которая существенно зависит от температуры, это член $-\Delta S$. Роль энтропийного фактора становится более важной при высоких температурах.

В табл. 18.2 разобраны различные случаи, характеризующиеся тем или иным конкретным соотношением между знаками ΔH и ΔS , а также приведены примеры для каждого такого случая. Применяя изложенные выше качественные критерии для предсказания изменений энтропии, часто удастся предсказать, каким образом должна изменяться величина ΔG в зависимости от температуры.

УПРАЖНЕНИЕ 18.7

а) Предскажите, каким образом будет изменяться значение ΔG° для равновесия



при повышении температуры. б) Вычислите ΔG° этой реакции при 500°C , полагая, что ΔH° и ΔS° не меняются с температурой.

Решение. а) В упражнении 18.5 было показано, что изменение ΔS° для интересующего нас равновесия отрицательно. Это означает, что член $-\Delta S^\circ$ положителен и возрастает при повышении температуры. Стандартное изменение свободной энергии ΔG° представляет собой в данном случае сумму отрицательной величины ΔH° и положительной величины $-\Delta S^\circ$.

Поскольку только последняя из них возрастает при повышении температуры, величина ΔG° становится все менее отрицательной.

б) Значения $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ и S° , необходимые для вычисления ΔH° и ΔS° рассматриваемой реакции, можно взять из приложения Г. Мы уже выполняли эти расчеты в упражнении 14.9 (разд. 14.5) и упражнении 18.5 и нашли, что $\Delta H^\circ = -92,38$ кДж и $\Delta S^\circ = -198,2$ Дж/К. Вычислим теперь ΔG° при помощи выражения

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

(Напомним, значок $^\circ$ указывает, что процесс проводится при стандартных условиях.) Полагая, что величины ΔH° и ΔS° не меняются с температурой, и пользуясь значением $T = 500 + 273 = 773$ К, находим

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -92,38 \text{ кДж} + \\ &+ 773 \text{ К} (-198,2 \text{ Дж/К}) \left(\frac{1 \text{ кДж}}{10^3 \text{ Дж}} \right) = \\ &= -92,38 \text{ кДж} + 153,21 \text{ кДж} = 60,83 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Поскольку мы перевели размерность $T\Delta S^\circ$ из джоулей в килоджоули, этот член можно теперь суммировать с членом ΔH° , который также выражен в килоджоулях.

В упражнении 18.6 мы вычислили ΔG° для этой же реакции при 298 К и нашли, что $\Delta G^\circ_{298} = -33,32$ кДж. Таким образом, мы убедились, что при повышении температуры от 29 до 773 К величина ΔG° изменяется от $-33,3$ до $+60,83$ кДж. Конечно, результат, полученный для 773 К, не так точен, как для 298 К, поскольку мы не учли, что ΔH° и ΔS° на самом деле несколько изменяются с повышением температуры. Тем не менее этот результат может рассматриваться как достаточно достоверно приближение. Увеличение ΔG° в сторону положительных значений при повышении температуры согласуется с качественным предсказанием, которое было сделано в ответе на вопрос «а» данного упражнения. Полученный нами результат указывает, что смесь газов N_2 (г.), H_2 (г.) и NH_3 (г.), каждый из которых имеет парциальное давление 1 атм (в стандартном состоянии) должна при 298 К самопроизвольно реагировать с образованием дополнительного количества NH_3 (г.), но та же самая реакция уже не идет самопроизвольно при 773 К. Действительно, при 773 К реакция в указанной смеси газов (находящихся в стандартном состоянии) должна протекать в обратном направлении, с образованием дополнительного количества N_2 (г.) и H_2 (г.).

18.6. Свободная энергия и константа равновесия

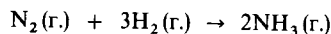
Хотя мы имеем удобный способ быстрого определения ΔG° реакции по табличным значениям свободных энергий образования реагентов и продуктов, обычно нам нужно знать направление самопроизвольного изменения в системах, не находящихся в стандартных условиях. Для любого химического процесса общее соотношение между изменением свободной энергии при стандартных условиях ΔG° и изменением свободной энергии при любых других условиях определяется выражением

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 RT \lg Q \quad (18.14)$$

В этом выражении R – молярная газовая постоянная, входящая в уравнение состояния идеального газа и равная $8,314$ Дж/(К · моль); T – абсолютная температура, а Q – кажущаяся константа равновесия (см. разд. 14.4), которая соответствует рассматриваемой химической реакции и заданному составу реакционной смеси.

УПРАЖНЕНИЕ 18.8

Вычислите ΔG при 298 К для реакции



если реакционная смесь состоит из N_2 при парциальном давлении 1,0 атм, H_2 при 3,0 атм и NH_3 при 1,0 атм.

Решение. Согласно приведенному полному уравнению реакции и заданным условиям, кажущаяся константа равновесия должна иметь следующее значение:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(1,0)^2}{1,0(3,0)^3} = 3,7 \cdot 10^{-2}$$

Стандартное изменение свободной энергии было вычислено еще в упражнении 18.6, где найдено, что $\Delta G_{298}^\circ = -33,32$ кДж. Таким образом,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + 2,303 RT \lg Q = (-33,32 \text{ кДж}) + \\ &+ 2,303 (8,314 \text{ Дж/К}) (298 \text{ К}) \times \\ &\times \left(\frac{1 \text{ кДж}}{10^3 \text{ Дж}} \right) \lg (3,7 \cdot 10^{-2}) = \\ &= -33,32 \text{ кДж} + (-8,17 \text{ кДж}) = \\ &= -41,49 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Следовательно, при изменении парциальных давлений N_2 , H_2 и NH_3 от стандартных значений (равных 1 атм) до 1,0; 3,0 и 1,0 атм соответственно изменение свободной энергии становится более отрицательным, изменяясь от $-33,32$ до $-41,49$ кДж. Возрастание отрицательного значения ΔG при повышении парциального давления H_2 от 1,0 до 3,0 атм указывает на увеличение «движущей силы» образования NH_3 . Этот результат соответствует предсказанному на основании принципа Ле Шателье, согласно которому повышение P_{H_2} должно смещать равновесие в сторону образования продуктов реакции, в результате чего образуется больше NH_3 .

Когда система находится в равновесии, ΔG должно быть равно нулю, а кажущаяся константа равновесия Q должна, по определению, совпадать с истинной константой равновесия K (см. разд. 14.4). Таким образом, для системы, находящейся в состоянии равновесия (когда $\Delta G = 0$ и $Q = K$), уравнение (18.14) преобразуется следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 RT \lg Q \quad (18.14)$$

$$0 = \Delta G^\circ + 2,303 RT \lg K$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \lg K \quad (18.15)$$

Из уравнения (18.15) следует, что если величина ΔG° отрицательна, то $\lg K$ должен быть положительным. Но положительное значение $\lg K$ означает, что $K > 1$. И наоборот, если ΔG° имеет положительное значение, то $\lg K$ — отрицательная величина, а это в свою очередь означает, что $K < 1$. Таким образом,

если ΔG° отрицательно, то $K > 1$

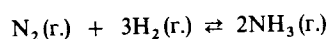
если ΔG° равно нулю, то $K = 1$

если ΔG° положительно, то $K < 1$

Зная ΔG° реакции, по уравнению (18.15) можно вычислить значение константы равновесия. Однако при этом следует быть внимательным к выбору единиц. Имея дело с газами, нужно выражать концентрации реагентов и продуктов через их парциальные давления в атмосферах. Концентрации чистых твердых веществ полагаются равными 1, а если в реакции участвуют смеси жидкостей, концентрация каждой из них выражается в мольных долях. Для веществ в растворах следует пользоваться молярными концентрациями.

УПРАЖНЕНИЕ 18.9

По данным о стандартных энергиях образования вычислите константу равновесия следующей реакции при 25°C :



Решение. Константа равновесия этой реакции описывается выражением

$$K = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

где концентрации газов выражены через их парциальные давления (в атмосферах). Стандартное изменение свободной энергии для рассматриваемой реакции было вычислено в упражнении 18.6, где оно найдено равным $-33,32$ кДж. Подставляя это значение в уравнение (18.15), находим

$$\begin{aligned} -33\,320 \text{ Дж} &= \\ &= -2,303 [8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] (298 \text{ К}) \lg K_p \\ \lg K_p &= 5,85 \end{aligned}$$

Потенцируя это равенство, получаем

$$K_p = 7,0 \cdot 10^5$$

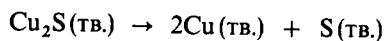
Это большая величина для константы равновесия. Сравните ее со значениями константы равновесия рассматриваемой реакции при повышенных температурах, приведенными в табл. 14.4. Если бы можно было найти катализатор позволяющий достаточно быстро проводить реакцию N_2 с H_2 при комнатной температуре, не потребовалось бы вести ее при высоких давлениях, чтобы сместить равновесие в сторону образования NH_3 .

G и работа

Свободная энергия имеет еще одно интересное свойство, которое вытекает из того обстоятельства, что она связана со степенью самопроизвольности процесса. Каждый самопроизвольно протекающий процесс может быть использован для выполнения полезной работы, по крайней мере в принципе. Например, падение водопада несомненно представляет собой самопроизвольный процесс. Он принадлежит к числу таких процессов, с помощью которых можно получать полезную работу, заставляя падающую воду вращать лопасти турбины. Точно так же при сгорании бензина в цилиндрах автомобильного двигателя выполняется полезная работа перемещения автомобиля. Количество работы, получаемой в конкретном процессе, зависит от того, как он проводится. Например, если сжечь литр бензина в открытом сосуде, то мы вообще не получим полезной работы. В автомобильном двигателе общая эффективность получения работы невысока, приблизительно 20%. Если бы бензин реагировал с кислородом при других, более благоприятных условиях, то при этом можно было бы получить гораздо большее количество работы. На практике мы никогда не получаем максимального количества работы, возможного с теоретической точки зрения. Однако чтобы иметь представление о том, насколько успешно мы извлекаем работу из процессов на практике, полезно знать, какое максимальное количество работы в принципе можно получить в результате каждого конкретного процесса. Термодинамика утверждает, что *максимальная полезная работа, которая может быть получена при помощи самопроизвольного процесса, проводимого при постоянных температуре и давлении, равна изменению свободной энергии в этом процессе.*

Для несамопроизвольных процессов изменение свободной энергии является мерой минимального количества работы, которую следует выполнить, чтобы вызвать протекание процесса. В действительности приходится затрачивать большее количество работы, чем этот теоретический минимум, что объясняется неэффективностью способов, с помощью которых вызывают протекание несамопроизвольных процессов.

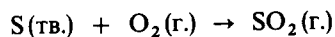
Рассмотрение свободной энергии играет очень важную роль при исследованиях многих несамопроизвольных реакций, которые мы хотели бы провести для наших собственных нужд или которые происходят в природе. Допустим, например, что мы хотим извлечь металл из его руды. Возьмем в качестве примера реакцию



$$\Delta G^\circ = +86,2 \text{ кДж}; \quad \Delta H^\circ = +79,5 \text{ кДж} \quad (18.16)$$

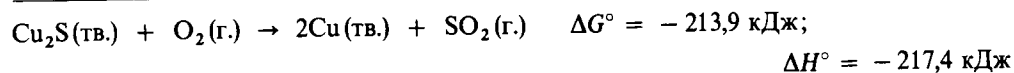
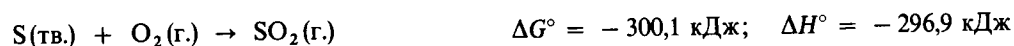
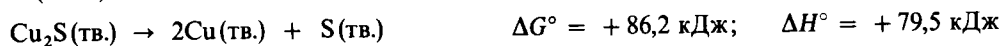
Это эндотермическая и в высшей степени несамопроизвольная реакция. Очевидно, из Cu_2S нельзя получить металлическую медь, просто катализируя реакцию (18.16). Для

того чтобы вызвать протекание этой реакции, придется каким-то образом выполнять над ней работу. Это можно сделать, сочетая указанную реакцию с какой-либо другой реакцией, так чтобы суммарная реакция оказалась самопроизвольной. Рассмотрим, например, реакцию



$$\Delta G^\circ = -300,1 \text{ кДж}; \quad \Delta H^\circ = -296,9 \text{ кДж} \quad (18.17)$$

Это экзотермическая и самопроизвольная реакция. Суммирование реакций (18.16) и (18.17) дает



Изменение свободной энергии суммарной реакции представляет собой алгебраическую сумму изменений свободной энергии двух реакций; то же самое относится к полному изменению энтальпии. Поскольку отрицательное изменение свободной энергии второй реакции превышает положительное изменение свободной энергии первой реакции, суммарная реакция имеет большое и отрицательное стандартное изменение свободной энергии.

Объединение двух или нескольких реакций для того, чтобы вызвать протекание несамопроизвольного химического процесса, играет важную роль в биохимических системах. Многие реакции, без которых не могла бы поддерживаться жизнь, не способны протекать самопроизвольно вне человеческого организма. Однако эти столь необходимые реакции идут в организме благодаря тому, что они объединяются с ре-

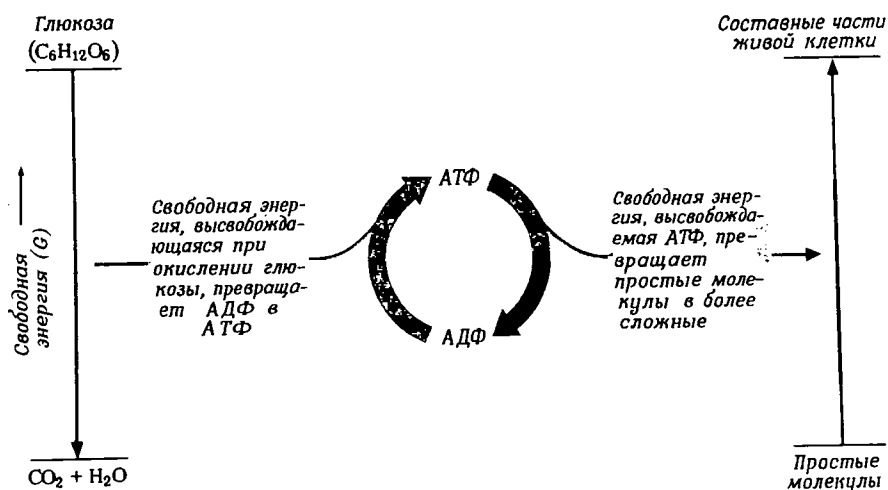
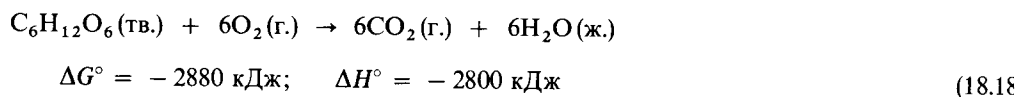


Рис. 18.8. Схематическая диаграмма некоторых превращений свободной энергии в процессе метаболизма живой клетки. Окисление глюкозы с образованием CO_2 и H_2O приводит к выделению свободной энергии. Выделившаяся свободная энергия идет на превращение АДФ в более энергоемкое вещество АТФ. Молекулы АТФ затем используются по мере необходимости как источник энергии для превращения простых молекул в более сложные составные части живой клетки. Когда молекула АТФ выделяет свободную энергию, она превращается в молекулу АДФ.

акциями, протекающими самопроизвольно с выделением энергии. Выделение энергии в процессе метаболизма продуктов питания является первичным источником необходимой свободной энергии. Например, такое соединение, как глюкоза $C_6H_{12}O_6$, самопроизвольно окисляется в организме с выделением значительного количества энергии



Эта энергия расходуется организмом на выполнение полезной работы. В частности энергия, выделяемая при окислении глюкозы, используется на осуществление реакций требующих затраты энергии. Один из вариантов такого сочетания реакций схематически изображен на рис. 18.8. В рассматриваемом процессе важную роль играет аденозинтрифосфат (АТФ) — очень энергоемкая молекула. Когда АТФ превращается в несколько менее энергоемкую молекулу аденозиндифосфата (АДФ), выделяется энергия которая расходуется на осуществление других химических реакций. Выделяемая при окислении глюкозы энергия частично идет на превращение АДФ обратно в АТФ. Взаимные превращения АТФ — АДФ используются в организме как способ запасания энергии и ее высвобождения для проведения необходимых реакций. Сочетание реакций, когда свободная энергия, выделяемая в одной из реакций, расходуется на проведение другой реакции, происходит при обязательном участии катализаторов, роль которых выполняют ферменты. В гл. 25, посвященной биосфере, мы рассмотрим энергетические соотношения в живых системах более подробно.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

В данной главе представления о равновесии были рассмотрены с термодинамической точки зрения. Мы установили, что любая система в результате процесса, приводящего к уменьшению свободной энергии системы, самопроизвольно приближается к равновесию. Функция свободной энергии G выражается через две функции состояния — энтальпию H и энтропию S . Для процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, выполняется соотношение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Изменение энтальпии системы ΔH является мерой изменения потенциальной энергии. Экзотермические процессы (с отрицательным ΔH) имеют тенденцию к самопроизвольному протеканию. Изменение энтропии системы ΔS является мерой изменения хаотичности, или неупорядоченности, системы. Процессы, сопровождающиеся повышением хаотичности системы (с положительным ΔS), имеют тенденцию к самопроизвольному протеканию.

Повышение энтропии системы связано

с повышением числа способов, которыми частицы системы могут быть распределены по допустимым энергетическим состояниям или по пространственным расположениям. Например, повышение объема системы, кинетической энергии поступательного движения или числа частиц — все это приводит к возрастанию энтропии. Стандартное изменение энтропии системы ΔS° можно вычислить при помощи табулированных значений абсолютной энтропии S° . Любой самопроизвольный процесс приводит к возрастанию энтропии Вселенной. Уменьшение энтропии системы сопровождается еще большим возрастанием энтропии окружающей среды, потому что

$$\Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}} > 0$$

Изменение свободной энергии при постоянных температуре и давлении непосредственно связано с самопроизвольностью реакции. Для любого самопроизвольного процесса ΔG отрицательно; положительное ΔG указывает, что рассматриваемый процесс является несамопроизвольным.

звольным. В состоянии равновесия ΔG равно нулю. Изменение свободной энергии есть мера полезной работы, которую может выполнить система при протекании в ней самопроизвольного процесса. Для несамопроизвольного процесса ΔG служит мерой минимального количества работы, которую следует выполнить, чтобы вызвать протекание этого процесса.

Стандартное изменение свободной энергии ΔG° любого процесса можно вычислить по табулированным стандартным значениям свободной энергии образования $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$; его можно также вычислить по стандартным изменениям энтальпии и энтропии, пользуясь соотношением $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Изменение температуры приводит к изменению значения ΔG , а в некоторых случаях и к изменению знака ΔG .

Изменение свободной энергии при нестационарных условиях связано со стандартным изменением свободной энергии соотношением $\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303RT \lg Q$. В состоянии равновесия ($\Delta G = 0$, $Q = K$) из этого соотношения следует, что $\Delta G^\circ = -2,303RT \lg K$. Таким образом, стандартное изменение свободной энергии связано с константой равновесия. Это позволяет связать положение химического равновесия со значениями функций ΔH° и $T\Delta S^\circ$, из которых складывается ΔG° .

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Определять понятие «самопроизвольность» и применять его для указания конкретных самопроизвольных процессов.
2. Описывать связь энтропии с хаотичностью, или неупорядоченностью, системы.
3. Формулировать второй закон термодинамики.
4. Предсказывать, является ли изменение энтропии заданного процесса положительным, отрицательным или же близким к нулю.
5. Описывать, как и почему изменяется энтропия вещества при повышении

температуры или при фазовом превращении, начиная рассмотрение с чистого кристаллического вещества при 0 К.

6. Вычислять ΔS любой реакции по табулированным абсолютным значениям энтропии S° .
7. Определять свободную энергию через энтальпию и энтропию.
8. Объяснять, каким образом знак изменения свободной энергии ΔG определяет, является ли рассматриваемый процесс самопроизвольным в прямом направлении.
9. Вычислять стандартное изменение свободной энергии при постоянных температуре и давлении ΔG° любого процесса по табулированным значениям стандартных энергий образования реагентов и продуктов.
10. Перечислять стандартные условия для различных веществ, используемые при табулировании стандартных свободных энергий образования.
11. Предсказывать, каким образом изменяется при повышении температуры величина ΔG , если известны знаки ΔH и ΔS .
12. Вычислять ΔG° при любой заданной температуре по известным значениям ΔS_{298}° и ΔH_{298}° .
13. Вычислять изменение свободной энергии ΔG при нестандартных условиях по заданным значениям ΔG° , температуры и данным, необходимым для вычисления кажущейся константы равновесия.
14. Вычислять ΔG° по заданному значению K и проделывать обратную операцию.
15. Описывать соотношение между ΔG и работой, которая может быть получена при протекании самопроизвольного процесса.

Важнейшие понятия

К числу важнейших терминов и выражений, впервые введенных в данной главе, относятся следующие:

Абсолютная энтропия S° (разд. 18.4) – энтропия конкретного вещества при заданной температуре и в определенном физическом состоянии, отсчитываемая от нулевой энтропии для чистого твердого вещества

при температуре абсолютного нуля.

Второй закон термодинамики (разд. 18.1) — основанное на нашем опыте утверждение, согласно которому определяется направление процессов, протекающих в природе: если процесс протекает самопроизвольно в одном направлении, то он является самопроизвольным в противоположном направлении. Существуют разнообразные формулировки второго закона, однако все они связаны с представлением о самопроизвольном протекании процессов. Одна из наиболее распространенных формулировок, содержащаяся в большинстве учебников химии, гласит, что любой самопроизвольный процесс сопровождается увеличением энтропии Вселенной.

Колебательная и вращательная энергии (разд. 18.3) — виды энергии молекул, соответствующие колебательному движению атомов относительно друг друга или вращательному движению молекулы как целого; молекулы могут накапливать энергию этих видов точно так же, как и кинетическую энергию поступательного движения.

Самопроизвольный процесс (разд. 18.1) — процесс, способный протекать в направлении, описываемом соответствующим

уравнением или словесно, без необходимости затраты энергии внешнего источника. Процесс может быть самопроизвольным даже в том случае, если он протекает чрезвычайно медленно. Для любого самопроизвольного процесса изменение свободной энергии ΔG является отрицательной величиной.

Свободная энергия (разд. 18.5) — термодинамическая функция состояния, определяемая через энтальпию и энтропию в форме соотношения $G = H - TS$. Изменение состояния системы при постоянных температуре и давлении сопровождается изменением свободной энергии, которое определяется соотношением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Энтропия (разд. 18.2) — термодинамическая функция, связанная с числом различных эквивалентных энергетических состояний или пространственных расположений, в которых может находиться система. Энтропия является термодинамической функцией состояния, а это означает, что если заданы условия существования системы, т.е. температура, давление и т.п. факторы, то энтропия системы определена однозначно.

ЗАДАЧИ

Самопроизвольные процессы и энтропия

18.1. Укажите, какой из следующих процессов является самопроизвольным: а) вкатывание камня вверх по склону холма; б) ржавление гвоздя; в) собирание осколков разбитого стакана; г) набирание букв при печатании книги; д) осмос воды в раствор NaCl; е) развитие ребенка во взрослого человека.

18.2*. Какое вещество в каждой из перечисленных ниже пар веществ должно предположительно обладать большей абсолютной энтропией (будем считать, что каждое вещество находится под давлением в 1 атм): а) 1 моль He (г.) при 25°C или 1 моль He (г.) при 25 K; б) 1 моль H₂ (г.) при 25°C или 2 моля H (г.) при 25°C; в) 1 моль H₂O (ж.) при 100°C или 1 моль H₂O (г.) при 100°C; г) 1 моль HCl (г.) при 25°C или 1 моль HCl (водн.) при 25°C; д) 1 моль CH₄ (г.) при 25°C или 1 моль C₂H₆ (г.) при 25°C? Поясните в каждом случае свои ответы.

18.3. Как должна соотноситься абсолютная

энтропия (в молярном выражении) каждого из перечисленных веществ с абсолютной энтропией F₂ (г.): а) F₂ (тв.); б) OF₂ (г.); в) F (г.); г) LiF (тв.)?

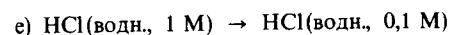
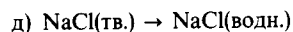
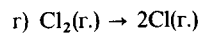
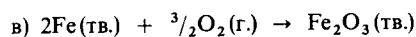
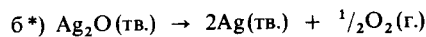
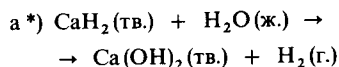
18.4. Пользуясь данными приложения Г, Г, сравните значение абсолютной энтропии при 298 K веществ в каждой перечисленной ниже паре: а) O₂ (г.) и O₃ (г.); б) C (алмаз) и C (графит); в) Br₂ (г.) и Br₂ (ж.); г) NaCl (тв.) и MgCl₂ (тв.). Объясните причину различия в S° в каждом случае.

Изменения энтропии

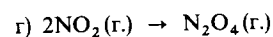
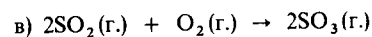
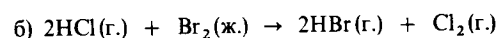
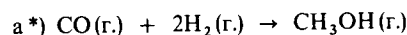
18.5*. Предскажите знак ΔS системы в каждом из следующих процессов: а) испарение 1 моля CCl₄ (ж.); б) смешение 10 г спирта с 25 г воды; в) осаждение AgCl (тв.) при смешении NaCl (водн.) и AgNO₃ (водн.).

18.6*. Предскажите изменение (положительное или отрицательное) энтропии системы

в каждой из следующих реакций:



18.7*. По табулированным значениям S° из приложения Г вычислите ΔS° каждой из следующих реакций:



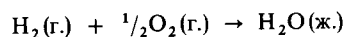
Согласуется ли в каждом случае знак величины ΔS° с тем, который следует ожидать на основе качественных соображений? Поясните свой ответ.

18.8. Инсектицид ДДТ применяют в сельском хозяйстве путем распыления на больших площадях. Со временем ДДТ распространяется в окружающей среде, попадая из почвы в растения и водоемы. В озерах он накапливается в жировых тканях рыб. Если рассматривать ДДТ как «систему», то как вы опишете изменения энтропии в указанных выше процессах? Какое изменение энтропии необходимо, чтобы удалить ДДТ из окружающей среды? Как может быть достигнуто такое изменение энтропии? Осуществим ли такой процесс?

18.9. Согласно второму закону термодинамики, любой самопроизвольный процесс приводит к возрастанию энтропии Вселенной. Однако энтропия воды при замерзании уменьшается. Объясните, почему оба утверждения не противоречат друг другу.

Свободная энергия

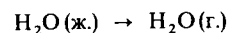
18.10*. Реакция



при 25°C протекает самопроизвольно, хотя сопровождается уменьшением хаотичности системы. Объясните, как это происходит.

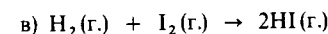
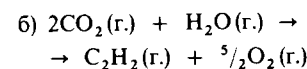
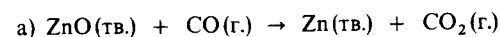
18.11. Как величина ΔG связана с самопроизвольным характером процесса, скоростью реакции, степенью протекания реакции, направлением, из которого реакция приближается к равновесию?

18.12. Вычислите ΔG_{298}° процесса

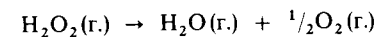


по данным из приложения Г. Почему ΔG_{298}° является положительной величиной?

18.13*. Пользуясь данными из приложения Г, вычислите стандартное изменение свободной энергии каждого из перечисленных ниже процессов. Для каждого случая укажите, является ли реакция самопроизвольной при стандартных условиях.

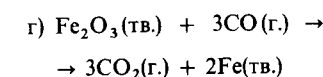
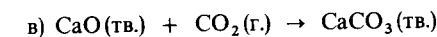
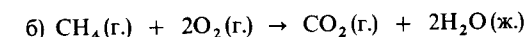
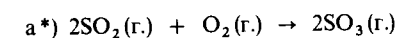


18.14. Вычислите ΔG_{298}° реакции



исходя из того, что $\Delta H_{298}^\circ = -106 \text{ кДж}$ и $\Delta S_{298}^\circ = +58 \text{ Дж/К}$. Следует ли ожидать, что $\text{H}_2\text{O}_2(\text{г.})$ является очень устойчивым при 298 К? Кратко поясните свой ответ.

18.15*. Пользуясь данными из приложения Г, вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG° для каждой из приведенных ниже реакций. В каждом случае покажите, что $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

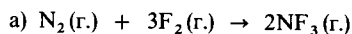


18.16. Вычислите ΔG° процесса алмаз $\rightarrow$ графит при 25°C. Если этот процесс самопроизвольный, то почему алмаз не превращается в графит?

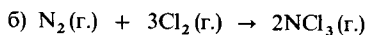
Свободная энергия и температура

18.17. Отнесите каждую из приведенных ниже реакций к одному из четырех возможных типов согласно классификации, приведенной

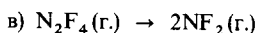
в табл. 18.2:



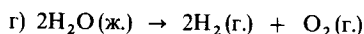
$$\Delta H^\circ = -249 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = -278 \text{ Дж/К}$$



$$\Delta H^\circ = +460 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = -275 \text{ Дж/К}$$

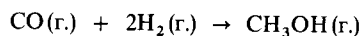


$$\Delta H^\circ = 85 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = 198 \text{ Дж/К}$$



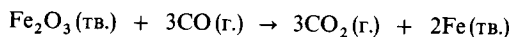
$$\Delta H^\circ = 572 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = 329 \text{ Дж/К}$$

18.18*. а) Пользуясь данными приложения Г, предскажите, как должно изменяться ΔG° при повышении температуры реакции



б) Вычислите ΔG° этой реакции при 500°C , полагая, что ΔH° и ΔS° не изменяются в зависимости от температуры.

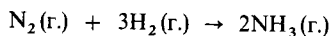
18.19. В металлургии для получения металлического железа из его оксида используется реакция



При какой температуре эта реакция становится самопроизвольной при стандартных условиях?

Свободная энергия и концентрация

18.20*. а) Качественно объясните, как изменяется величина ΔG при повышении парциального давления N_2 в реакции:



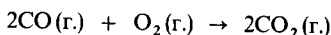
б) Вычислите ΔG этой реакции при условии, что $P_{\text{N}_2} = 5,0$ атм, $P_{\text{NH}_3} = 0,10$ атм и $P_{\text{H}_2} = 2,0$ атм.

18.21. Стандартное изменение свободной энергии реакции



при 25°C равно $-118,4$ кДж/моль. При каком давлении O_2 окажется выполненным условие $\Delta G = 0$ при 25°C ?

18.22. Вычислите ΔG при 298 К реакции

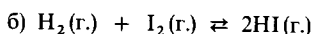
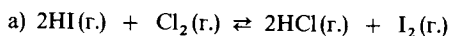


при условии, что реакционная смесь содержит $\text{CO}(\text{г.})$ при парциальном давлении $2,0$ атм,

$\text{O}_2(\text{г.})$ при парциальном давлении $2,0$ атм и $\text{CO}_2(\text{г.})$ при парциальном давлении $10,0$ атм.

Свободная энергия и равновесие

18.23*. Вычислите константу равновесия каждой из приведенных ниже реакций при 298 К, пользуясь данными из приложения Г:

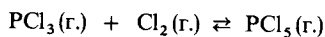


18.24. Вычислите ΔG° при 298 К реакции ионизации H_2O :



Как связаны знак и величина ΔG° с положением равновесия?

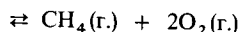
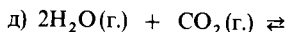
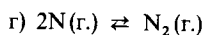
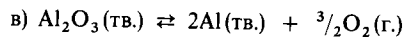
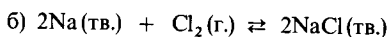
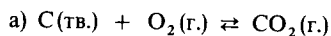
18.25. Равновесная смесь, в которой протекает реакция



при 460 К содержит газы при следующих парциальных давлениях: $P_{\text{PCl}_3} = 0,25$ атм, $P_{\text{Cl}_2} = 0,25$ атм и $P_{\text{PCl}_5} = 0,50$ атм. Вычислите по этим данным ΔG° .

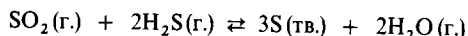
18.26*. Допустим, что $0,10$ М раствор слабой кислоты HX имеет $\text{pH} = 5,83$ при 25°C . Найдите ΔG° реакции диссоциации этой кислоты.

18.27. Основываясь на общих химических соображениях, предскажите, для какой из следующих реакций должно выполняться условие $K > 1$.



В каждом случае предскажите знаки величин ΔH° и ΔS° и кратко обсудите, как эти функции определяют величину K .

[18.28]. Реакция



лежит в основе одного из методов, предложенных для удаления SO_2 из дымовых газов тепловых электростанций. Стандартные сво-

бодные энергии всех участников этой реакции указаны в приложении Г. а) Какова константа равновесия записанной реакции при 298 К? б) Может ли эта реакция, по крайней мере в принципе, служить методом удаления SO_2 ? в) Полагая, что давление паров H_2O равно 25 мм рт.ст. и подбирая условия процесса таким образом, чтобы выполнялось равенство $P_{\text{SO}_2} = P_{\text{H}_2\text{S}}$, вычислите равновесное давление SO_2 в этой системе. г) Реакция в записанном виде является экзотермической. Следует ли ожидать, что предложенный процесс удаления SO_2 окажется более эффективным при повышенных температурах или же, наоборот, он будет менее эффективным?

Дополнительные задачи

18.29. Что называется функцией состояния?

18.30. Не заглядывая в текст или краткое содержание данной главы, напишите уравнение, связывающее ΔG с ΔH и ΔS ; б) ΔG° с ΔG ; в) ΔG° и K .

18.31. Допустим, что поступило новое предложение о катализаторе, который якобы позволяет осуществлять реакцию между N_2 и O_2 с образованием NO_2 , протекающую самопроизвольно при 298 К в стандартных условиях. Разумеется, такой процесс был бы очень ценным способом связывания азота при получении удобрений. Однако это предложение основано на неверных соображениях. Почему?

18.32*. Белки представляют собой биологические молекулы с длинными цепями, построенными из аминокислот. Белковая цепь имеет специфическое расположение, которое удерживается водородными связями между группами $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$, расположенными вдоль цепи (см. разд. 11.5, ч. 1). При денатурации белка, например при варке яйца, повышение тепловой энергии вызывает разрыв водородных связей, и регулярное расположение групп вдоль белковой цепи нарушается. Какие знаки имеют величины ΔH и ΔS в процессе денатурации белка?

18.33. При растяжении резиновой ленточки цепные молекулы резины выстраиваются вдоль направления растяжения. Определите знаки величин ΔH и ΔS для процесса растяжения полоски резины.

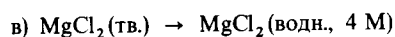
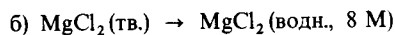
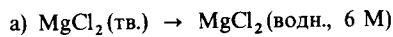
18.34*. Кратко объясните, почему табулированные значения S° для всех чистых веществ имеют положительную величину.

18.35*. В каком из каждых двух следующих случаев больше энтропия: а) перемешанная колода карт или колода карт, уложенная по старшинству; б) игрушки, разбросанные по комнате, или те же игрушки, аккуратно уложенные в ко-

робку; в) телевизионный приемник или его детали в разобранном виде?

[18.36]. Энтропию иногда называют «стрелкой времени», потому что она указывает направление, в котором течет время. Обсудите такое определение энтропии с учетом второго закона термодинамики.

18.37*. Растворимость MgCl_2 при 20°C равна 6 М. Какой из приведенных ниже процессов является самопроизвольным, а какой несамопроизвольным?

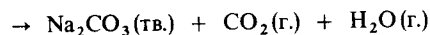
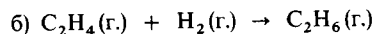
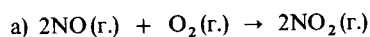


18.38. Укажите, правильно ли каждое из приведенных ниже утверждений. Если оно неправильно, укажите, что в нем неверно. а) Все экзотермические реакции являются самопроизвольными. б) В большинстве самопроизвольных реакций энтропия Вселенной повышается. в) Если эндотермическая реакция имеет положительное ΔS , то изменение свободной энергии, связанное с этим процессом, по мере повышения температуры должно становиться все более отрицательным.

18.39. Если в любом процессе энергия сохраняется, то чем объясняется энергетический кризис?

18.40*. Предскажите знаки величин ΔH , ΔS и ΔG следующих процессов: а) плавление льда при 0°C; б) плавление льда при 25°C; в) плавление льда при -25°C.

18.41. Пользуясь данными, табулированными в приложении Г, вычислите ΔS° и ΔG° каждой из следующих реакций:



18.42. Допустим, что испарение воды при 100°C и давлении 1 атм представляет собой равновесный процесс ($\Delta G = 0$). Если $\Delta H_{\text{исп}} = 40,7$ кДж/моль при 100°C, то каково значение ΔS этого процесса при заданной температуре?

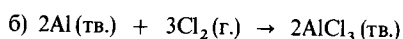
[18.43*]. Допустим, что в биологической полимерной молекуле происходит следующее превращение: естественное состояние $\rightarrow$ денатурированное состояние. а) Если при повышении температуры равновесие смещается вправо, то к какому выводу на основании прин-

ципа Ле Шателье можно прийти относительно знака ΔH° ? б) Если при температуре 60°C величина ΔG отрицательна, а ΔH положительна, какой вывод следует сделать относительно знака и величины ΔS ? Что это означает в отношении структуры полимера?

18.44. Основываясь на приведенных ниже значениях ΔH° и ΔS° каждой реакции, укажите: а) какая из них протекает самопроизвольно при стандартных условиях и 25°C и б) какая реакция будет идти самопроизвольно при повышенных температурах.



$$\Delta H^\circ = -44,7 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = +59,1 \text{ Дж/К}$$

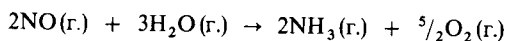


$$\Delta H^\circ = -332 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = -93,4 \text{ Дж/К}$$



$$\Delta H^\circ = +37,6 \text{ кДж}, \Delta S^\circ = +58,5 \text{ Дж/К}$$

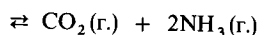
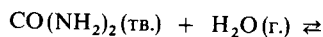
18.45. Можно ли считать реакцию



пригодной для удаления NO из автомобильных выхлопных газов в каталитическом преобразователе при 1000°C ? [В выхлопных газах содержится значительное количество $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$.]

18.46. а) Пользуясь значением K_a для уксусной кислоты при 298 K (из таблиц приложения Д), вычислите ΔG° диссоциации этого вещества. б) Определите значение ΔG при равновесии. в) Определите значение ΔG при условии, что $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ и $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 2,0 \text{ M}$.

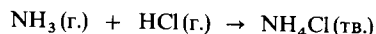
18.47. Для мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{тв.})$ $\Delta G_{\text{обр}}^\circ = -197,2 \text{ кДж/моль}$. Найдите константу равновесия K_p при 25°C реакции



18.48*. При какой температуре константа равновесия K_p реакции $-\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{O}(\text{г.})$ окажется равной единице? Допустим, что ΔH° и ΔS° не меняются в зависимости от температуры.

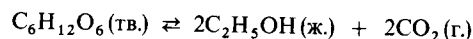
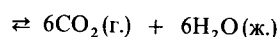
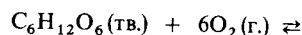
18.49. Испарение NH_3 и HCl из водных растворов соответственно аммиака и соляной кислоты приводит к образованию белесоватого на-

лета, часто заметного на лабораторных окнах и посуде и образующегося в результате реакции



Вычислите константу равновесия K_p этой реакции при 25°C .

18.50*. Окисление глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в тканях организма приводит к образованию CO_2 и H_2O . В отличие от этого при анаэробном разложении, которое осуществляется в процессе ферментации, образуется этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. а) Сравните константы равновесия следующих реакций:



Стандартная свободная энергия образования $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв.})$ равна -912 кДж/моль . б) Сравните максимальные количества работы, которые могут быть получены в этих двух процессах при стандартных условиях.

[18.51]. Связь между температурой реакции, ее стандартным изменением энтальпии и константой равновесия при этой температуре можно выразить при помощи следующего линейного уравнения:

$$\lg K = \frac{-\Delta H^\circ}{2,30RT} + \text{const}$$

а) Объясните, как можно использовать это уравнение для экспериментального определения ΔH° по значениям константы равновесия при нескольких температурах. б) Выведите приведенное выше уравнение, пользуясь соотношениями, имеющимися в данной главе. Чему равна константа, входящая в это уравнение?

[18.52]. Концентрация иона калия в плазме крови приблизительно равна $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, а его концентрация в клеточной жидкости мышечных тканей гораздо выше, $0,15 \text{ M}$. Плазма крови и клеточная жидкость разделяются клеточными мембранами, которые для простоты можно считать проницаемыми только для иона K^+ . а) Определите величину ΔG процесса переноса 1 моля ионов K^+ из плазмы крови в клеточную жидкость при температуре тела 37°C . б) Каково минимальное количество работы, которое необходимо затратить для переноса этого количества ионов K^+ ?

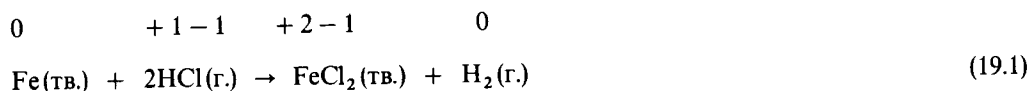
19

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Для проведения многих важных химических процессов необходима электрическая энергия, другие же процессы, наоборот, могут дать ее. Поскольку электричество играет важную роль в современной цивилизации, интересно ознакомиться с той областью химии, которая называется электрохимией и рассматривает взаимосвязи, существующие между электричеством и химическими реакциями. Как мы убедимся, знакомство с электрохимией позволит нам получить представление о таких разнообразных вопросах, как устройство и действие электрических батарей, самопроизвольность протекания химических реакций, электроосаждение металлов для получения металлических покрытий и коррозия металлов. Поскольку электрический ток связан с перемещением электрических зарядов, в частности электронов, в электрохимии внимание сосредоточено на реакциях, в которых электроны переносятся от одного вещества к другому. Такие реакции называются окислительно-восстановительными.

19.1. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции были кратко рассмотрены еще в разд. 7.10, ч. 1. На том уровне мы определяли **окисление** как повышение степени окисления (отщепление электронов), а **восстановление** как уменьшение степени окисления (присоединение электронов). Если одно вещество присоединяет электроны и тем самым восстанавливается, то другое вещество должно отдавать электроны и, следовательно, окисляться. Окисление и восстановление должны идти одновременно, одно из них не может происходить без другого. Рассмотрим, например, реакцию между железом и хлороводородом:

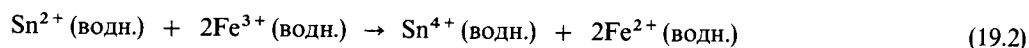


Степень окисления каждого элемента указана над его символом. Если вы забыли правила установления степеней окисления, полезно повторить разд. 7.10, ч. 1, в котором они приведены. Рассматривая степени окисления, указанные в уравнении (19.1), мы убеждаемся, что железо окисляется, в то время как HCl восстанавливается.

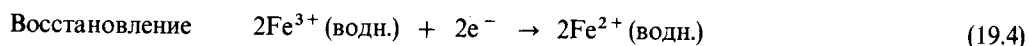
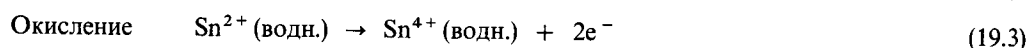
При обсуждении окислительно-восстановительных реакций принято считать вещество, вызывающее окисление, **окислителем**. Окислитель обладает повышенным сродством к электронам и вызывает окисление других веществ, отщепляя от них электроны. Поскольку окислитель присоединяет электроны, он восстанавливается. Аналогично вещество, которое вызывает восстановление, называется **восстановителем**. В реакции (19.1) HCl – это окислитель, а Fe – восстановитель. Вещество, восстанавливаемое в реакции, всегда является окислителем, а окисляемое вещество – восстановителем.

ПОЛУРЕАКЦИИ

Хотя окисление и восстановление должны происходить одновременно, часто удобно рассматривать их как отдельные процессы. Например, реакцию окисления иона Sn^{2+} ионом Fe^{3+}



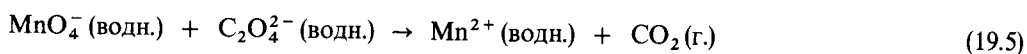
можно представить себе как совокупность двух процессов: 1) окисления Sn^{2+} , описываемого уравнением (19.3), и 2) восстановления Fe^{3+} , описываемого уравнением (19.4):



Такие уравнения, описывающие только окисление или только восстановление, называются **полуреакциями**. Как видно из уравнений (19.3) и (19.4), число электронов, теряемое в процессе окисления, т.е. в окислительной полуреакции, должно быть равно числу электронов, приобретаемых в восстановительной полуреакции. Если это условие выполнено и полуреакции записаны стехиометрически полными уравнениями, при их суммировании получается стехиометрически сбалансированное полное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

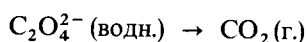
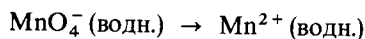
УРАВНИВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ПО МЕТОДУ ПОЛУРЕАКЦИЙ

Как было сказано выше, химические уравнения окислительно-восстановительных реакций можно уравнивать при помощи полуреакций. В качестве примера рассмотрим реакцию между перманганат-ионом MnO_4^- и оксалат-ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, протекающую в кислом водном растворе. При добавлении MnO_4^- к подкисленному раствору $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ темно-фиолетовая окраска иона MnO_4^- исчезает. Из раствора выделяются пузырьки CO_2 , и раствор приобретает бледно-розовую окраску, характерную для иона Mn^{2+} . Это позволяет записать следующее неполное уравнение реакции:



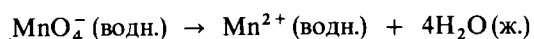
Экспериментальные исследования этой реакции показывают также, что ее протекание сопровождается уменьшением концентрации ионов H^+ и образованием H_2O . Мы убедимся, что этот факт может быть установлен в результате уравнивания химического уравнения реакции.

Чтобы завершить и уравнять реакцию (19.5) по методу полуреакций, выполним процедуру, состоящую из трех следующих стадий. На *стадии 1* записываются две неполные полуреакции, в одной из которых участвует окислитель, а в другой восстановитель:

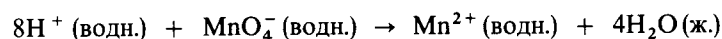


На *стадии 2* каждую полуреакцию завершают и уравнивают по отдельности. Сначала уравнивают число атомов, подвергающихся окислению или восстановлению, затем то же самое проделывают с остальными элементами и, наконец, с зарядами. Если реакция проводится в кислом водном растворе, к реагентам или продуктам доба-

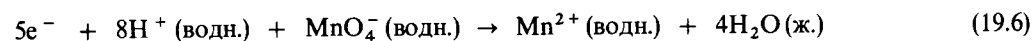
вляют H^+ и H_2O , чтобы уравнивать число атомов водорода и кислорода. Аналогично, для основного раствора, при составлении полных уравнений прибавляют OH^- и H_2O . Эти частицы в соответствующих растворах содержатся в большом избытке, и поэтому их образование как продуктов реакции или использование как реагентов может легко ускользнуть от внимания экспериментатора. В полуреакции с участием перманганат-иона мы уже имеем по одному атому марганца в обеих частях уравнения. Однако в его левой части содержатся четыре атома кислорода, тогда как в правой части нет ни одного атома кислорода. Чтобы уравнивать четыре атома кислорода, содержащиеся в MnO_4^- , следует ввести в число продуктов четыре молекулы H_2O :



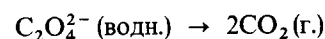
Для того чтобы уравнивать восемь атомов водорода, которые появились после предыдущей операции среди продуктов, добавим к реагентам 8H^+ :



На этой стадии в обеих частях уравнения содержится равное число атомов каждого элемента, но остается еще уравнивать заряды. Полный заряд реагентов составляет $+8 - 1 = +7$, тогда как заряд продуктов равен $+2 + 4(0) = +2$. Чтобы уравнивать заряды, к левой части уравнения надо добавить пять электронов*:



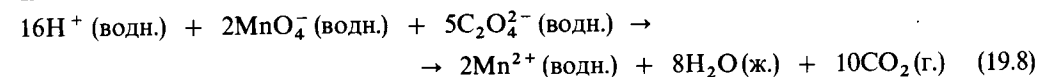
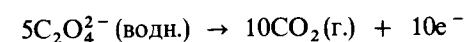
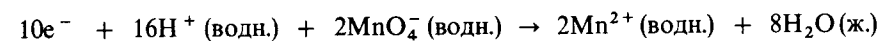
Поступая точно таким же образом с оксалат-ионом, получаем полуреакцию



Для уравнивания зарядов к правой части последнего уравнения добавляют два электрона:



На *стадии 3* уравнение каждой полуреакции умножают на такой множитель, чтобы число электронов, присоединяемое в одной полуреакции, совпало с числом электронов, отщепляемых в другой полуреакции. Затем эти полуреакции суммируют и получают сбалансированное уравнение полной реакции. В нашем примере полуреакцию с перманганат-ионом следует умножить на 2, а полуреакцию с оксалат-ионом умножить на 5:



Полное сбалансированное уравнение представляет собой сумму сбалансированных полуреакций.

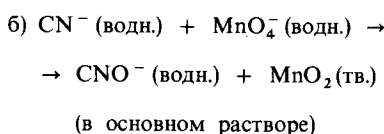
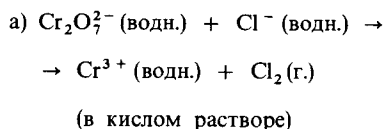
Уравнения реакций, протекающих в основных растворах, можно уравнивать сначала

* Хотя при уравнивании полуреакции этим методом нет необходимости пользоваться степенями окисления элементов, с их помощью можно проверить результаты. В данном примере MnO_4^- содержит марганец в степени окисления $+7$. Поскольку степень окисления марганца изменяется от $+7$ до $+2$, он должен присоединять пять электронов, как это и было только что установлено.

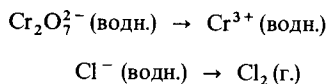
ла так, как будто они протекают в кислых растворах. После этого ионы H^+ «нейтрализуют» добавлением равного количества ионов OH^- к обеим частям уравнения. Эта процедура показана в упражнении 19.1.

УПРАЖНЕНИЕ 19.1

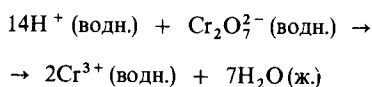
Завершите и уравняйте следующие уравнения:



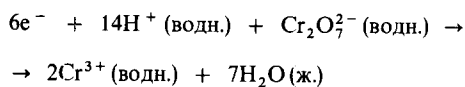
Решение. а) Напишем сначала неполные и несбалансированные полуреакции:



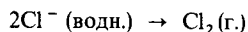
Полуреакции сначала уравнивают относительно каждого элемента. Так как в первой полуреакции в качестве продукта образуется $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в правой ее части должны стоять два иона Cr^{3+} . Чтобы уравнять 7 атомов кислорода, входящие в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в правую часть полуреакции добавляют 7 молекул H_2O , а для уравнивания 14 атомов водорода, содержащихся в этих семи молекулах, к левой части уравнения полуреакции добавляют 14H^+ :



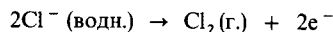
Для того чтобы уравнять заряды, к левой части полуреакции добавляют такое число электронов, чтобы суммарный заряд в обеих частях уравнения был одинаковым:



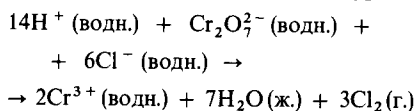
Во второй полуреакции необходимо взять два иона Cl^- , чтобы уравнять одну молекулу Cl_2 :



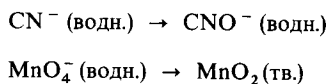
Для уравнивания зарядов к правой части предыдущего уравнения добавляют два электрона:



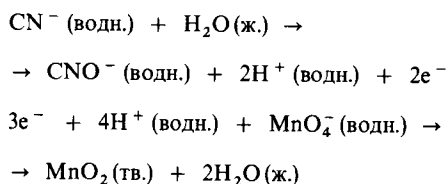
Чтобы уравнять количество электронов, отщепляемых и присоединяемых в обеих полуреакциях, вторую из них следует умножить на 3. После этого полуреакции суммируют и получают полное сбалансированное уравнение:



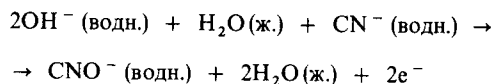
б) Неполные и несбалансированные полуреакции в данном случае таковы:



При уравнивании этих полуреакций вначале можно считать, будто они происходят в кислом растворе. Это приводит к следующим уравнениям полуреакций:

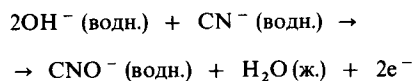


Поскольку в основном растворе H^+ не может присутствовать в сколько-нибудь значительных концентрациях, его исключают из уравнений, добавляя к ним соответствующее количество ионов OH^- (водн.). В обе части уравнения полуреакции с цианид-ионом приходится добавлять 2OH^- (водн.), чтобы «нейтрализовать» 2H^+ (водн.); 2OH^- (водн.) и 2H^+ (водн.) образуют $2\text{H}_2\text{O}$ (ж.)

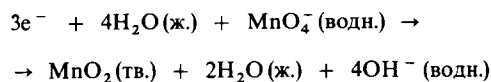


Эту полуреакцию можно упростить, исключив

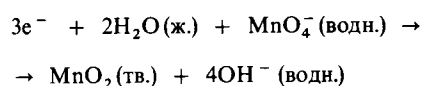
H_2O из каждой части уравнения:



К обеим частям полуреакции с перманганат-ионом добавим $4\text{OH}^- (\text{водн.})$:

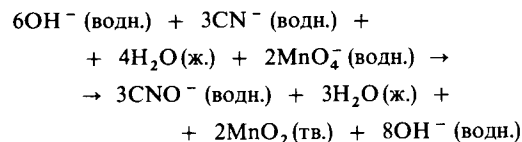
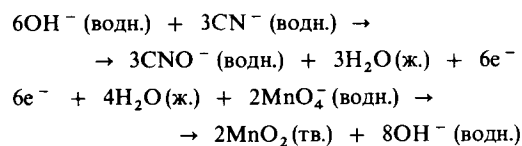


После упрощения этого уравнения находим

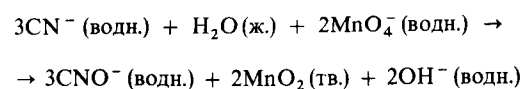


Теперь, чтобы уравнивать число отщепляемых и присоединяемых электронов, умножим уравнение полуреакции с цианид-ионом на 3, а урав-

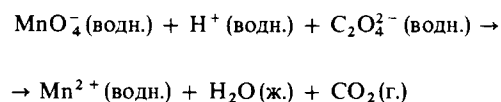
нение полуреакции с перманганат-ионом на 2 и затем просуммируем результаты:



Так как H_2O и OH^- стоят в обеих частях этого уравнения, после их сокращения получаем полное сбалансированное уравнение реакции:



Метод полуреакций – не единственный метод уравнивания окислительно-восстановительных реакций. Мы остановились на нем потому, что он очень удобен при изучении остальной части материала данной главы. Ниже рассматривается другой распространенный метод, называемый методом учета степеней окисления. Чтобы проиллюстрировать этот подход, рассмотрим уравнение, которое мы уравнивали ранее методом полуреакций:

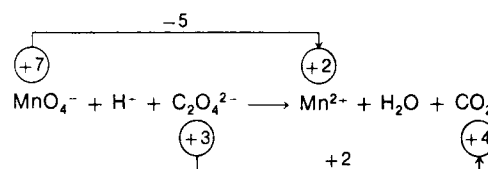


Чтобы уравнивать эту реакцию методом учета степеней окисления, мы поступим следующим образом:

1. Определим степень окисления каждого элемента в обеих частях уравнения и тем самым выясним, какие элементы подвергаются окислению или восстановлению. В рассматриваемом примере степень окисления водорода в обеих частях уравнения равна +1, а степень окисления кислорода равна -2, т.е. ни один из этих элементов не окисляется и не восстанавливается. Однако степень окисления Mn изменяется от +7 в MnO_4^- до +2 в Mn^{2+} , а степень окисления С изменяется от +3 в $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ до +4 в CO_2 .

2. Определим теперь изменение степени окисления каждого элемента при окислении или восстановлении. Эти изменения удобно показы-

вать над стрелками, которые соединяют соответствующие элементы в левой и правой частях уравнения:

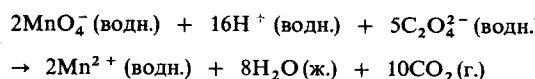


В данном примере степень окисления Mn изменяется на пять единиц, в то время как степень окисления С изменяется на одну единицу. Однако в $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ входят два атома углерода, поэтому полное изменение степени окисления углерода в расчете на один ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ равно двум, по единице на каждый атом углерода.

3. С учетом изменений степеней окисления, установленных на стадии 2, определим простейшее отношение числа молей окислителя и восстановителя, обеспечивающее одинаковое понижение и повышение их степеней окисления. Это соответствует уравниванию числа электронов, отщепляемых ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, и числа электронов, присоединяемых MnO_4^- . Ему удовлетворяет отношение $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} : 2\text{MnO}_4^-$, при котором общее изменение степеней окисления оказывается равным $10 : 2 \times 5$ для Mn и $5 \times 2 \times 1$ для С.

4. После определения коэффициентов при окисляемых и восстанавливаемых веществах следует обычным способом уравнивать число атомов остальных элементов. В данном примере

$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ содержит 10 атомов углерода, что требует помещения в правой части уравнения 10CO_2 . В левой части уравнения содержится 28 атомов кислорода (8 в 2MnO_4^- и 20 в $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), следовательно, в правую его часть надо поместить $8\text{H}_2\text{O}$, после чего там будет 28 атомов кислорода (8 в $8\text{H}_2\text{O}$ и 20 в 10CO_2). Наконец, наличие $8\text{H}_2\text{O}$ в правой части уравнения требует поместить 16H^+ в левую его часть:



Когда приводится неполная окислительно-восстановительная реакция, для ее уравнивания приходится добавлять H^+ и H_2O (в случае кислых растворов) или OH^- и H_2O (в случае основных растворов).

19.2. Гальванические элементы

В принципе энергию, выделяющуюся в любой самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции, можно непосредственно использовать для выполнения электрической работы. Это осуществлено в гальваническом элементе, представляющем собой устройство, в котором перенос электронов происходит по внешнему пути, а не непосредственно между реагентами.

Одна из таких самопроизвольных реакций происходит, если кусочек цинка поместить в раствор, содержащий ионы Cu^{2+} . При протекании этой реакции голубая окраска раствора, характерная для ионов Cu^{2+} (водн.), исчезает, и на поверхности цинка начинает осаждаться металлическая медь. Одновременно происходит растворение

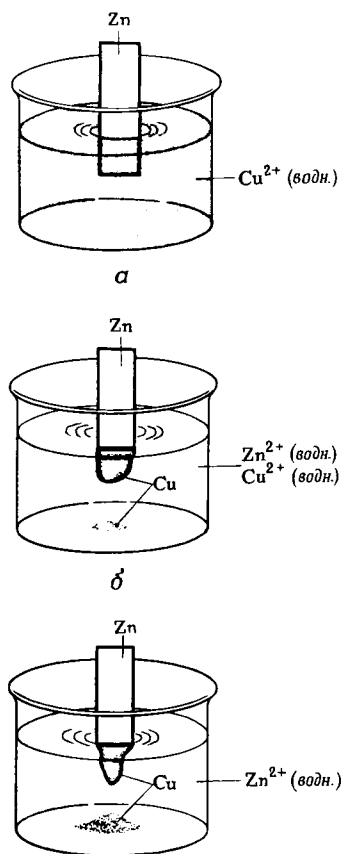


Рис. 19.1. Окислительно-восстановительная реакция между цинком и медью: а – полоску цинка помещают в раствор, окраска которого обусловлена присутствием ионов Cu^{2+} ; б – перенос электронов от цинка к ионам Cu^{2+} приводит к растворению металлического цинка и осаждению металлической меди из раствора, в результате чего характерная окраска ионов Cu^{2+} в растворе ослабевает; в – после полного завершения реакции в растворе образуется избыток ионов цинка и характерная окраска ионов Cu^{2+} исчезает.

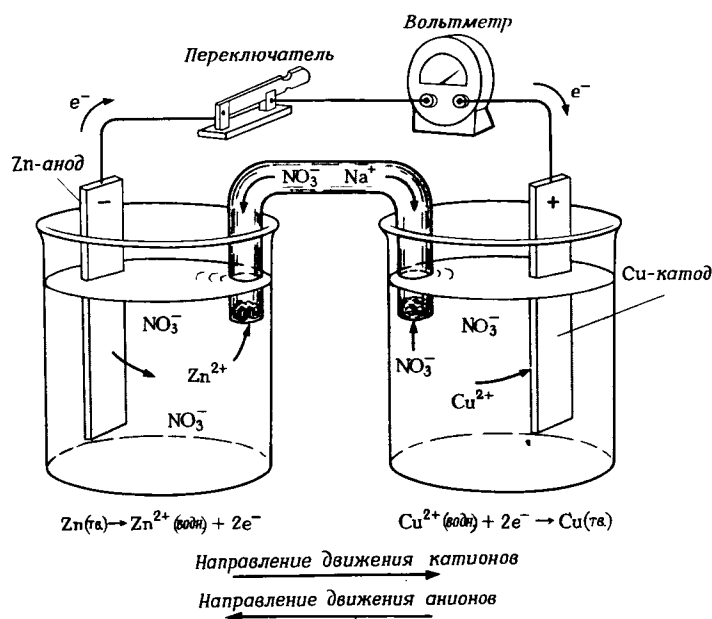
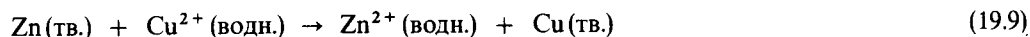


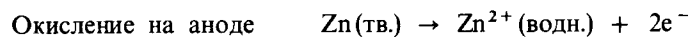
Рис. 19.2. Действующий гальванический элемент, в котором для замыкания электрической цепи используется солевой мостик.

цинка. Эти превращения, показанные на рис. 19.1, описываются уравнением



На рис. 19.2 показан гальванический элемент, в котором используется окислительно-восстановительная реакция между Zn и Cu^{2+} , описываемая уравнением (19.9). Хотя экспериментальное устройство, показанное на рис. 19.2, сложнее, чем изображенное на рис. 19.1, важно убедиться, что в обоих случаях речь идет об одной и той же химической реакции. Главное различие между этими двумя экспериментами заключается в том, что на рис. 19.2 металлический цинк и $\text{Cu}^{2+}(\text{водн.})$ не находятся в непосредственном контакте друг с другом. Следовательно, Cu^{2+} может восстанавливаться только в результате перетекания электронов по проволоке, соединяющей Zn и Cu (т.е. по внешней цепи).

Два металлических элемента, соединенных внешней цепью, называются электродами. По определению электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, а электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом*. В рассматриваемом примере Zn является анодом, а Cu – катодом:



Гальванический элемент можно рассматривать как состоящий из двух полуэлементов, один из которых соответствует процессу окисления, а другой – процессу восстановления. При окислении металлического цинка на аноде возникают свободные электроны. Они перетекают по внешней цепи к катоду, где происходит их поглощение в процессе восстановления $\text{Cu}^{2+}(\text{водн.})$. Соглашение о выборе знаков для электродов гальванического элемента основано на рассмотрении внешней цепи. Электроны самопроизвольно

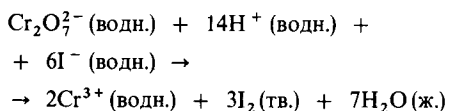
* Чтобы запомнить эти определения, полезно воспользоваться следующим мнемоническим правилом: слова «окисление» и «анод» начинаются с гласных букв, а «восстановление» и «катод» – с согласных.

перемещаются от отрицательного электрода к положительному, следовательно, анод является отрицательным электродом, а катод – положительным.

Во время работы гальванического элемента, изображенного на рис. 19.2, окисление Zn приводит к появлению дополнительных ионов Zn^{2+} в анодном отделении элемента. Если не существует способа нейтрализации их положительного заряда, дальнейшее окисление приостанавливается. Подобно этому восстановление Cu^{2+} вызывает появление избыточного отрицательного заряда в растворе в катодном отделении. Принцип электронейтральности соблюдается благодаря миграции ионов через «солевой мостик», который показан на рис. 19.2. Солевой мостик представляет собой U-образную трубку, содержащую раствор какого-либо электролита, например $NaNO_3$ (водн.), ионы которого не реагируют с другими ионами в гальваническом элементе, а также с материалами, из которых сделаны электроды. Концы U-образной трубки закрывают стекловатой или гелем, пропитанным электролитом, чтобы при переворачивании трубки электролит не вылился из нее. При протекании на электродах процессов окисления и восстановления ионы из солевого мостика проникают в анодное и катодное отделения гальванического элемента, чтобы нейтрализовать образующиеся там заряды. Анионы мигрируют по направлению к аноду, а катионы – по направлению к катоду. В принципе во внешней цепи не протекает никакого тока до тех пор, пока ионы не получают возможность мигрировать через раствор из одного электродного отделения в другое и тем самым замыкать электрическую цепь.

УПРАЖНЕНИЕ 19.2

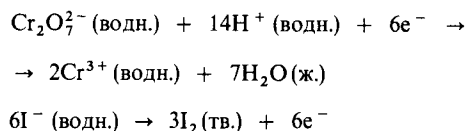
Написанная ниже окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно в указанном направлении:



Раствор, содержащий $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 , наливают в один стакан, а раствор KI – в другой. Стаканы соединяют солевым мостиком. В каждый раствор погружают металлический проводник, который не вступает в реакцию с раствором (например, платиновую фольгу), и соединяют оба проводника проволочками, включая между ними вольтметр или другое устройство для измерения электрического тока. Собранный таким образом гальванический элемент дает электрический ток. Укажите, какая реакция протекает на аноде, какая – на катоде, а также направления миграции электронов и ионов и, наконец, знаки электродов.

Решение. Указанное химическое уравнение можно представить как сумму двух полуреак-

ций:



Первая полуреакция соответствует процессу восстановления, который, по определению, протекает на катоде. Вторая полуреакция представляет собой процесс окисления, протекающий на аноде. Электроны поставляются ионами I^- , а ионы $Cr_2O_7^{2-}$ их поглощают. Следовательно, электроны перетекают по внешней цепи от электрода, погруженного в раствор KI (анод), к электроду, погруженному в раствор $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ (катод). Сами электроды не участвуют ни в каких реакциях, они просто обеспечивают возможность переноса электронов от одного раствора к другому. Катионы перемещаются в растворе по направлению к катоду, а анионы – по направлению к аноду. Анод – это отрицательный электрод, а катод – положительный.

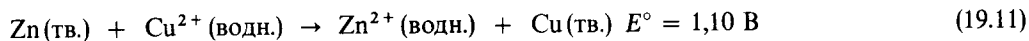
19.3. Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванического элемента

Можно представить себе, что у гальванического элемента существует «движущая сила» (или «электрическое давление»), которая перемещает электроны по внешней цепи элемента. Эта движущая сила называется **электродвижущей силой** (сокращенно э.д.с.) элемента; э.д.с. измеряется в единицах электрического напряжения (вольтах) и иначе называется напряжением, или потенциалом, гальванического элемента. Один вольт представляет собой э.д.с., необходимую для того, чтобы заряд в 1 кулон приобрел энергию в 1 Дж:

$$1 \text{ В} = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}} \quad (19.10)$$

Точное измерение э.д.с. гальванического элемента требует применения специальных приборов. Эти измерения следует выполнять таким образом, чтобы через гальванический элемент протекал ничтожно малый ток. Если допустить протекание значительного тока, кажущееся напряжение гальванического элемента понижается, так как он обладает внутренним сопротивлением, и, кроме того, вокруг электродов происходят изменения концентраций ионов в растворах.

Гальванический элемент, изображенный на рис. 19.2, при работе в стандартных условиях создает э.д.с. величиной 1,10 В. Напомним, что, как указано в разд. 18.5 (см. табл. 18.1), стандартным условиям соответствуют 1 М концентрации * реагентов и продуктов в растворах и давления в 1 атм для газообразных участников реакций. В рассматриваемом примере гальванический элемент должен работать при $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ М}$. Э.д.с., создаваемая гальваническим элементом, обозначается буквой *E*. Если гальванический элемент работает при стандартных условиях, то он создает **стандартную э.д.с.**, обозначаемую символом E° :



Э.д.с. любого гальванического элемента зависит от того, какая реакция в нем осуществляется, а также от концентраций реагентов и продуктов и от температуры гальванического элемента, которую обычно считают равной 25°C, если не сделано особой оговорки.

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Точно так же как полную реакцию, протекающую в гальваническом элементе, можно представить в виде суммы двух полуреакций, так и э.д.с. гальванического элемента можно представить в виде суммы двух электродных потенциалов: один из них обусловлен отщеплением электронов на аноде (окислительный потенциал $E_{\text{окисл}}$), а другой – присоединением электронов на катоде (восстановительный потенциал $E_{\text{восст}}$):

$$E_{\text{элемента}} = E_{\text{окисл}} + E_{\text{восст}} \quad (19.12)$$

Непосредственное измерение окислительного и восстановительного потенциалов по отдельности невозможно. Однако если одной полуреакции условно приписать стан-

* В действительности 1 М растворы соответствуют стандартному состоянию только в том случае, если они обладают идеальными свойствами. Однако водные растворы солей с концентрациями порядка 1 М не всегда обладают идеальными свойствами; необходимо вводить существенные поправки, позволяющие учитывать отклонения их свойств от идеальных. Тем не менее, в нашем введении в электрохимию мы не будем усложнять изложение обсуждением этих поправок.

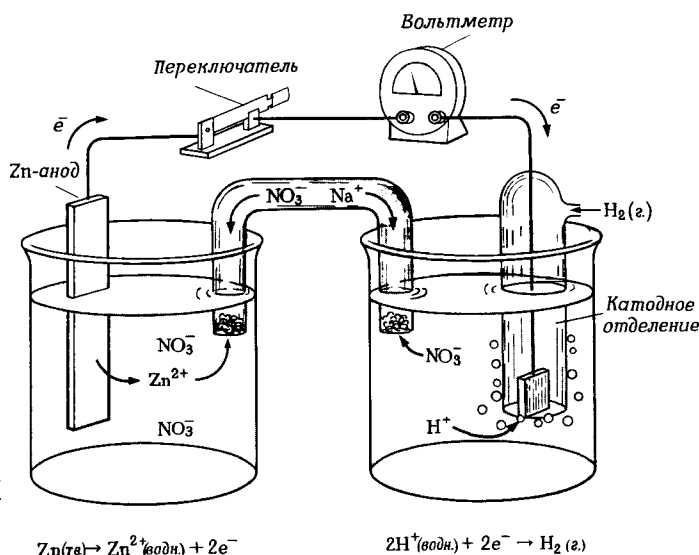
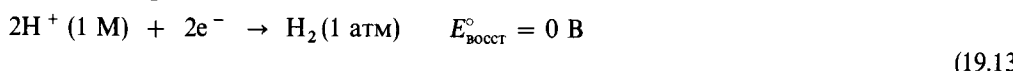
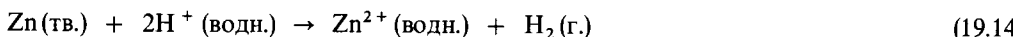


Рис. 19.3. Гальванический элемент с водородным электродом.

дартный электродный потенциал, то стандартные потенциалы других полуреакции можно определять относительно этого условного эталона. В качестве такого условного эталона выбрана полуреакция, соответствующая восстановлению H^+ с образованием H_2 . Ей условно приписывается стандартный восстановительный потенциал в точности равный 0 В:



На рис. 19.3 схематически изображен гальванический элемент, в котором используется окислительно-восстановительная реакция между Zn и H^+ :

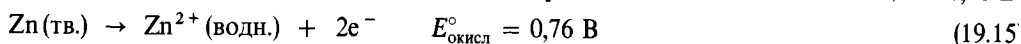


Окисление цинка происходит в анодном, а восстановление H^+ – в катодном отделении. В этом гальваническом элементе работающий при стандартных условиях ($[\text{H}^+] = 1\text{ M}$ и $P_{\text{H}_2} = 1\text{ атм}$) стандартный водородный электрод состоит из платиновой проволоки и кусочка платиновой фольги, покрытой тонко измельченной платиной, которая служит инертной поверхностью для катодной реакции. Электрод заключен в стеклянную трубку, в которой собирается газообразный водород, выделяющийся над поверхностью платины. Описанный гальванический элемент создает стандартную э.д.с. $E^\circ = 0,76\text{ В}$. Используя определение стандартного восстановительного потенциала H^+ ($E_{\text{восст}}^\circ = 0$), можно вычислить стандартный окислительный потенциал Zn

$$E_{\text{элемента}}^\circ = E_{\text{окисл}}^\circ + E_{\text{восст}}^\circ$$

$$0,76\text{ В} = E_{\text{окисл}}^\circ + 0$$

Таким образом, цинку приписывается стандартный окислительный потенциал 0,76 В



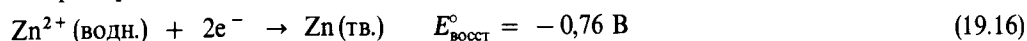
Стандартные потенциалы других электродных полуреакций устанавливаются путем измерений э.д.с. гальванических элементов аналогичным образом.

Электродный потенциал любой окислительной полуреакции равен по величине, но противоположен по знаку потенциалу обратной восстановительной полуреакции.

ТАБЛИЦА 19.1. Стандартные электродные потенциалы в воде при 25°C

Стандартный потенциал, В	Восстановительная полуреакция
2,87	$F_2(г.) + 2e^- \rightarrow 2F^-(водн.)$
1,51	$MnO_4^-(водн.) + 8H^+(водн.) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(водн.) + 4H_2O(ж.)$
1,36	$Cl_2(г.) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(водн.)$
1,33	$Cr_2O_7^{2-}(водн.) + 14H^+(водн.) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(водн.) + 7H_2O(ж.)$
1,23	$O_2(г.) + 4H^+(водн.) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(ж.)$
1,09	$Br_2(ж.) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(водн.)$
0,96	$NO_3^-(водн.) + 4H^+(водн.) + 3e^- \rightarrow NO(г.) + 2H_2O(ж.)$
0,80	$Ag^+(водн.) + e^- \rightarrow Ag(тв.)$
0,77	$Fe^{3+}(водн.) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(водн.)$
0,68	$O_2(г.) + 2H^+(водн.) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(водн.)$
0,59	$MnO_4^{2-}(водн.) + 2H_2O(ж.) + 3e^- \rightarrow MnO_2(тв.) + 4OH^-(водн.)$
0,54	$I_2(тв.) + 2e^- \rightarrow 2I^-(водн.)$
0,40	$O_2(г.) + 2H_2O(ж.) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(водн.)$
0,34	$Cu^{2+}(водн.) + 2e^- \rightarrow Cu(тв.)$
0	$2H^+(водн.) + 2e^- \rightarrow H_2(г.)$
-0,28	$Ni^{2+}(водн.) + 2e^- \rightarrow Ni(тв.)$
-0,44	$Fe^{2+}(водн.) + 2e^- \rightarrow Fe(тв.)$
-0,76	$Zn^{2+}(водн.) + 2e^- \rightarrow Zn(тв.)$
-0,83	$2H_2O(ж.) + 2e^- \rightarrow H_2(г.) + 2OH^-(водн.)$
-1,66	$Al^{3+}(водн.) + 3e^- \rightarrow Al(тв.)$
-2,71	$Na^+(водн.) + e^- \rightarrow Na(тв.)$
-3,05	$Li^+(водн.) + e^- \rightarrow Li(тв.)$

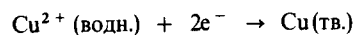
Например:



Согласно принятому соглашению, потенциалы полуреакций табулируют как стандартные восстановительные потенциалы, которые часто называют просто **электродные потенциалы**. Данные об электродных потенциалах приведены в табл. 19.1; более подробная таблица содержится в приложении Е. Комбинируя между собой соответствующие окислительные и восстановительные реакции, можно по их электродным потенциалам вычислять стандартные э.д.с. самых разнообразных гальванических элементов.

УПРАЖНЕНИЕ 19.3

С учетом того, что для гальванического элемента $Zn-Cu^{2+}$, изображенного на рис. 19.2, $E^{\circ} = 1,10 \text{ В}$, а окисление цинка характеризуется электродным потенциалом $E_{окисл}^{\circ} = 0,76 \text{ В}$ [см. уравнение (19.15)], вычислите $E_{восст}^{\circ}$ для процесса восстановления меди:



Решение.

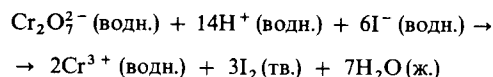
$$E_{элемента}^{\circ} = E_{окисл}^{\circ} + E_{восст}^{\circ}$$

$$1,10 \text{ В} = 0,76 \text{ В} + E_{восст}^{\circ}$$

$$E_{восст}^{\circ} = 1,10 \text{ В} - 0,76 \text{ В} = 0,34 \text{ В}$$

УПРАЖНЕНИЕ 19.4

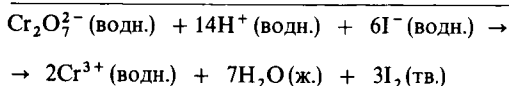
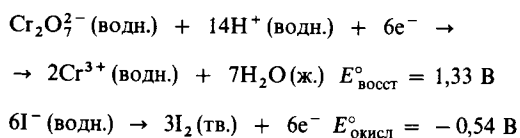
Пользуясь приведенными в табл. 19.1 значениями стандартных электродных потенциалов, вычислите стандартную э.д.с. гальванического элемента, описанного в упражнении 19.2, где протекает реакция:



Решение. Стандартная э.д.с. гальванического элемента E° представляет собой сумму стандартного окислительного и восстановительного потенциалов соответствующих полуреакций:

$$E^\circ_{\text{элемента}} = E^\circ_{\text{окисл}} + E^\circ_{\text{восст}}$$

В рассматриваемом случае полуреакции и соответствующие им электродные потенциалы таковы:



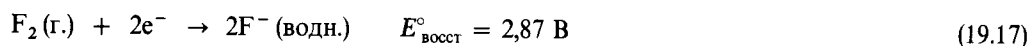
$$E^\circ_{\text{элемента}} = 0,79 \text{ В}$$

Отметим, что $E^\circ_{\text{окисл}}$ для I^- имеет знак, противоположный восстановительному потенциалу для I_2 , указанному в табл. 19.1. Кроме того, отметим, что, хотя полуреакцию с иодид-ионом пришлось умножить на 3, чтобы получить сбалансированное уравнение полной реакции, соответствующий потенциал полуреакции на 3 не умножается. Стандартный потенциал представляет собой интенсивное свойство — он не зависит от количества взятых реагентов и продуктов, а только от их концентрации. Поэтому не имеет значения, взяты ли 6 молей I^- или только один моль, лишь бы концентрация иодид-иона оставалась равной 1 М.

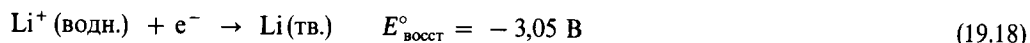
Точно так же как сумма полуреакций дает химическое уравнение полной реакции, протекающей в гальваническом элементе, так и сумма соответствующих окислительного и восстановительного потенциалов дает э.д.с. гальванического элемента. В рассматриваемом случае $E^\circ_{\text{элемента}} = 0,79 \text{ В}$; все гальванические элементы характеризуются положительными э.д.с.

ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Потенциалы полуреакций указывают, насколько легко окисляются или восстанавливаются соответствующие частицы. Чем более положительна E° для полуреакции, тем больше тенденция к протеканию этой полуреакции в том направлении, в котором она записана. Отрицательное значение восстановительного потенциала указывает, что восстановление соответствующей частицы происходит с большим трудом, чем восстановление иона H^+ (водн.), а отрицательное значение окислительного потенциала указывает, что данная частица окисляется с большим трудом, чем H_2 . Рассматривая полуреакции, указанные в табл. 19.1, можно убедиться, что легче всего восстанавливается F_2 , и, следовательно, он представляет собой наиболее сильный окислитель из всех веществ, перечисленных в этой таблице:



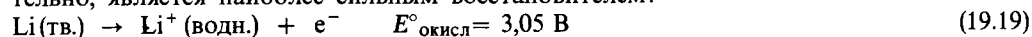
Ион лития Li^+ восстанавливается труднее всего и, следовательно, является наиболее слабым окислителем:



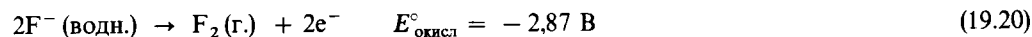
К наиболее распространенным окислителям относятся галогены, кислород и такие оксианионы, как, например, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и NO_3^- , в которых центральный атом имеет высокую положительную степень окисления. В качестве окислителей иногда

также используются ионы металлов с высокими положительными степенями окисления, как, например Ce^{4+} , который легко восстанавливается до Ce^{3+} .

Среди веществ, указанных в табл. 19.1, литий окисляется легче всего и, следовательно, является наиболее сильным восстановителем:



Труднее всего окисляется фторид-ион F^- , который, следовательно, является наиболее слабым восстановителем:

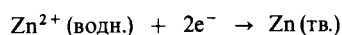
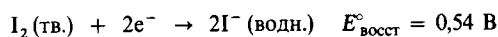
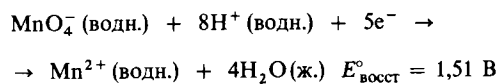


В качестве восстановителей часто используются водород H_2 и многие металлы с положительными степенями окисления, а также ионы некоторых металлов в низших степенях окисления, например Sn^{2+} , окисляющийся в Sn^{4+} . Растворы восстановителей трудно хранить длительное время, поскольку они взаимодействуют с присутствующим повсюду O_2 , являющимся хорошим окислителем. Например, растворы проявителей для фотографии являются слабыми восстановителями и не подлежат длительному хранению, так как легко окисляются кислородом воздуха.

УПРАЖНЕНИЕ 19.5

Пользуясь табл. 19.1, определите, какое из перечисленных ниже веществ является наиболее сильным окислителем: MnO_4^- (в кислом растворе), I_2 (тв.), Zn^{2+} (водн.).

Решение. Наиболее сильным окислителем должно быть то вещество, которое легче всего восстанавливается. Следовательно, необходимо сравнить восстановительные потенциалы указанных веществ. Из табл. 19.1 находим



$$E^\circ_{\text{восст}} = -0,76 \text{ В}$$

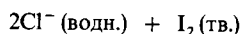
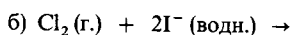
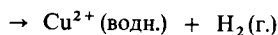
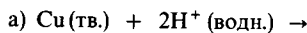
Поскольку для восстановления MnO_4^- характерен наибольший положительный восстановительный потенциал, из трех указанных веществ наиболее сильным окислителем является MnO_4^- .

19.4. Самопроизвольность и степень протекания окислительно-восстановительных реакций

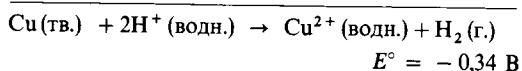
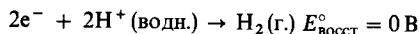
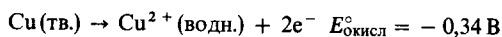
Как было указано выше, в гальванических элементах протекают самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции. Другими словами, любая реакция, с помощью которой в гальваническом элементе получают положительную э.д.с., должна быть самопроизвольной. Следовательно, используя потенциалы полуреакций для вычисления э.д.с. связанной с ними полной окислительно-восстановительной реакции, можно определить, должна ли эта реакция протекать самопроизвольно. При этом следует руководствоваться таким правилом: *положительная э.д.с. указывает на самопроизвольный процесс, в то время как отрицательная э.д.с. указывает на несамопроизвольный процесс.*

УПРАЖНЕНИЕ 19.6

С помощью стандартных электродных потенциалов из табл. 19.1 определите, являются ли самопроизвольными при стандартных условиях перечисленные ниже реакции:



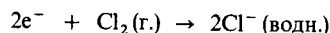
Решение. а) По данным табл. 19.1, определим сначала потенциалы необходимых полуреакций. Поскольку полная реакция приводит к превращению Cu в Cu^{2+} , следует обратиться к стандартному окислительному потенциалу для Cu . Поскольку полная реакция приводит к превращению H^+ в H_2 , из табл. 19.1 следует взять значение восстановительного потенциала для H^+ . Суммируя эти значения, мы получим стандартный потенциал полной реакции:



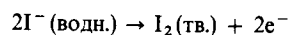
Поскольку стандартный потенциал полной реакции отрицателен, реакция не должна проте-

кать самопроизвольно в том направлении, в котором она написана. Медь не реагирует с кислотами подобным образом. Однако обратная реакция должна быть самопроизвольной другими словами, ион Cu^{2+} должен восстанавливаться водородом H_2 .

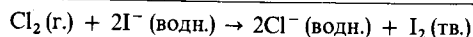
б) Напишем уравнения полуреакций и соответствующие им электродные потенциалы чтобы получить стандартный потенциал полной реакции:



$$E_{\text{восст}}^\circ = 1,36 \text{ В}$$



$$E_{\text{окисл}}^\circ = -0,54 \text{ В}$$



$$E^\circ = 0,82 \text{ В}$$

Эта реакция самопроизвольная, и поэтому на ее основе может быть создан гальванический элемент. Она часто служит качественной пробой на присутствие в водном растворе иона I^- . С этой целью к исследуемому раствору добавляют раствор Cl_2 . Если в исходном растворе присутствуют ионы I^- , в нем образуется I_2 (тв.) При последующем добавлении CCl_4 I_2 растворяется в CCl_4 и раствор приобретает характерный пурпурный цвет.

Э.Д.С. И ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Из гл. 18 известно, что изменение свободной энергии ΔG , которым сопровождается химический процесс, является мерой самопроизвольности его протекания. Поскольку э.д.с. электрохимического элемента, где протекает окислительно-восстановительная реакция, указывает, насколько она самопроизвольна, нетрудно понять, что между э.д.с. электрохимического элемента и изменением свободной энергии протекающей в нем реакции должно существовать определенное соотношение.

Такое соотношение действительно существует:

$$\Delta G = -nFE \quad (19.21)$$

В этом уравнении E – э.д.с. электрохимического элемента, n – число молей электронов, переносимых в окислительно-восстановительной реакции, а F – постоянная, носящая название число Фарадея (по имени Майкла Фарадея, см. рис. 19.4). Число Фарадея представляет собой электрический заряд 1 моля электронов, и это количество заряда

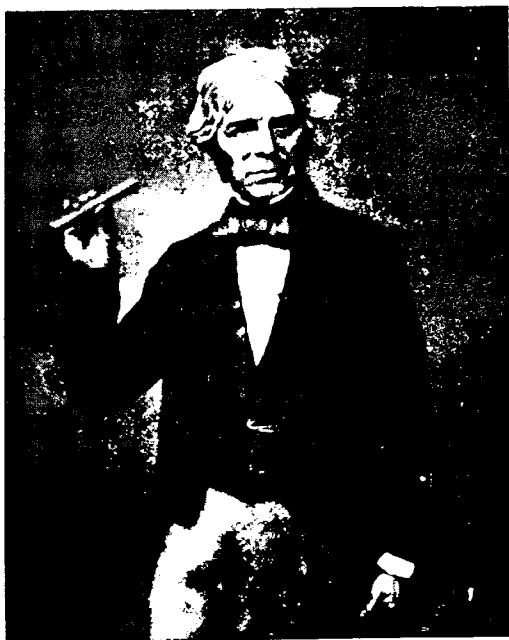


Рис. 19.4. Майкл Фарадей (1791–1867). Фарадей родился в Англии в семье бедного кузнеца, имевшего десять детей. В 14 лет его отдали в ученики к переплетчику, который проявил необычную снисходительность к мальчику, дав ему возможность читать и даже посещать лекции. В 1812 г. Фарадей стал ассистентом в лаборатории Гемфри Дэви в Королевском институте. В конце концов он стал наиболее знаменитым и влиятельным ученым в Англии после Дэви. За время своей научной карьеры Фарадей сделал поразительное число важных открытий в области химии и физики. Он разработал методы сжигания газов, открыл бензол и сформулировал количественные соотношения между силой электрического тока и степенью протекания химической реакции в электрохимических элементах, которые вырабатывают или используют электрическую энергию. Кроме того, он разработал принцип действия первого электрического генератора и заложил основы современной теории электрических явлений. (Culver Pictures)

носит название фарадей (Ф):

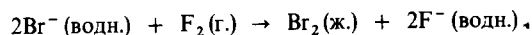
$$1 \text{ Ф} = 96\,500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль } e^-} = 96\,500 \frac{\text{Дж}}{\text{В} \cdot \text{моль } e^-} \quad (19.22)$$

В том случае, если реагенты и продукты находятся в стандартных состояниях, уравнение (19.21) приобретает вид

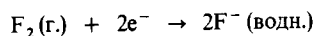
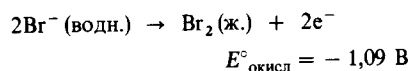
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (19.23)$$

УПРАЖНЕНИЕ 19.7

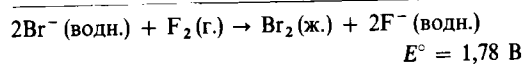
Пользуясь стандартными электродными потенциалами, указанными в табл. 19.1, вычислите стандартное изменение свободной энергии ΔG° в реакции



Решение.



$$E^\circ_{\text{восст}} = 2,87 \text{ В}$$



Отметим, что в данной реакции происходит перенос двух электронов, поэтому $n = 2$.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -nFE^\circ = \\ &= -(2 \text{ моля } e^-) \left(96\,500 \frac{\text{Дж}}{\text{В} \cdot \text{моль } e^-} \right) (1,78 \text{ В}) = \\ &= -3,44 \cdot 10^5 \text{ Дж} = -344 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Заметим, что самопроизвольным реакциям соответствует отрицательное значение ΔG° , но положительное значение E° .

Э.Д.С. И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

В гл. 18 было показано, что стандартное изменение свободной энергии ΔG° связано с константой равновесия K уравнением (19.23):

$$\Delta G^\circ = -2,30 RT \lg K \quad (19.24)$$

Из этого уравнения следует, что стандартная э.д.с. окислительно-восстановительной реакции E° должна быть связана с константой равновесия соотношением

$$-nFE^\circ = -2,30 RT \lg K$$

$$\text{откуда } E^\circ = \frac{+2,30 RT}{nF} \lg K \quad (19.25)$$

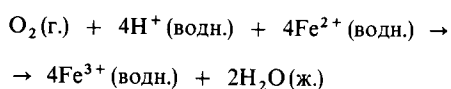
Если применить это уравнение при $T = 298 \text{ К}$ и подставить в него численные значения величин R и F , оно упростится:

$$E^\circ = \frac{+2,30 [8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] 298 \text{ К}}{n [96\,500 \text{ Дж/(В} \cdot \text{моль)}]} \lg K = \frac{0,0591 \text{ В}}{n} \lg K \quad (19.26)$$

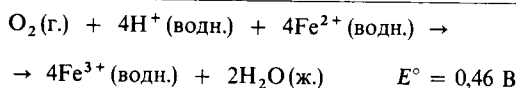
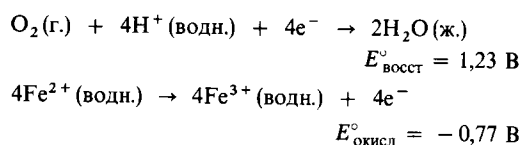
Полученные уравнения показывают, что стандартная э.д.с. электрохимического элемента тем больше, чем больше константа равновесия реакции, протекающей в электрохимическом элементе.

УПРАЖНЕНИЕ 19.8

При помощи стандартных электродных потенциалов вычислите константу равновесия при 25°C реакции



Решение.



Записанные выше полуреакции показывают, что $n = 4$. При помощи уравнения (19.26) получаем

$$\begin{aligned} \lg K &= \frac{nE^\circ}{0,0591 \text{ В}} = \frac{4(0,46 \text{ В})}{0,0591 \text{ В}} = 31,2 \\ K &= 2 \cdot 10^{31} \end{aligned}$$

Следовательно, ионы Fe^{2+} могут быть устойчивыми в водном растворе только в отсутствие O_2 (другими словами, в отсутствие соответствующего восстановителя).

Э.Д.С. И КОНЦЕНТРАЦИЯ

На практике гальванические элементы редко действуют при стандартных условиях. Однако э.д.с. элемента, работающего при нестандартных условиях, можно вычислить по E° , температуре и концентрациям реагентов и продуктов в гальваническом элементе. Уравнение, позволяющее проводить такие расчеты, выводится из соотноше-

ния между ΔG и ΔG° (разд. 18.6):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,30 RT \lg Q \quad (19.27)$$

Поскольку, согласно уравнению (19.21), $\Delta G = -nFE$, можно записать, что

$$-nFE = -nFE^\circ + 2,30 RT \lg Q$$

Решая предыдущее уравнение относительно E , находим

$$E = E^\circ - \frac{2,30 RT}{nF} \lg Q \quad (19.28)$$

Это соотношение известно под названием уравнения Нернста, по имени Германа Вальтера Нернста (1864–1941), немецкого химика, сыгравшего важную роль в создании теоретических основ электрохимии. При 298 К величина $2,30 RT/F$ имеет значение 0,0591 В, что позволяет записать уравнение Нернста в более простом виде:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \lg Q \quad (19.29)$$

Чтобы проиллюстрировать применение уравнения (19.29), рассмотрим реакцию $\text{Zn(тв.)} + \text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{водн.}) + \text{Cu(тв.)}$ $E^\circ = 1,10 \text{ В}$

В данном случае $n = 2$, и уравнение Нернста дает

$$E = 1,10 \text{ В} - \frac{0,0591 \text{ В}}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (19.30)$$

Напомним, что в выражение для Q входят только концентрации ионов в растворе, но оно не включает концентрации твердофазных участников реакции. Экспериментально установлено, что э.д.с. электрохимического элемента не зависит от размера и формы твердых электродов. Из уравнения (19.30) следует, что э.д.с. гальванического элемента, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция между медью и цинком, возрастает при повышении $[\text{Cu}^{2+}]$ и уменьшении $[\text{Zn}^{2+}]$. Например, при $[\text{Cu}^{2+}] = 5,0$ и $[\text{Zn}^{2+}] = 0,050 \text{ М}$ имеем

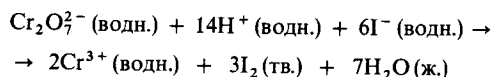
$$E = 1,10 \text{ В} - \frac{0,0591 \text{ В}}{2} \lg \frac{0,050}{5,0}$$

$$E = 1,10 \text{ В} - \frac{0,0591 \text{ В}}{2} (-2,00) = 1,16 \text{ В}$$

В общем случае, если концентрации реагентов повышаются относительно концентраций продуктов, это приводит к повышению степени самопроизвольности протекающей в гальваническом элементе реакции и возрастанию его э.д.с. И наоборот, если концентрации продуктов повышаются по сравнению с концентрацией реагентов, э.д.с. уменьшается. Во время действия электрохимического элемента происходит расходование реагентов и образование продуктов. Связанное с этим уменьшение концентраций реагентов и возрастание концентраций продуктов вызывает постепенное уменьшение э.д.с. элемента.

УПРАЖНЕНИЕ 19.9

Вычислите э.д.с. гальванического элемента, описанного в упражнении 19.2, при условии, что $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2,0 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ M}$, $[\text{I}^-] = 1,0 \text{ M}$ и $[\text{Cr}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; в этом элементе протекает реакция



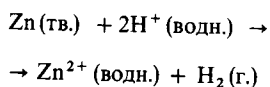
Решение. Стандартная э.д.с. для этой реакции была вычислена в упражнении 19.4, где найдено $E^\circ = 0,79 \text{ В}$. Из упражнения 19.4 видно, что $n = 6$. Кажущаяся константа равновесия

$$Q = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{I}^-]^6} = \frac{(1,0 \cdot 10^{-5})^2}{2,0(1,0)^{14}(1,0)^6} = 5,0 \cdot 10^{-11}$$

УПРАЖНЕНИЕ 19.10

В результате измерения напряжения гальванического элемента $\text{Zn} - \text{H}^+$, изображенного на рис. 19.3, в котором $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$ и $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, было установлено, что при 25°C $E = 0,45 \text{ В}$. Определите концентрацию ионов H^+ в этом элементе.

Решение. В гальваническом элементе протекает реакция



Ее стандартная э.д.с. $E^\circ = 0,76 \text{ В}$. Полагая в уравнении (19.29) $n = 2$, получаем

$$0,45 = 0,76 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0,76 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

Из уравнения (19.29) находим

$$\begin{aligned} E &= 0,79 \text{ В} - \frac{0,0591 \text{ В}}{6} \lg(5,0 \cdot 10^{-11}) \\ &= 0,79 \text{ В} - \frac{0,0591 \text{ В}}{6} (-10,30) = \\ &= 0,79 \text{ В} + 0,10 \text{ В} = \\ &= 0,89 \text{ В} \end{aligned}$$

Этот результат качественно согласуется с ожидаемым: поскольку концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (реагент) выше 1 M , а концентрация Cr^{3+} (продукт) ниже 1 M , э.д.с. гальванического элемента больше, чем E° (концентрации остальных реагентов и продуктов имеют стандартные значения).

$$\text{Поскольку } \lg \frac{1}{x^2} = -\lg x^2 = -2 \lg x,$$

можно записать, что

$$0,45 = 0,76 - \frac{0,0591}{2} (-2 \lg [\text{H}^+])$$

Отсюда найдем $\lg [\text{H}^+]$:

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{0,45 - 0,76}{0,0591} = -5,25$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5,25} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Этот пример показывает, что с помощью гальванического элемента, в котором протекает реакция с участием ионов H^+ , можно измерять $[\text{H}^+]$ или pH. Описанный ранее (в разд. 15.3) pH-метр представляет собой не что иное, как гальванический элемент, к которому присоединен вольтметр, откалиброванный непосредственно в значениях pH.

19.5. Гальванические элементы, применяемые на практике

Гальванические элементы получили широкое применение как удобные источники энергии, одним из важнейших достоинств которых является портативность. Хотя для создания гальванического элемента в принципе подходит любая самопроизвольная

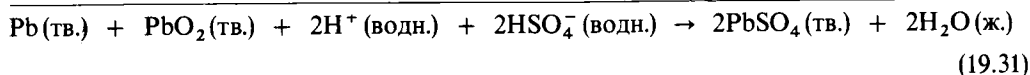
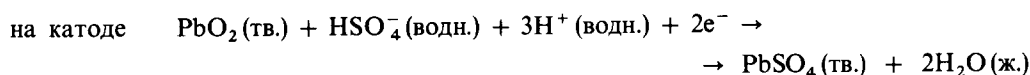
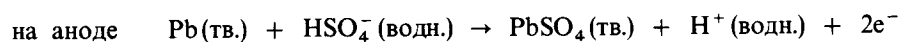
окислительно-восстановительная реакция, разработка практически применимого гальванического элемента на основе какой-либо конкретной окислительно-восстановительной реакции требует большой изобретательности. Обсуждавшиеся выше гальванические элементы с соевым мостиком позволяют понять принцип действия электрохимического элемента. Однако они неудобны для практического использования, поскольку обладают большим внутренним сопротивлением. Поэтому, если мы попытаемся получить с помощью такого гальванического элемента ток большой силы, его напряжение резко снизится. Помимо этого, описанным до сих пор гальваническим элементам недостает компактности и механической прочности, являющихся непременными условиями портативности.

Существующие в настоящее время гальванические элементы не выдерживают конкуренции с другими распространенными источниками энергии по стоимости ее получения. Стоимость электрической энергии, получаемой от обычных батарей для карманных фонариков, приблизительно в 800 раз выше стоимости электроэнергии, поставляемой в потребительскую сеть электростанциями.

В данном разделе будет рассмотрено устройство некоторых распространенных электрических батарей. Электрическая батарея представляет собой один или несколько гальванических элементов. При последовательном соединении нескольких гальванических элементов (когда положительный полюс одного элемента присоединяется к отрицательному полюсу следующего элемента) э.д.с. батареи равна сумме э.д.с. отдельных элементов.

СВИНЦОВАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ

Одной из наиболее распространенных является свинцовая аккумуляторная батарея, которая используется в автомобилях. Свинцовая аккумуляторная батарея напряжением 12 В состоит из шести элементов, каждый из которых дает напряжение 2 В. Анод каждого элемента выполнен из свинца, а катод – из диоксида свинца PbO_2 , заполняющего металлическую решетку. Оба электрода погружены в серную кислоту. В процессе разрядки батареи в ней протекают электродные реакции:



Реагенты Pb и PbO_2 , между которыми происходит перенос электронов, служат электродами. Поскольку они представляют собой твердые вещества, отпадает необходимость в разделении электрохимического элемента на анодное и катодное отделения. Между Pb и PbO_2 нет прямого физического контакта, если конечно одна электродная пластина случайно не соприкоснется с другой. Чтобы предотвратить соприкосновение электродов, между ними помещают перегородки из дерева или стекловолокна. Для повышения силы снимаемого тока в каждом элементе помещено несколько анодных и катодных пластин, как это показано на рис. 19.5.

Из уравнения (19.31) видно, что в процессе разрядки свинцовой аккумуляторной батареи расходуется серная кислота H_2SO_4 . Концентрированная серная кислота имеет высокую плотность, но в процессе разрядки батареи плотность электролита в ней уменьшается. Электролит в свежезаряженной батарее имеет плотность 1,25–1,30 г/см³.

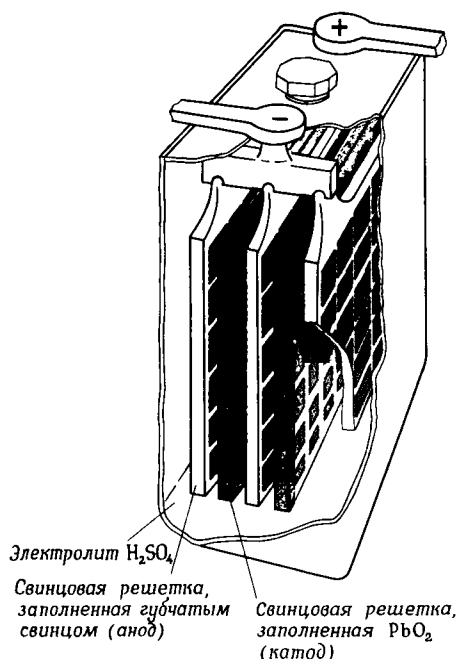


Рис. 19.5. Свинцовая аккумуляторная батарея.

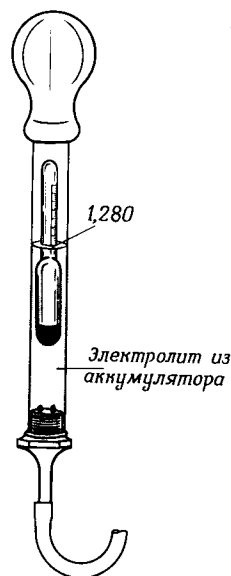
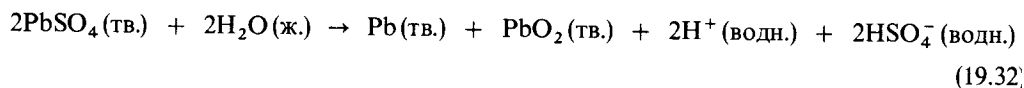


Рис. 19.6. Ареометр, предназначенный для измерения плотности электролита в свинцовом аккумуляторе.

Если его плотность становится ниже $1,20 \text{ г/см}^3$, батарея нуждается в перезарядке. Плотность электролита измеряют с помощью ареометра. Этот прибор, изображенный на рис. 19.6, снабжен поплавком, который погружается в жидкость на глубину, зависящую от ее плотности. Существует разновидность свинцовых аккумуляторов, в которых роль электролита играет гель, пропитанный H_2SO_4 ; такие батареи используются в запаянном виде.

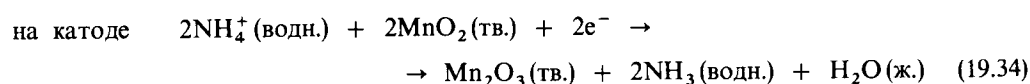
Свинцовая аккумуляторная батарея удобна тем, что ее можно перезаряжать. Для перезарядки используется внешний источник энергии, позволяющий обращать направление самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции (19.31). Таким образом, во время перезарядки в батарее протекает реакция



В автомобиле необходимую для перезарядки батареи энергию получают от генератора, который приводится в действие двигателем. Перезарядка возможна благодаря тому, что PbSO_4 , образующийся во время разрядки батареи, не отделяется от электродов. Поэтому при подключении внешнего источника энергии электроны перетекают с одного электрода на другой, а PbSO_4 превращается в Pb на одном электроде и в PbO_2 на другом, т.е. вновь образуются вещества, имевшиеся в свежезаряженной батарее. При слишком быстрой зарядке батареи возможно разложение воды на H_2 и O_2 . Смесь H_2 и O_2 взрывоопасна, кроме того, эта вторичная реакция приводит к сокращению срока службы батареи. Выделение газообразных H_2 и O_2 приводит к механическому удалению Pb , PbO_2 или PbSO_4 с поверхности электродов и их накоплению в виде шлама в нижней части батареи. Со временем это может вызвать короткое замыкание в батарее и вывести ее из строя.

СУХОЙ ЭЛЕМЕНТ

Разновидность гальванических элементов, называемая **сухим элементом**, получила широкую известность благодаря тому, что этот элемент используется для питания ручных электрических фонариков и радиоприемников. Другое его название – элемент Лекланше, по имени изобретателя, который запатентовал его в 1866 г. В одном из вариантов (кислом) анод выполнен в виде цинковой оболочки элемента, контактирующей с влажной пастой из MnO_2 , NH_4Cl и угля. В пасту погружен инертный катод, представляющий собой графитовый стержень, как показано на рис. 19.7. Снаружи сухой элемент имеет оболочку из картона или металла, предохраняющую его от атмосферных воздействий. В этом гальваническом элементе протекают довольно сложные электродные реакции, причем катодная реакция, по-видимому, зависит от скорости разрядки:

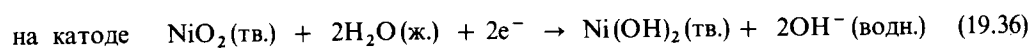
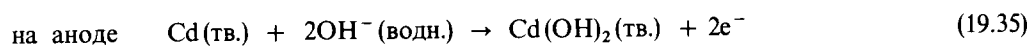


Из-за ограниченной подвижности реагентов в сухом элементе электрохимически активна лишь часть катодного вещества, находящаяся в непосредственной близости от электрода.

В другом варианте (щелочном) вместо NH_4Cl используется KOH (щелочь). Анодная реакция по-прежнему включает окисление Zn , а катодная реакция – восстановление MnO_2 . Сухой элемент такого типа обладает большей работоспособностью, чем кислый, поскольку в нем не возникает коррозии цинкового анода при взаимодействии с кислым NH_4Cl . Однако щелочные сухие элементы дороже кислотных. В любом варианте сухой элемент дает напряжение порядка 1,5 В.

НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЕ БАТАРЕИ

Поскольку сухие элементы нельзя перезаряжать, их часто приходится заменять. Поэтому все более популярной становится никель-кадмиевая перезаряжаемая батарея, которая удобна в различных бытовых приборах, питаемых аккумуляторами, и в переносных вычислительных устройствах. При разрядке в этой батарее протекают следующие электродные реакции:



Как и в свинцовой аккумуляторной батарее, в никель-кадмиевых батареях продукты реакции не отделяются от электродов. Это позволяет легко проводить обратные реакции при перезарядке. Поскольку ни на стадии разрядки, ни на стадии зарядки не происходит выделения газов, никель-кадмиевую батарею можно герметизировать, что представляет собой значительное удобство.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Многие вещества, например H_2 или CH_4 , используются как топлива. Выделяемая при их реакции с кислородом теплота является источником энергии. Выделяемую при горении тепловую энергию нередко превращают в электрическую энергию. Поскольку горение представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в принципе ее

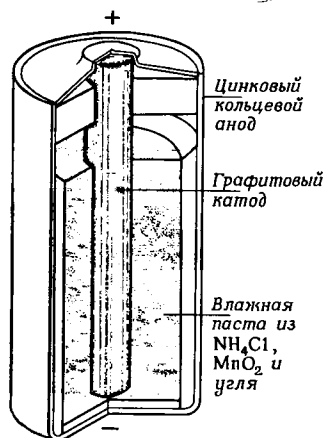


Рис. 19.7. Вид сухого гальванического элемента в разрезе.

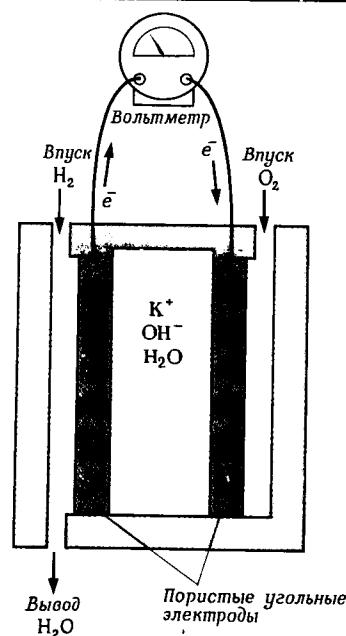
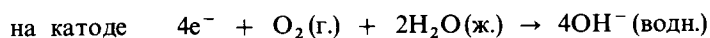
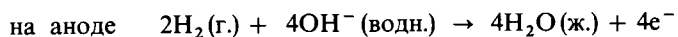


Рис. 19.8. Схема топливного элемента на $\text{H}_2 - \text{O}_2$.

можно использовать для прямого получения электрического тока в гальваническом элементе, если, конечно, возможно создание такого элемента. Прямое преобразование химической энергии в электрическую имеет большие преимущества по сравнению с обычным способом превращения химической энергии сначала в тепловую и лишь после этого в электрическую. При получении электрической энергии из тепловой последнюю используют для превращения воды в пар. Затем этот пар приводит в действие турбину, которая вращает генератор. При превращении энергии из одной формы в другую или при ее передаче от одного вещества к другому происходят неизбежные потери энергии и тепловое загрязнение окружающей среды. Обычно в электрическую энергию удается превратить не более 40% энергии, полученной в результате сгорания топлива; остальная часть рассеивается в окружающую среду в виде бесполезного тепла. Прямое получение электрической энергии из топлива при помощи гальванических элементов должно обеспечить более высокий коэффициент преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию. Гальванические элементы, в которых реагентами служат традиционные топлива, называются **топливными элементами**.

На разработку практически действующих топливных элементов затрачиваются большие исследовательские усилия. Одной из возникающих при этом проблем является высокая температура, при которой работает большинство подобных элементов, что не только способствует рассеянию энергии, но и ускоряет коррозию частей гальванического элемента. Разработан низкотемпературный топливный элемент, в котором используется H_2 , но пока что этот топливный элемент слишком дорог для широкого потребления. Однако он находит применение в особых случаях, например в космических аппаратах. Так, топливный элемент на основе $\text{H}_2 - \text{O}_2$ служил в качестве главного источника электрической энергии на космических кораблях «Аполлон», летавших на Луну. Масса топливного элемента, обеспечивавшего корабль энергией в течение 11-дневного полета, составляла приблизительно 250 кг. Если бы для такой цели использовался обычный генератор электрической энергии, его масса должна была бы составлять несколько тонн.

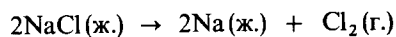
В топливном элементе на $\text{H}_2\text{—O}_2$ протекают следующие электродные реакции:



Схематическое изображение этого топливного элемента приведено на рис. 19.8. Электроды выполнены в виде полых трубок из пористого спрессованного угля, пропитанного катализатором; электролитом служит КОН. Топливный элемент работает до тех пор, пока в него не прекратится подача реагентов.

19.6. Электролиз и электролитические ячейки (электролизеры)

Как было сказано выше, самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции используются для создания гальванических элементов—электрохимических устройств, в которых вырабатывается электрическая энергия. Но с другой стороны, с помощью электрической энергии можно проводить несамопроизвольные окислительно-восстановительные реакции, например разлагать расплавленный хлорид натрия на составляющие его элементы:



Такие процессы, осуществляемые при помощи внешнего источника электрической энергии, называются реакциями электролиза и проводятся в **электролитических ячейках** (электролизерах).

Электролитическая ячейка состоит из двух электродов, погруженных в расплавленную соль или водный раствор, как показано на рис. 19.9. Электрическую энергию получают от аккумуляторной батареи или от другого источника электрического тока. Каков бы ни был источник электрического тока, он играет роль «электронного насоса», нагнетающего электроны в один электрод и удаляющего их с другого электрода. При удалении электронов с электрода на нем создается положительный заряд, а при нагнетании электронов на электрод—отрицательный заряд. При электролизе расплавленного NaCl, схематически изображенном на рис. 19.9, ионы Na^+ присоединяют электроны на отрицательном электроде и восстанавливаются. По мере уменьшения концентрации ионов Na^+ вблизи этого электрода к нему мигрируют дополнительные ионы Na^+ . Точно так же происходит и перемещение ионов Cl^- к положительному

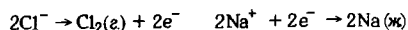
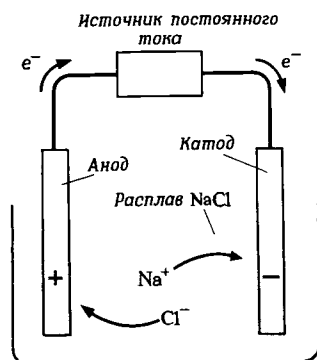


Рис. 19.9. Электролиз расплава хлорида натрия.

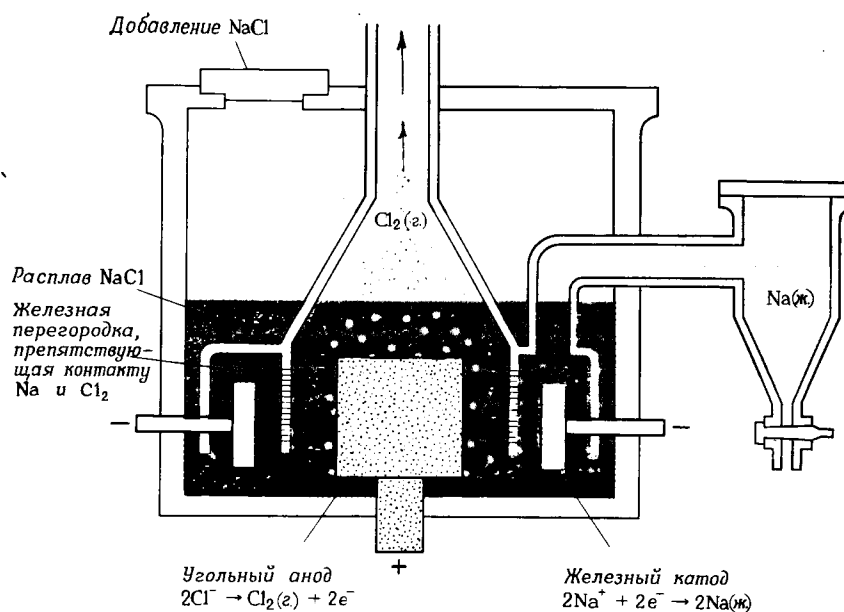
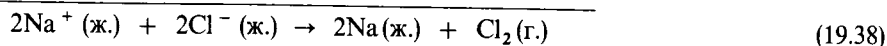
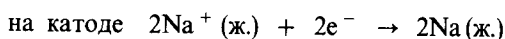
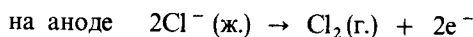


Рис. 19.10. Электролизер Даунса для промышленного получения натрия.

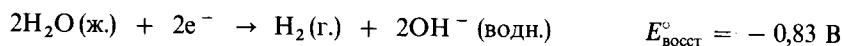
электроду, где они отдают электроны и окисляются. Как и в гальваническом элементе, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. В рассматриваемом случае в электролитической ячейке протекают следующие реакции:



Электролиз используется для промышленного получения натрия. Расплавленный NaCl электролизуют в специальном электролизере, называемом **электролизером Даунса**. Этот электролизер, показанный на рис. 19.10, сконструирован таким образом, чтобы Na и Cl₂ не могли вступать в контакт друг с другом и снова образовывать NaCl. Кроме того, предусмотрено, чтобы Na не вступал в контакт с воздухом и не образовывал оксид. К NaCl добавляют CaCl₂, что позволяет понизить его температуру плавления (для чистого NaCl она равна 804°C) приблизительно до 600°C.

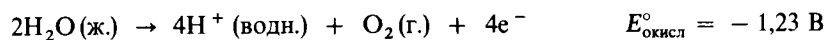
ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Натрий нельзя получить электролизом водного раствора NaCl, потому что вода восстанавливается легче, чем Na⁺ (водн.):

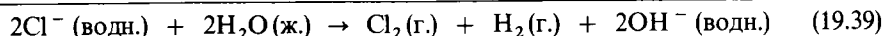
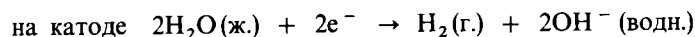


Следовательно, при электролизе водного раствора NaCl на катоде вместо Na должен выделяться H₂.

В этом случае на катоде возможно окисление Cl^- или H_2O :



Эти стандартные окислительные потенциалы отличаются друг от друга не слишком сильно, но из их сравнения следует, что H_2O должна окисляться с большей легкостью, чем Cl^- . Однако для осуществления реакции иногда требуется намного более высокое напряжение, чем то, которое указывают электродные потенциалы. Дополнительное напряжение, необходимое для проведения электролиза, называется **перенапряжением**. По-видимому, перенапряжение обусловлено слишком высокой скоростью реакций на электродах. Электроосаждению металлов соответствуют низкие значения перенапряжения, но перенапряжения, соответствующие выделению газообразного водорода или газообразного кислорода, обычно весьма значительны. В рассматриваемом примере перенапряжение, необходимое для образования H_2 , настолько велико, что Cl^- окисляется легче, чем H_2O . По этой причине при электролизе водных растворов NaCl (располов) образуются H_2 и Cl_2 , если только концентрация Cl^- не слишком низка; при этом протекают следующие реакции:



В этом случае Na^+ играет роль иона-наблюдателя (см. разд. 12.6, ч. 1) в процессе электролиза. Такой процесс проводится в промышленных масштабах, поскольку все его продукты (H_2 , Cl_2 и NaOH) являются промышленно важными веществами.

По электродным потенциалам можно устанавливать минимальное напряжение, необходимое для проведения электролиза. Для образования H_2 и Cl_2 из рассола при стандартных условиях требуется минимальное напряжение 2,06 В.

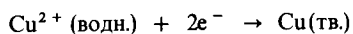
$$E^\circ = E_{\text{окисл}}^\circ (\text{Cl}^-) + E_{\text{восст}}^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -1,23 \text{ В} + (-0,83 \text{ В}) = -2,06 \text{ В}$$

Вычисленное выше напряжение (э. д. с.) имеет отрицательное значение, т.е. рассматриваемый процесс является несамопроизвольным и должен проводиться за счет внешнего источника энергии. На практике для проведения электролиза всегда требуется более высокое напряжение, чем вычисленное по электродным потенциалам, что объясняется наличием внутреннего сопротивления электролитической ячейки, а также уже обсуждавшимся выше перенапряжением.

УПРАЖНЕНИЕ 19.11

Объясните, почему электролиз водного раствора CuCl_2 приводит к образованию Cu (тв.) и Cl_2 (г.). Какова минимальная э. д. с., необходимая для проведения этого процесса при стандартных условиях?

Решение. На катоде можно предвидеть восстановление Cu^{2+} или H_2O :



$$E_{\text{восст}}^\circ = 0,34 \text{ В}$$



$$E_{\text{восст}}^\circ = -0,83 \text{ В}$$

Как следует из величин электродных потенциалов, Cu^{2+} должен восстанавливаться с большей

легкостью, чем H_2O . На самом деле восстановление H_2O происходит еще труднее из-за наличия перенапряжения в процессе образования H_2 .

На аноде можно предвидеть окисление Cl^- или H_2O . Как и при электролизе водного раствора NaCl , в данном случае обычно происходит выделение Cl_2 , поскольку образование O_2 характеризуется значительным перенапряжением.

Минимальная э.д.с., необходимая для проведения рассматриваемого электролиза при стандартных условиях, равна 0,49 В:

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{\text{восст}}(\text{Cu}^{2+}) + E^\circ_{\text{окисл}}(\text{Cl}^-) = \\ &= 0,34 \text{ В} + (-0,83 \text{ В}) = \\ &= -0,49 \text{ В} \end{aligned}$$

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

При электролизе водных растворов активных металлов, как, например, Na, Ca, Mg и Al, характеризующихся довольно большими отрицательными значениями стандартных восстановительных потенциалов, вместо соответствующего металла образуется H_2 . Поэтому такие активные металлы получают электролизом расплавов их солей. Выше мы уже кратко обсудили электролитическое получение натрия. Рассмотрим теперь еще один пример — получение алюминия. Для промышленного получения алюминия используют электролитический процесс, называемый процессом Холла и имени его изобретателя, Чарльза Холла (см. рис. 19.11). В этом процессе сырьем служит оксид алюминия Al_2O_3 , добываемый в виде минерала боксита. После предварительной очистки Al_2O_3 растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , в результате чего образуется раствор, проводящий электрический ток. Расплавленную смесь электролизуют при помощи угольных электродов, как показано на рис. 19.12. На электро-

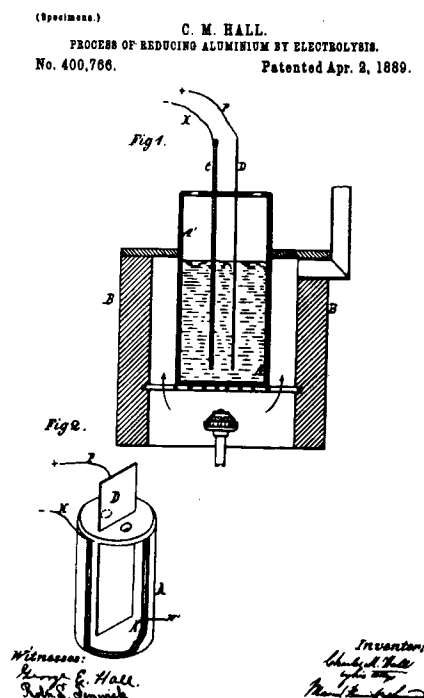


Рис. 19.11. Чарльз М. Холл (1863–1914). Схема из его патента на получение алюминия.

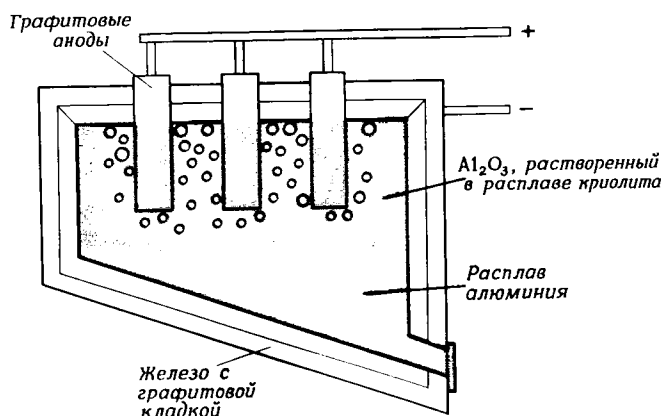
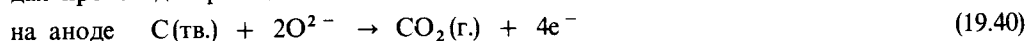


Рис. 19.12. Обычный электролизер для получения алюминия по методу Холла. Поскольку расплав алюминия имеет большую плотность, чем расплав смеси Na_3AlF_6 и Al_2O_3 , металл скапливается в нижней части электролизера.

дах происходят реакции:

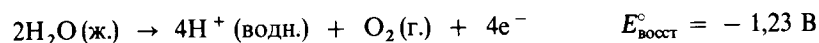


Ч. Холл приступил к исследованию проблемы восстановления алюминия примерно в 1885 г., после того как он узнал от одного профессора о трудностях, связанных с восстановлением руд. До того как Холл разработал электролитический процесс, алюминий получали химическим восстановлением, используя в качестве восстановителей натрия или калия. Получаемый этим способом алюминий был очень дорогим металлом. Так, в 1852 г. стоимость фунта алюминия в США составляла 545 долларов. Во время Парижской выставки 1855 г. алюминий демонстрировался как редкий металл, хотя на самом деле это третий по распространенности на земле элемент. Стоимость алюминия к тому времени уже упала до 90 долларов за фунт, однако он все еще был дороже, чем золото и серебро. Известно, что богатые люди того времени шеголялись алюминиевой сто-

ловой посудой. Когда Холл приступил к своим исследованиям, ему шел всего 21 год. В дровяном сарае неподалеку от своего дома он оборудовал лабораторию самодельным и взятым напрокат оборудованием. Приблизительно через год ему удалось разрешить проблему. Почти одновременно аналогичное открытие сделал во Франции Поль Эру, которому в то время было столько же лет, сколько и Холлу. Суть открытия заключалась в том, что Al_2O_3 растворяется в криолите (редком минерале, который добывали из небольших залежей в Гренландии), образуя проводящий раствор. Открытие Холла и Эру сделало возможным промышленное получение алюминия в больших масштабах. Алюминий стал широко распространенным и всем известным металлом. Цена на него в конце концов упала до 15 центов за фунт. Даже сейчас алюминий стоит не дороже 80 центов за фунт.

ЭЛЕКТРОЛИЗ С АКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Обсуждая электролиз расплавленного NaCl или растворов NaCl , мы считали электроды инертными. Это означает, что сами электроды в процессе электролиза не вступают в реакцию, а просто служат поверхностями, на которых происходят окисление и восстановление. Однако в электролитическом процессе получения алюминия по методу Холла анод вступает в реакцию (19.40). Следовательно, электродные реакции включают не только окисление и восстановление растворителя и растворенных веществ, но и самих электродов. При электролизе водных растворов на металлических электродах электрод окисляется, если его окислительный потенциал выше потенциала воды. Например, медь окисляется легче, чем вода:



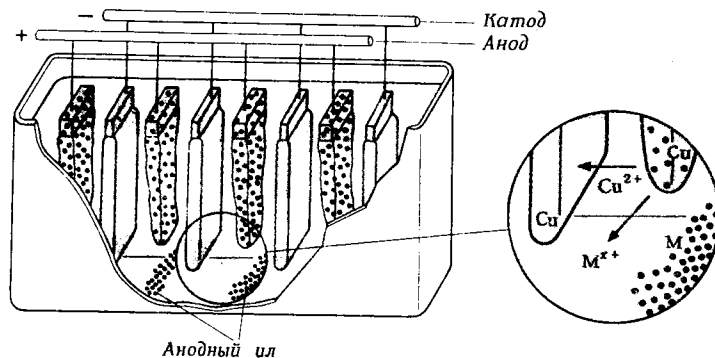
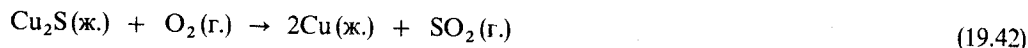
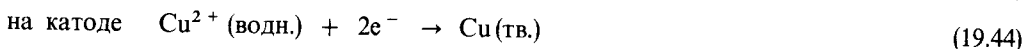
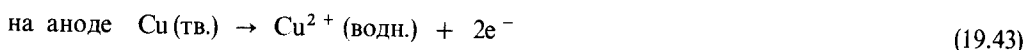


Рис. 19.13. Электролизер для рафинирования меди. Анодные пластины из неочищенной меди постепенно растворяются, а катодные пластины из очищенной меди увеличиваются в размере.

К одному из многих интересных применений таких электролитных процессов относится рафинирование, или очистка, металлической меди. В промышленности соединения меди восстанавливают с помощью химических восстановителей. Например, для восстановления сульфида меди Cu_2S через расплавленную руду продувают воздух:



Полученная таким способом металлическая медь называется губчатой; она имеет чистоту приблизительно 99% и содержит примеси железа, цинка, золота и серебра, а также других веществ. Некоторые примеси значительно снижают электропроводность металлической меди. Поэтому медь, идущую на изготовление электрических проводов, подвергают дальнейшей очистке. Такую очистку проводят путем электролиза. Губчатую медь помещают в электролизер и делают анодом (см. рис. 19.13). Тонкие листы чистой меди играют роль катода; электролитом служит водная смесь H_2SO_4 и CuSO_4 . При пропускании электрического тока медь растворяется на аноде и осаждается на катоде:



Такие металлы, как цинк и железо, которые окисляются легче, чем медь, вместе с ней растворяются на аноде. Поскольку они восстанавливаются труднее, чем медь, тщательно регулируя напряжение электролитической ячейки, можно предотвратить их

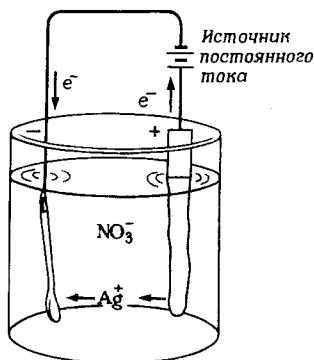


Рис. 19.14. Электролитическое покрытие изделия серебром. Покрываемое изделие — катод, а металл, наносимый в качестве покрытия, — анод.

осаждение на катоде. Такие металлы, как серебро и золото, которые окисляются труднее, чем медь, не растворяются на аноде. По мере растворения меди они падают с анода и скапливаются под ним на дне ванны в виде ила. Анодный ил периодически извлекают из электролитической ванны в процессе ее очистки. Он служит важным источником получения золота и серебра. Таким способом в США получают большую часть золота.

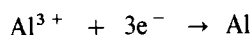
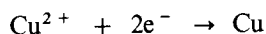
Другим интересным применением электролиза является покрытие металлов. Если, например, в только что описанной электролитической ячейке вместо меди сделать катодом какой-либо другой металл, в процессе электролиза на нем будет образовываться медное покрытие. Покрытие одного металла другим в электролитической ячейке называется **электропокрытием** (электроосаждением). Предмет, на который хотят нанести покрытие, делают катодом в электролитической ячейке. Металл, который наносят на другие поверхности, делают анодом, как показано на рис. 19.14. Электропокрытие защищает различные предметы от коррозии и улучшает их внешний вид. Многие наружные части автомобилей, например бамперы и дверные ручки, электролитически покрывают хромом.

19.7. Количественные аспекты электролиза

Количество продуктов химической реакции, происходящей в электролитической ячейке, прямо пропорционально количеству электричества, проходящему через ячейку. Например, при пропускании через электролитическую ячейку 1 моля электронов осаждается 1 моль металлического Na, а при пропускании 2 молей электронов 2 моля Na:

$$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$$

Аналогично, для образования 1 моля меди из Cu^{2+} требуется 2 моля электронов, а для образования 1 моля алюминия из Al^{3+} – 3 моля электронов:



Количество заряда, протекающего через электрическую цепь, и в частности через электролитическую ячейку, измеряется в кулонах. В разд. 19.4 указывалось, что 96 500 кулонов (Кл) составляют 1 фарадей:

$$1 \text{ Ф} = 96\,500 \text{ Кл} = \text{заряд } 1 \text{ моля электронов} \quad (19.45)$$

Кулон представляет собой такой электрический заряд, который протекает за 1 с через поперечное сечение проводника при силе тока 1 ампер* (А). Следовательно, чтобы определить, какое количество электричества (в кулонах) пропущено через электрохимическую ячейку, нужно умножить силу тока в амперах на время его пропускания в секундах:

$$\text{количество электричества (Кл)} = \text{сила тока (А)} \cdot \text{время (с)} \quad (19.46)$$

Эти понятия применяются к электрохимическим проблемам в упражнениях 19.12 и 19.13. Хотя в данных упражнениях речь идет об электролитических ячейках, аналогичные соотношения применимы и к гальваническим элементам.

* И, наоборот, сила тока представляет собой скорость протекания электричества. Ампер – это сила тока, при котором через поперечное сечение проводника за 1 с проходит 1 Кл электричества.

УПРАЖНЕНИЕ 19.12

Вычислите количество алюминия, полученного за 1,00 час при электролизе расплавленного AlCl_3 током силой 10,0 ампер.

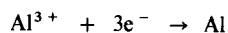
Решение. Пользуясь соотношением (19.46), находим

количество электричества =

$$= 10,0 \text{ А} \cdot 1,00 \text{ ч} \cdot \frac{3600 \text{ с}}{1 \text{ ч}} \times \\ \times \frac{1 \text{ кулон}}{1 \text{ ампер} \cdot \text{с}} = 3,60 \cdot 10^4 \text{ Кл}$$

Полуреакция восстановления Al^{3+} описы-

вается уравнением



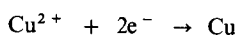
Количество выделенного алюминия зависит от числа пропущенных через электролизер электронов: 1 моль $\text{Al} \sim 3 \text{ Ф}$. Поэтому можно записать:

$$\text{масса Al(г)} = 3,60 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \frac{1 \text{ Ф}}{96\,500 \text{ Кл}} \times \\ \times \frac{1 \text{ моль Al}}{3 \text{ Ф}} \cdot \frac{27,0 \text{ г Al}}{1 \text{ моль Al}} = \\ = 3,36 \text{ г}$$

УПРАЖНЕНИЕ 19.13

Через раствор, содержащий ионы Cu^{2+} , в течение 5,00 мин пропускают ток постоянной силы. За это время масса катода увеличивается на 1,24 г. Какова сила пропускаемого тока в амперах?

Решение. В данном случае нас интересует полуреакция



Следовательно, 1 моль $\text{Cu} \propto 2 \text{ Ф}$. По этим данным можно вычислить силу тока:

количество электричества (Кл) =

$$= 1,24 \text{ г Cu} \cdot \frac{1 \text{ моль Cu}}{63,5 \text{ г Cu}} \times \\ \times \frac{2 \text{ Ф}}{1 \text{ моль Cu}} \cdot \frac{96\,500 \text{ Кл}}{1 \text{ Ф}} = 3,77 \cdot 10^3 \text{ Кл}$$

$$\text{сила тока (А)} = \frac{\text{Кл}}{\text{с}} = \frac{3,77 \cdot 10^3 \text{ Кл}}{5,00 \text{ мин}} \times$$

$$\times \frac{1 \text{ мин}}{60 \text{ с}} \cdot \frac{1 \text{ А} \cdot \text{с}}{1 \text{ Кл}} = 12,6 \text{ А}$$

РАБОТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Максимальная электрическая работа, которую можно получить при помощи гальванического элемента, равна произведению э.д.с. этого элемента E на количество заряда nF , которое он генерирует*:

$$W_{\text{макс}} = nFE \quad (19.47)$$

Аналогичное выражение можно записать для минимальной работы, которую необходимо затратить на проведение химической реакции в электролитической ячейке

$$W_{\text{мин}} = nFE$$

* Уравнение (19.47) выводится из уравнения (19.21), согласно которому $\Delta G = -nFE$, а также из того факта, что ΔG — это максимальная работа, которую может выполнить система при постоянных температуре и давлении (см. разд. 18.6). Положительный знак в правой части уравнения (19.47) объясняется тем, что работа W считается положительной, если она выполняется системой над ее окружением, а для этого в системе должен происходить самопроизвольный процесс (положительная E).

Перемещение электрического заряда величиной 1 Кл при напряжении 1 В требует энергии 1 Дж

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \cdot \text{В} \quad (19.48)$$

Электрическую энергию часто выражают в киловатт-часах (кВт·ч). Ватт — это единица электрической мощности, т.е. скорости расходования энергии:

$$1 \text{ Вт} = \frac{1 \text{ Дж}}{1 \text{ с}} \quad (19.49)$$

Таким образом, ватт·с представляет собой не что иное, как джоуль. Киловатт-час — это единица энергии, равная $3,6 \cdot 10^6$ Дж:

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 1000 \text{ Вт} \cdot 1 \text{ ч} = \frac{3600 \text{ с}}{1 \text{ ч}} \cdot \frac{1 \text{ Дж/с}}{1 \text{ Вт}} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

УПРАЖНЕНИЕ 19.14

Вычислите минимальное количество электроэнергии (в кВт·ч), необходимое для получения 1000 кг алюминия путем электролиза Al^{3+} , если для этого требуется напряжение 4,5 В.

Решение.

Количество электричества (Кл) =

$$\begin{aligned} &= 1000 \text{ кг Al} \cdot \frac{1000 \text{ г Al}}{1 \text{ кг Al}} \times \\ &\times \frac{1 \text{ моль Al}}{27,0 \text{ г Al}} \cdot \frac{3 \text{ Ф}}{1 \text{ моль Al}} \cdot \frac{96\,500 \text{ Кл}}{1 \text{ Ф}} = \\ &= 1,07 \cdot 10^{10} \text{ Кл} \end{aligned}$$

Чтобы определить соответствующую электрическую энергию, нужно, согласно уравнению (19.48), умножить найденное количество электричества на напряжение, при котором ведется электролиз:

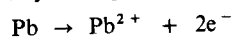
$$\begin{aligned} &\text{электроэнергия (кВт} \cdot \text{ч)} = \\ &= 1,07 \cdot 10^{10} \text{ Кл} \cdot 4,5 \text{ В} \times \\ &\times \frac{1 \text{ Дж}}{1 \text{ Кл} \cdot \text{В}} \cdot \frac{1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}} = 1,33 \cdot 10^4 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \end{aligned}$$

УПРАЖНЕНИЕ 19.15

Свинцовая аккумуляторная батарея напряжением 12 В содержит 410 г свинца в анодных пластинах и стехиометрически эквивалентное количество PbO_2 в катодах. а) Определите максимальное количество электричества (в кулонах), которое может дать такая батарея без перезарядки. б) В течение скольких часов батарея будет давать постоянный ток силой 1,0 А,

если предположить, что сила тока не будет уменьшаться в процессе разрядки? в) Какую максимальную электрическую работу (в кВт·ч) может выполнить данная батарея?

Решение. а) Свинцовый анод подвергается двухэлектронному окислению:



Следовательно, $2 \Phi \propto 1$ моль Pb. Пользуясь этим соотношением, находим

$$\begin{aligned} \text{количество электричества (Кл)} &= \\ &= 410 \text{ г Pb} \frac{1 \text{ моль Pb}}{207 \text{ г Pb}} \times \\ &\times \frac{2 \Phi}{1 \text{ моль Pb}} \frac{96\,500 \text{ Кл}}{1 \Phi} = 3,8 \cdot 10^5 \text{ Кл} \end{aligned}$$

Э.д.с. гальванического элемента не зависит от массы твердых реагентов, участвующих в электрохимической реакции, но количество электричества, вырабатываемое гальваническим элементом, зависит от нее. На скорость образования электрического заряда влияют также размеры и площадь поверхности электродов.

б) Время работы батареи найдем следующим образом:

шим образом:

$$\begin{aligned} \text{время (ч)} &= 3,8 \cdot 10^5 \text{ Кл} \frac{1 \text{ А} \cdot \text{с}}{1 \text{ Кл}} \times \\ &\times \frac{1 \text{ ч}}{3600 \text{ с}} \frac{1}{1,0 \text{ А}} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ ч} \end{aligned}$$

Рассматриваемую батарею можно назвать батареей на 110 ампер · ч.

в) Максимальная работа, которую может выполнить батарея, согласно уравнению (19.4) определяется произведением nFE :

$$\begin{aligned} \text{работа (кВт} \cdot \text{ч)} &= 12 \text{ В} (3,8 \cdot 10^5 \text{ Кл}) \times \\ &\times \frac{1 \text{ Дж}}{1 \text{ Кл} \cdot \text{В}} \frac{1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}} = \\ &= 1,3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}. \end{aligned}$$

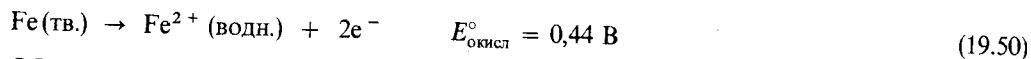
19.8. Коррозия

Прежде чем закончить обсуждение электрохимии, применим полученные нами знания к изучению одной очень важной проблемы – **коррозии** металлов. Коррозия вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в которых металл в результате взаимодействия с каким-либо веществом из своего окружения превращается в нежелательное соединение.

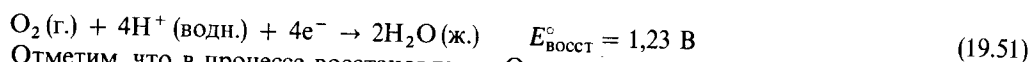
Одним из наиболее широко известных коррозионных процессов является ржавление железа. С экономической точки зрения это очень важный процесс. Согласно имеющимся оценкам, 20% железа, производимого ежегодно в США, идет на замену железных изделий, пришедших в негодность из-за ржавления.

Известно, что в ржавлении железа участвует кислород; железо не окисляется в воде в отсутствие кислорода. В процессе ржавления также принимает участие вода; железо не корродирует в масле, насыщенном кислородом, если в нем нет следов воды. Ржавление ускоряется под действием целого ряда факторов, таких, как pH среды, наличие в ней солей, контакт железа с металлом, который окисляется труднее, чем железо, а также под влиянием механических напряжений.

Коррозия железа в принципе представляет собой электрохимический процесс. Некоторые участки поверхности железа служат анодом, на котором происходит его окисление:



Образующиеся при этом электроны перемещаются по металлу к другим участкам поверхности, которые играют роль катода. На них происходит восстановление кислорода:



Отметим, что в процессе восстановления O_2 участвуют ионы H^+ . Если концентрация H^+ понижается (т.е. при повышении pH), восстановление O_2 затрудняется. Замечено, что железо, находящееся в контакте с раствором, pH которого выше 9–10, не корродирует. В процессе коррозии образующиеся на аноде ионы Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} . Ионы Fe^{3+} образуют гидратированный оксид железа(III), который и называется

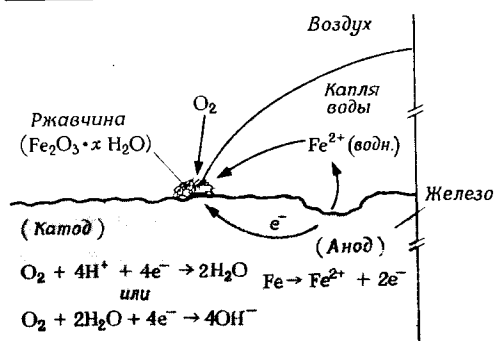


Рис. 19.15. Коррозия железа при контакте с водой.

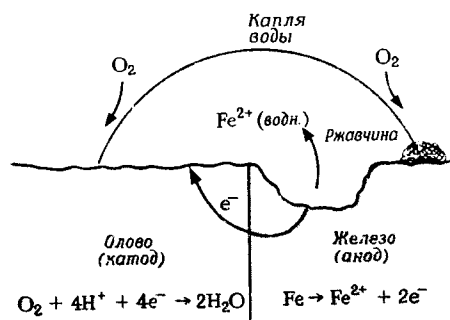
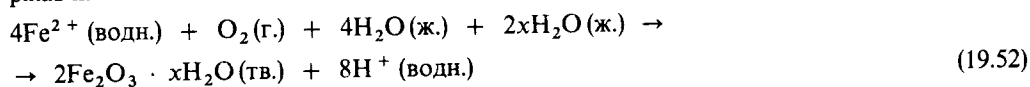


Рис. 19.16. Коррозия железа, находящегося в контакте с оловом.

ржавчиной*:



Поскольку роль катода обычно играет та часть поверхности, которая лучше всего обеспечена притоком кислорода, ржавчина чаще всего появляется именно на этих участках. Если вы внимательно осмотрите лопату, простоявшую некоторое время на открытом влажном воздухе с налипшей на лезвии грязью, то можно заметить, что под грязью на поверхности металла образовались углубления, а ржавчина появилась повсюду, куда мог проникнуть O_2 . Процесс коррозии иллюстрируется рис. 19.15.

С усилением коррозии в присутствии солей часто сталкиваются автомобилисты в тех местностях, где в зимнее время для борьбы с гололедицей дороги обильно посыпают солью. Влияние солей объясняется тем, что образуемые ими ионы создают электролит, необходимый для возникновения замкнутой электрической цепи.

Наличие мест анодного и катодного характера на поверхности железа приводит к созданию на ней двух неодинаковых химических окружений. Они могут возникнуть вследствие наличия примесей или дефектов кристаллической решетки (по-видимому, обусловленных напряжениями внутри металла). В местах, где имеются такие примеси или дефекты, микроскопическое окружение конкретного атома железа может вызвать некоторое увеличение или уменьшение его степени окисления по сравнению с нормальными положениями в кристаллической решетке. Поэтому такие места способны играть роль анодов или катодов. Сверхчистое железо, в котором количество подобных дефектов сведено к минимуму, намного меньше корродирует по сравнению с обычным железом.

Железо часто покрывают краской или каким-нибудь другим металлом, например оловом, цинком или хромом, чтобы защитить его поверхность от коррозии. Так называемую «белую жечь» получают, покрывая тонким слоем олова листовое железо. Олово защищает железо лишь до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. Стоит только его повредить, как на железо начинают воздействовать воздух и влага; олово даже ускоряет коррозию железа, потому что служит катодом в элек-

* Соединения металлов, полученные из водных растворов, часто включают связанную с ними воду. Например, сульфат меди(II) при кристаллизации из водного раствора включает 5 молей воды на моль CuSO_4 . Мы представляем его формулу как $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Такие соединения называют гидратами. Ржавчина представляет собой гидрат оксида железа(III) с переменным числом гидратных молекул воды. Чтобы отметить переменное число гидратных молекул воды, формулу ржавчины записывают как $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

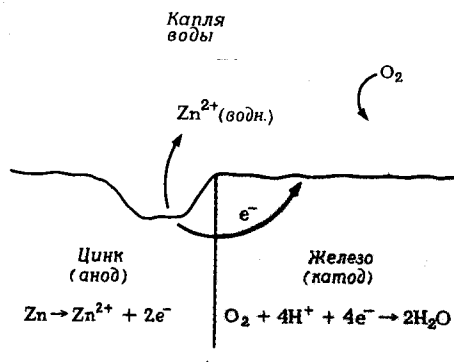
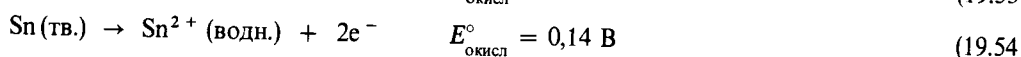
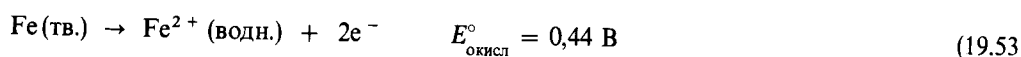


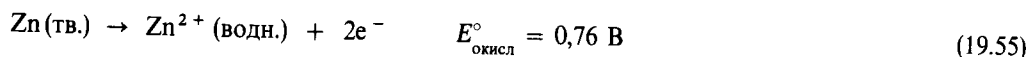
Рис. 19.17. Катодная защита железа, находящегося в контакте с цинком.

электрохимическом процессе коррозии. Сравнение окислительных потенциалов железа и олова показывает, что железо окисляется легче олова:



Поэтому железо служит в этом случае анодом и окисляется, как показано на рис. 19.16.

«Гальванизированное» (оцинкованное) железо получают, покрывая железо тонким слоем цинка. Цинк защищает железо от коррозии даже после нарушения целостности покрытия. В этом случае железо в процессе коррозии играет роль катода, потому что цинк окисляется легче железа:



Следовательно, цинк играет роль анода и корродирует вместо железа, как показано на рис. 19.17. Подобная защита металла, при которой он играет роль катода в процессе электрохимической коррозии, называется **катодной защитой**. Прокладываемые под

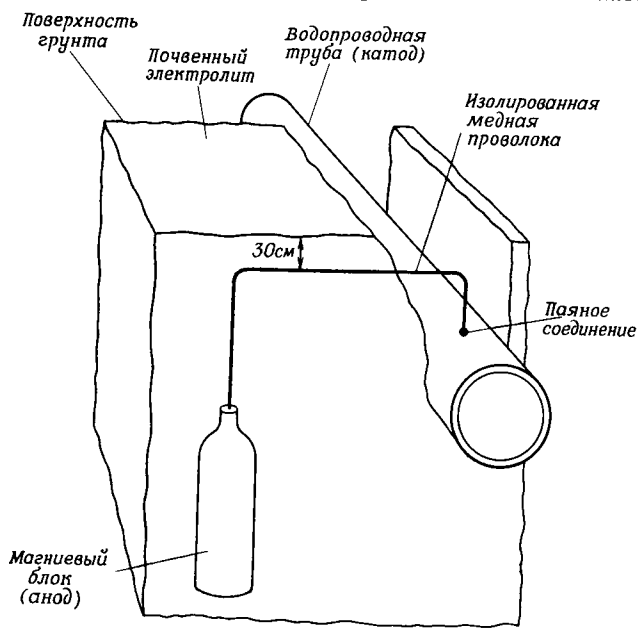


Рис. 19.18. Катодная защита железных водопроводных труб. Магний блок (анод) окружат смесь гипса, сульфата натрия и глины, чтобы обеспечить проводимость ионов. Труба играет роль катода в гальваническом элементе.

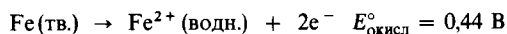
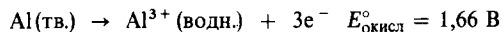
землей трубы нередко защищают от коррозии, делая их катодом электрохимического элемента. Для этого вдоль трубопровода в землю зарывают блоки какого-нибудь активного металла, чаще всего магния, и соединяют их проволокой с трубами, как показано на рис. 19.18. Во влажной почве активный металл выполняет роль анода, а железная труба получает катодную защиту.

Хотя наше обсуждение сосредоточено на железе, оно не является единственным металлом, подверженным коррозии. Вместе с тем может показаться странным, что алюминиевая банка, беспечно оставленная на открытом воздухе, корродирует неизмеримо медленнее, чем железная. Если судить по стандартным окислительным потенциалам алюминия ($E_{\text{окисл}}^{\circ} = 1,66 \text{ В}$) и железа ($E_{\text{окисл}}^{\circ} = 0,44 \text{ В}$), то следует ожидать, что коррозия алюминия должна происходить гораздо быстрее. Медленная коррозия алюминия объясняется тем, что на его поверхности образуется тонкая плотная пленка оксида, предохраняющая расположенный под ним металл от дальнейшей коррозии. Магний, имеющий высокий окислительный потенциал, защищен от коррозии благодаря образованию такой же пленки оксида. К сожалению, оксидная пленка на поверхности железа имеет слишком рыхлую структуру и не способна создавать надежную защиту. Однако на поверхности сплавов железа с хромом образуется хорошая защитная пленка оксида. Такие сплавы получили название нержавеющей стали.

УПРАЖНЕНИЕ 19.16

Как будет протекать процесс коррозии в том случае, если железную водосточную трубу прибить к дому алюминиевыми гвоздями?

Решение. В местах соприкосновения двух металлов образуется гальванический элемент. Металл, который окисляется легче, играет при этом роль анода, а второй металл – роль катода. Из сравнения стандартных окислительных потенциалов Al и Fe следует, что Al будет играть роль анода:



Таким образом, вблизи алюминиевого гвоздя водосточная труба будет защищена от коррозии, потому что железо в этой паре играет роль катода. Однако алюминиевый гвоздь должен в этих условиях быстро корродировать, и в конце концов труба упадет.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

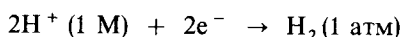
Мы узнали, что окислительно-восстановительные реакции можно представить как совокупность двух полуреакций, в одной из которых происходит **окисление** (отщепление электронов), а в другой – **восстановление** (присоединение электронов). Окисляемое вещество называется **восстановителем**, а восстанавливаемое вещество – **окислителем**. Если полуреакции сбалансированы, их суммированием можно получить полное сбалансированное уравнение окислительно-восстановительной реакции. Число электронов, отдаваемых восстановителем, должно совпадать с числом электронов, при-

соединяемых окислителем. Следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях должно быть уравнено число атомов каждого сорта и полный заряд.

Самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции могут использоваться в **гальванических элементах** для получения электрического тока. И наоборот, с помощью электрической энергии в **электролитических ячейках** можно проводить **несамопроизвольные реакции**. В любой электролитической ячейке электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**, а электрод, на котором происходит восстановление, – **катодом**.

Гальванический элемент можно рассматривать как источник «движущей силы», перемещающей электроны по внешней цепи от анода к катоду. Эта движущая сила называется **электродвижущей силой** (э.д.с.) и измеряется в вольтах (В). Э.д.с. гальванического элемента можно мысленно разделить на две части: одну, обусловленную окислением на аноде, а другую — восстановлением на катоде: $E_{\text{элемента}} = E_{\text{окисл}} + E_{\text{восст}}$.

Такое представление позволяет приписать электродным полуреакциям соответствующие окислительные ($E_{\text{окисл}}$) и восстановительные ($E_{\text{восст}}$) потенциалы, определяемые относительно условно выбранного стандартного водородного электрода, т.е. реакции



$$E^\circ = 0,00 \text{ В}$$

Стандартные восстановительные потенциалы называют просто **стандартными электродными потенциалами**; их значения табулированы для большого числа восстановительных полуреакций. Окислительный потенциал какой-либо окислительной полуреакции должен быть равен по величине, но противоположен по знаку электродному потенциалу обратного восстановительного процесса. Чем положительнее потенциал некоторой полуреакции, тем больше тенденция этой реакции протекать в записанном направлении. С помощью электродных потенциалов можно определить максимальное напряжение, создаваемое гальваническим элементом, или минимальное напряжение, необходимое для работы электролитической ванны. С их помощью можно также определить, является ли самопроизвольной конкретная окислительно-восстановительная реакция (э.д.с. реакции E должна быть положительной). Э.д.с. окислительно-восстановительной реакции связана с изменением свободной энергии этой реакции уравнением $\Delta G = -nFE$, где F — постоянная, называемая числом Фарадея и равная 96 500 Дж/(В·моль).

Э.д.с. электрохимического элемента зависит от температуры и от концентраций реагентов и продуктов реакции. Уравнение Нернста связывает э.д.с. при нестан-

дартных условиях со стандартной э.д.с.

$$E = E^\circ - \frac{2,30RT}{nF} \lg Q$$

В условиях равновесия

$$E = 0 \text{ и } E^\circ = \frac{2,30RT}{nF} \lg K$$

Таким образом, стандартная э.д.с. связана с константой равновесия. Максимальная электрическая работа, которую может выполнить гальванический элемент, равна произведению генерируемого им полного заряда (nF) на его э.д.с. (E): $W_{\text{макс}} = nFE$.

Чтобы пояснить принцип действия гальванических элементов, мы обсудили простейшие гальванические элементы с солевыми мостиками. Конструкция используемых в технике гальванических элементов должна обеспечивать им большую прочность и портативность. Мы обсудили устройство трех электрических батарей: свинцовой аккумуляторной батареи, никель-кадмиевой батареи и сухого элемента. Первые две из них поддаются перезарядке, но сухой элемент не подлежит перезарядке.

В электролитической ячейке внешний источник электроэнергии используется для «перекачивания» электронов с анода к катоду. На основании сравнения электродных потенциалов возможных процессов окисления и восстановления можно предсказывать образующиеся в процессе электролиза продукты. Однако из-за того, что существует явление **перенапряжения**, некоторые реакции (например, связанные с образованием H_2 и O_2) протекают с большим трудом, чем можно судить по соответствующим электродным потенциалам.

Количественной мерой химической реакции в гальваническом элементе или в электролитической ванне служит количество электричества, протекающее по внешней цепи. Электрический заряд 1 моля электронов называется фарадеем (сокращенно Ф) и равен 96 500 кулонов; $1 \text{ Кл} = 1 \text{ ампер} \cdot \text{сек} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$.

Знание электрохимии позволяет создавать электрические батареи и использовать соответствующие окислительно- восстано-

вительные реакции для электропокрытия, восстановления или рафинирования металлов. Электрохимические законы также помогают понять суть процессов коррозии и бороться с ней. Коррозия металлов, например железа, имеет электрохимическую природу. Металл можно защитить от коррозии, приводя его в контакт с другим металлом, который легче окисляется. Этот процесс называется **катодной защитой**.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Опознавать окислительно-восстановительные реакции и указывать, какое вещество в них играет роль восстановителя, а какое – окислителя.
2. Составлять и уравнивать уравнения окислительно-восстановительных реакций, пользуясь методом полуреакций.
3. Строить схематические изображения гальванических элементов и электролитических ячеек, указывая в них анод, катод и направления движения ионов и электронов, а также знаки электродов.
4. Вычислять э.д.с. гальванического элемента или минимальную э.д.с., необходимую для осуществления реакции в электролитической ячейке, по данным о соответствующих электродных потенциалах.
5. Пользоваться электродными потенциалами для предсказания самопроизвольности реакции.
6. Указывать связь между E° , ΔE° и K окислительно-восстановительных реакций.
7. Пользоваться уравнением Нернста для вычисления э.д.с. электрохимического элемента при нестандартных условиях.
8. Пользоваться уравнением Нернста для вычисления концентрации иона по заданным значениям E , E° и концентраций остальных ионов.
9. Описывать принцип действия свинцовой аккумуляторной батареи, сухого элемента и никель-кадмиевой батареи.
10. Вычислять по заданным двум величинам одну неизвестную из трех следующих величин: времени, силы тока

и количества вещества, образующегося или израсходованного в электролитической реакции.

11. Вычислять максимальную электрическую работу, выполняемую гальваническим элементом (или минимальную электрическую работу, необходимую для проведения реакции в электролитической ячейке), по заданным э.д.с. и количеству электрического заряда или по другим данным, из которых они могут быть определены.
12. Описывать явление коррозии и объяснять принцип катодной защиты металлов.

Важнейшие понятия

К числу наиболее важных терминов и выражений, впервые введенных в данной главе, относятся следующие:

Анод (разд. 19.2) – электрод, на котором происходит окисление.

Восстановитель (разд. 19.1) – вещество, которое окисляется в химической реакции, вызывая восстановление какого-либо другого вещества.

Катод (разд. 19.2) – электрод, на котором происходит восстановление.

Катодная защита (разд. 19.8) – способ защиты металла от коррозии путем превращения его в катод электрохимического элемента. Роль анода должен выполнять более активный металл.

Коррозия (разд. 19.8) – процесс окисления металла какими-либо веществами из его окружения.

Окислитель (разд. 19.1) – вещество, которое восстанавливается в химической реакции, вызывая окисление какого-либо другого вещества.

Полуреакция (разд. 19.1) – уравнение окислительного или восстановительного процесса, в котором указаны отщепляемые или присоединяемые электроны [например, $2\text{H}^+(\text{водн.}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{г.})$].

Стандартный электродный потенциал E° (разд. 19.3) – восстановительный потенциал полуреакции, в которой все растворенные частицы имеют концентрацию 1 M, а все газообразные вещества обладают парциальным давлением 1 атм; этот потен-

циал измеряется относительно водородного электрода, для которого E° полагается равным точно 0 В.

ЗАДАЧИ

Окислительно-восстановительные реакции

19.1*. Дополните и уравняйте приведенные ниже полуреакции, а также укажите в каждом случае, что происходит в рассматриваемом процессе – окисление или восстановление:

- а*) $\text{SO}_4^{2-}(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{SO}_2(\text{г.})$ (в кислом растворе)
- б) $\text{Fe}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{водн.})$ (в кислом растворе)
- в) $\text{NO}_2^-(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{NO}_3^-(\text{водн.})$ (в кислом растворе)
- г*) $\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{OH}^-(\text{водн.})$
 (в основном растворе)
- д) $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{тв.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{водн.})$ (в основном растворе)

19.2. Укажите, включают ли перечисленные ниже реакции окислительно-восстановительные процессы. Если включают, то укажите в них окисляемые и восстанавливаемые вещества:

- а) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{водн.}) + 2\text{KOH}(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4(\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
- б) $\text{MnO}_2(\text{тв.}) + 4\text{HCl}(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{MnCl}_2(\text{водн.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
- в) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{водн.}) + \text{BaCl}_2(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow 2\text{NaCl}(\text{водн.}) + \text{BaSO}_4(\text{тв.})$
- г) $6\text{KOH}(\text{водн.}) + 3\text{Br}_2(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow 5\text{KBr}(\text{водн.}) + \text{KBrO}_3(\text{водн.}) +$
 $+ 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

19.3*. Уравняйте приведенные ниже уравнения и в каждом случае укажите, какое вещество окисляется, а какое восстанавливается:

- а*) $\text{Fe}(\text{тв.}) + \text{H}^+(\text{водн.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{водн.}) + \text{SO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
- б*) $\text{Cl}_2(\text{г.}) + \text{OH}^-(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Cl}^-(\text{водн.}) + \text{ClO}^-(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

Фарадей (разд. 19.4) – суммарный заряд 1 моля электронов, равный 96 500 кулонов (Кл).

- в) $\text{Zn}(\text{тв.}) + \text{NO}_3^-(\text{водн.}) + \text{H}^+(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{водн.}) + \text{NH}_4^+(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
- г) $\text{MnO}_4^-(\text{водн.}) + \text{S}^{2-}(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{S}(\text{тв.}) + \text{OH}^-(\text{водн.})$
- д) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{водн.}) + \text{MnO}_4^-(\text{водн.}) + \text{H}^+(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{O}_2(\text{г.}) + \text{Mn}^{2+}(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

19.4*. Дополните и уравняйте следующие уравнения:

- а*) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{водн.}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{HCO}_2\text{H}(\text{водн.}) + \text{Cr}^{3+}(\text{водн.})$
 (в кислом растворе)

- б*) $\text{MnO}_4^-(\text{водн.}) + \text{I}^-(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{MnO}_2(\text{тв.}) + \text{I}_2(\text{тв.})$
 (в основном растворе)

- в) $\text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{CrO}_4^{2-}(\text{водн.})$ (в основном растворе)

- г) $\text{NO}_3^-(\text{водн.}) + \text{I}_2(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{IO}_3^-(\text{водн.}) + \text{NO}_2(\text{г.})$
 (в кислом растворе)

- д) $\text{As}(\text{тв.}) + \text{NO}_3^-(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{водн.}) + \text{NO}(\text{г.})$
 (в кислом растворе)

- е) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{водн.}) + \text{ClO}_2(\text{водн.}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{водн.}) + \text{O}_2(\text{г.})$
 (в основном растворе)

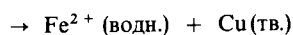
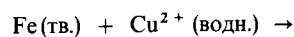
19.5. Гидразин N_2H_4 и тетроксид азота N_2O_4 образуют самовоспламеняющуюся смесь, которая использовалась в качестве ракетного топлива. Продуктами реакции являются H_2 , N_2 и H_2O . а) Напишите полное химическое уравне-

ние этой реакции. б) Какое вещество служит в этой реакции восстановителем, а какое окислителем?

[19.6]. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержится в некоторых овощах, например в ревене и шпинате. Эта кислота токсична, но ее содержание в овощах незначительно. Однако некоторые способы приготовления могут приводить к концентрированию этой кислоты. Концентрацию $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в пробе можно определить титрованием при помощи перманганат-иона MnO_4^- , который в кислом растворе образует $\text{CO}_2(\text{г.})$ и $\text{Mn}^{2+}(\text{водн.})$. а) Напишите сбалансированное чисто ионное уравнение этой реакции. б) Если для достижения конечной точки титрования пробы массой 50,0 г потребовалось 22,0 мл 0,0500 М раствора MnO_4^- , то каково содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в этой пробе в весовых процентах?

Гальванические элементы, э. д. с., самопроизвольность реакции

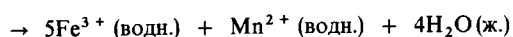
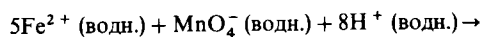
19.7*. Нарисуйте гальванический элемент, в котором происходит реакция



Укажите на рисунке анод и катод, а также положительный и отрицательный полюса гальванического элемента. Укажите также направления движения ионов и электронов и вычислите э. д. с., создаваемую этим гальваническим элементом при стандартных условиях.

19.8. 1 М раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ помещают в стакан и погружают в него полоску металлического Ni. 1 М раствор AgNO_3 помещают в другой стакан, куда погружают кусочек Ag. Оба стакана соединяют солевым мостиком, а электроды подключают проволочками к вольтметру. а) Какой электрод служит анодом, а какой катодом? б) Масса какого электрода увеличивается, а какого уменьшается при работе гальванического элемента? в) Какой электрод заряжен положительно, а какой отрицательно? г) Какую э. д. с. создает описанный гальванический элемент при стандартных условиях?

19.9. Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно в указанном направлении:

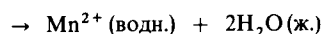
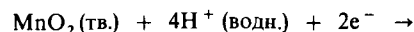
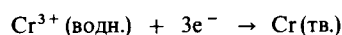


В один стакан наливают раствор, содержащий KMnO_4 и H_2SO_4 , а в другой – раствор FeSO_4 . Стаканы соединяют между собой солевым мостиком. В каждый раствор погружают платино-

вую фольгу и оба кусочка фольги соединяют проволокой, подключенной к вольтметру.

а) Укажите, какие реакции протекают на аноде и на катоде, направление электронного тока во внешней цепи, направление миграции ионов через растворы и знаки электродов. б) Вычислите э. д. с. описанного гальванического элемента при стандартных условиях.

19.10*. Рассмотрим следующие полуреакции:



а) Какая самопроизвольная реакция включает указанные полуреакции? б) Какова стандартная э. д. с. гальванического элемента, основанного на указанных полуреакциях?

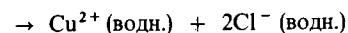
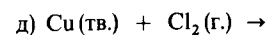
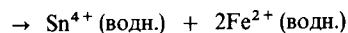
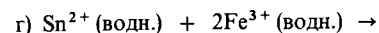
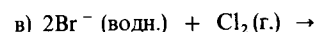
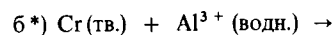
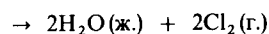
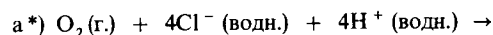
19.11*. Какая из перечисленных ниже частиц может служить восстановителем (т. е. с трудом окисляется): а) Na^+ ; б) Cl^- ; в) SO_4^{2-} ; г) Cl_2 ? Кратко поясните свои ответы.

19.12. Какие из перечисленных ниже частиц обычно не выступают в роли окислителей (т. е. с трудом восстанавливаются): а) F^- ; б) ClO_3^- ; в) Na; г) Cl_2 ?

19.13*. а*) Расположите указанные ниже частицы в порядке повышения их окислительной способности: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , Cu^{2+} , Cl_2 , O_2 . б) Расположите указанные ниже частицы в порядке повышения их восстановительной способности: Zn, I^- , Sn^{2+} , H_2O_2 , Al.

19.14. Какие из указанных ниже частиц могут окисляться ионом MnO_4^- в кислом растворе: а) Cl^- ; б) Cl_2 ; в) Cr^{3+} ; г) Fe^{2+} ; д) Cu?

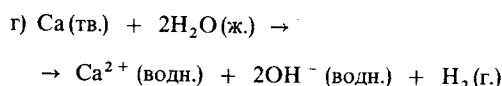
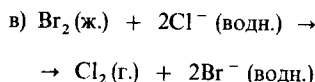
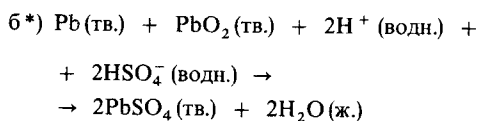
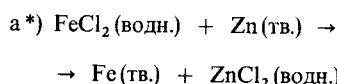
19.15*. Определите, будут ли следующие процессы протекать самопроизвольно при стандартных условиях:



19.16. Напишите сбалансированное химическое уравнение для каждого из перечисленных ниже процессов и укажите, протекает ли он самопроизвольно при стандартных условиях (в каждом случае реакция идет в кислом растворе): а) окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} при помощи Br_2 (который образует Br^-); б) окисление Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при помощи MnO_4^- (который восстанавливается до Mn^{2+}); в) восстановление Cd^{2+} при помощи Fe.

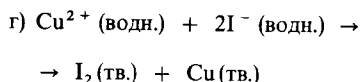
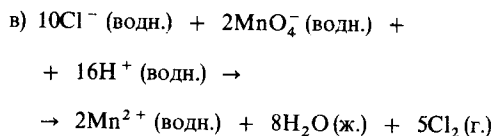
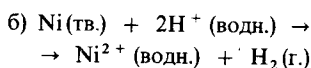
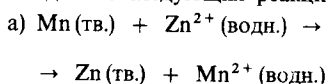
Соотношения между E° , ΔG° и K

19.17*. Пользуясь данными об электродных потенциалах, вычислите ΔG° для следующих реакций:



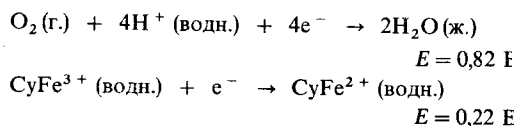
19.18. Какая величина константы равновесия соответствует стандартной э.д.с., имеющей следующие значения: а) 1,00 В; б) 0,10 В, если предположить, что $n = 1$?

19.19. Пользуясь данными об электродных потенциалах, вычислите константу равновесия каждой из следующих реакций:



19.20. Цитохром – сложная молекула, которую мы обозначим как CyFe^{2+} , реагируя с вдыхаемым нами воздухом, поставяет орга-

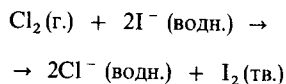
низму энергию, необходимую для синтеза аденозинтрифосфата (АТФ). АТФ используется организмом как источник энергии для осуществления других реакций (см. разд. 18.6). При $\text{pH} = 7$ окисление CyFe^{2+} характеризуется следующими полуреакциями и соответствующими электродными потенциалами:



а) Определите ΔG окисления CyFe^{2+} воздухом
 б) Если синтез 1 моля АТФ из аденозиндифосфата (АДФ) требует $\Delta G = 37,7 \text{ кДж}$, сколько молей АТФ синтезируется в расчете на 1 моль O_2 ?

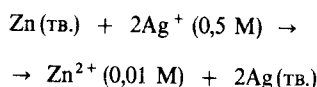
Уравнение Нернста

19.21*. Предскажите, как повлияет увеличение концентрации иодид-иона на э.д.с. гальванического элемента, в котором используется реакция

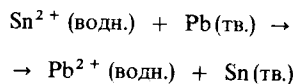


Как повлияет на э.д.с. этого гальванического элемента повышение концентрации хлорид-иона?

19.22*. Вычислите э.д.с. гальванического элемента $\text{Zn}-\text{Ag}^+$ при следующих условиях:



19.23. Сконструирован гальванический элемент, в котором используется реакция



Если концентрация Sn^{2+} в катодном отделении равна 1,00 М и э.д.с. гальванического элемента равна 0,22 В, то какова концентрация иона Pb^{2+} в анодном отделении? Если в анодном отделении $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,00 \text{ М}$, то каково произведение растворимости (ПР) PbSO_4 ?

19.24. Рассмотрим гальванический элемент $\text{Zn}-\text{Cu}$, изображенный на рис. 19.2. Укажите, как повлияют (повысят, понизят или оставят без изменения) на э.д.с. этого элемента следующие изменения: а) увеличение $[\text{Cu}^{2+}]$ до 3 М; б) добавление в катодное отделение NaOH для осаж-

дения $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) удваивание размера цинкового электрода; г) уменьшение $[\text{Zn}^{2+}]$ до 0,1 М; д) повышение температуры гальванического элемента.

19.25. Простейший рН-метр сконструирован из цинкового и водородного электродов, как показано на рис. 19.3. Анодное отделение содержит 1,0 М Zn^{2+} , в катодном отделении $P_{\text{H}_2} = 1,0$ атм. Гальванический элемент создает э.д.с., равную 0,702 В. Определите рН раствора в катодном отделении.

Гальванические элементы, применяемые в технике

19.26*. В свинцовой аккумуляторной батарее и в никель-кадмиевом гальваническом элементе реагенты являются твердыми веществами. а) Почему это упрощает конструкцию гальванического элемента? б) Какое преимущество имеет такой гальванический элемент в смысле падения э.д.с. в процессе использования? (Дайте ответ на основании рассмотрения уравнения Нернста.)

19.27. Почему жидкость в разрядившейся свинцовой аккумуляторной батарее в холодную погоду замерзает легче, чем в свежезаряженной батарее?

19.28. Удары и сотрясения сбивают PbSO_4 с электродов свинцовой аккумуляторной батареи. Почему это сокращает срок службы батареи?

19.29. Что произойдет со свинцовой аккумуляторной батареей, если в ней заменить H_2SO_4 на HNO_3 ? Что произойдет с ней, если заменить H_2SO_4 на Na_2SO_4 ?

Электролиз

19.30. Почему при электролизе расплава AlCl_3 и водного раствора AlCl_3 на инертных электродах получаются разные продукты? Какие продукты образуются в каждом случае?

19.31*. Какие продукты образуются при электролизе указанных ниже веществ на инертных электродах: а) расплав MgCl_2 ; б) 1,0 М раствор CuSO_4 (водн.); в) 1,0 М раствор AgNO_3 (водн.); г) 1,0 М раствор HBr (водн.)?

19.32. Нарисуйте электролитическую ванну для электролиза раствора NiCl_2 на инертных электродах. Укажите направления движения электронов и ионов. Приведите электродные реакции и укажите анод и катод, а также их полярность.

19.33. Нарисуйте электролитическую ванну для электролиза HBr на никелевых электродах. Напишите электродные реакции, указав, какой электрод играет роль анода, а какой – роль ка-

тода. Вычислите минимальное напряжение, необходимое для проведения электролиза при стандартных условиях.

19.34. Пользуясь значением числа Фарадея F , определите заряд одного электрона.

19.35. Определите значение числа Фарадея, исходя из того, что при пропускании 3671,3 Кл электричества через водный раствор HI из него выделилось 4,8285 г иода. Сравните полученный вами результат с принятым значением числа Фарадея.

19.36*. Какой заряд в фарадеях потребуется для восстановления 1 моля каждого из следующих веществ в указанные продукты: а*) MnO_4^- в Mn^{2+} ; б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в Cr^{3+} ; в*) Fe^{3+} в Fe^{2+} ; г) Zn^{2+} в Zn ?

19.37*. Раствор, содержащий Cd^{2+} , электролизуют током силой 0,500 А. Сколько граммов металлического кадмия осаждается за 20,0 мин?

19.38. Сколько минут потребуется для осаждения 10,0 г металлического никеля из раствора NiSO_4 при силе тока 1,50 А?

19.39. Сколько граммов алюминия можно получить при помощи процесса Холла за время, в течение которого масса угольного анода уменьшится на 1,50 кг?

19.40. Сколько литров газообразного Cl_2 (при нормальных условиях) выделится при электролизе водного раствора NaCl током силой 2,00 А за время 1,00 ч?

[19.41*]. Если 0,250 л 0,500 М раствора NiSO_4 электролизуют током силой 3,00 А в течение 40,0 мин, то какими окажутся конечные концентрации каждого иона в растворе? (Допустим, что объем раствора в результате электролиза не изменился.)

[19.42]. Изготовление штампов для грам-пластинок включает нанесение тончайшего серебряного покрытия на пластмассовую пластинку, чтобы она стала электропроводной. Затем на пластинку наносят электролитическое никелевое покрытие. а) Чем следует сделать пластинку в электролитической ванне – анодом или катодом? б) Сколько времени потребуется для нанесения никелевого покрытия толщиной 0,0010 см на обе стороны пластинки при токе силой 0,20 А, если пластинка имеет диаметр 30,0 см? (Плотность никеля равна 8,90 г/см³.) Никелем, осаждаемым на краях пластинки, можно пренебречь.

19.43*. Сравните между собой токи, необходимые для получения 1,00 кг металла в час в результате восстановления ионов а*) Al^{3+} ; б) Cu^{2+} ; в) Ag^+ .

Электрическая работа

19.44. Какова максимальная электрическая работа (в джоулях), которую может выполнить

гальванический Zn–Cu-элемент (см. рис. 19.2) при стандартных условиях, если будет израсходовано 0,100 моля Zn?

[19.45]. Сколько времени может гореть лампочка мощностью 25 Вт, которую питает свинцовая аккумуляторная батарея напряжением 2,0 В, если за время ее разрядки 15 г Pb превращается в PbSO_4 ?

Коррозия

19.46*. Слой цинка на «гальванизированном» (оцинкованном) железе получил название «жертвенного анода». Что это означает? Оказывает ли хром такое же действие на железные предметы, покрытые хромом?

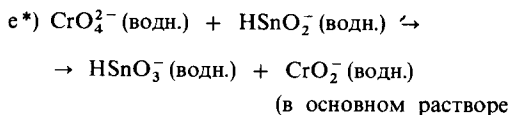
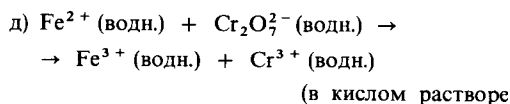
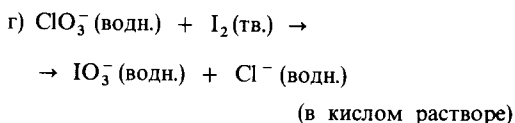
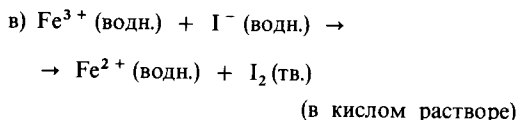
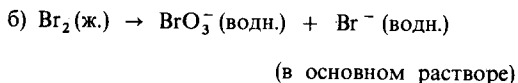
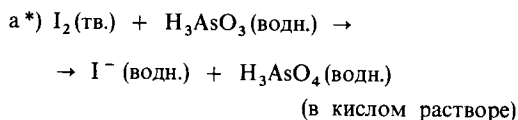
19.47. Хромовое покрытие в действительноности наносит на тонкий слой никеля, защищающий железо. Слой хрома предохраняет никель от потускнения и создает прочную, блестящую поверхность. Обеспечивает ли никель катодную защиту железа?

19.48. Аминами называются соединения, родственные аммиаку. Одной из их особенностей является способность служить брэнстедовыми основаниями (см. разд. 15.6). Объясните, как они защищают металлы от коррозии при добавлении к антифризам в качестве ингибиторов коррозии.

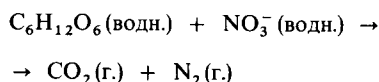
19.49. Объясните, какой процесс коррозии может возникнуть при соединении медной трубы с гальванизированной (оцинкованной) стальной трубой, если обе трубы находятся в земле.

Дополнительные задачи

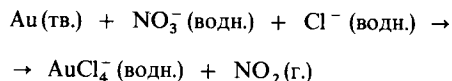
19.50*. Дополните и уравняйте следующие уравнения:



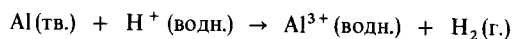
19.51*. а*) Процесс перехода азота из почвы в атмосферу называется денитрификацией. Ниже приведено уравнение одной из возможных реакций, в результате которой происходит денитрификация кислых почв, богатых растительным веществом:



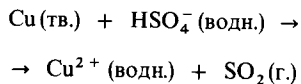
Дополните это уравнение и уравняйте его. б) Царская водка, представляющая собой смесь азотной и соляной кислот, является одним из очень немногих реагентов, способных растворять золото. Дополните и уравняйте химическое уравнение этого процесса:



в) Алюминий поддается травлению соляной кислотой. Участки поверхности, которые необходимо защитить от действия кислоты, покрывают краской. При нанесении кислота воздействует на незащищенную поверхность алюминия. Сбалансируйте уравнение процесса травления:



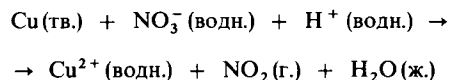
г) Сульфат меди используют в некоторых антифунгицидных составах для распыления, а также добавляют в плавательные бассейны для уничтожения водорослей. Его можно получать действием горячей серной кислоты на медь. Дополните и сбалансируйте уравнение этого процесса:



д) Преимущество H_2O_2 в качестве окислителя состоит в том, что побочным продуктом реакции оказывается H_2O . Во время второй мировой войны в немецких ракетах «Фау-2» H_2O_2 использовался в качестве окислителя для смеси

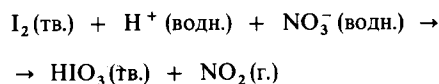
метанола CH_3OH и гидразина N_2H_4 . Метанол окислялся в CO_2 и H_2O , а гидразин – в N_2 и H_2O . Напишите сбалансированные уравнения этих двух реакций.

19.52. Медь не растворяется в соляной кислоте, но растворяется в азотной. Реакция в концентрированной азотной кислоте описывается несбалансированным химическим уравнением



а) Сбалансируйте это химическое уравнение. б) Укажите в этой реакции окислитель и восстановитель. в) Объясните, почему медь растворяется в HNO_3 , но не растворяется в HCl .

19.53*. Иодную кислоту HIO_3 можно получить окислением иода концентрированной азотной кислотой. HIO_3 осаждается из реакционной смеси в виде белого твердого вещества. Несбалансированное уравнение этой реакции таково:



Вычислите количество NO_2 , выделяющееся при образовании 10,0 г HIO_3 .

19.54. Дициан $(\text{CN})_2$ можно получить окислением водного раствора цианида натрия водным раствором сульфата меди(II). При этом также образуется нерастворимый цианид меди(I). а) Напишите сбалансированное чисто ионное уравнение этой реакции. б) Какое количество дициана должно получиться из 5,0 г сульфата меди(II), если реакция идет до конца?

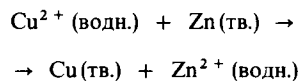
19.55*. Сконструирован гальванический элемент, состоящий из Sn в 1,0 М растворе Sn^{2+} в одном отделении и Fe в 1,0 М растворе Fe^{2+} в другом отделении. а) Какой электрод этого гальванического элемента играет роль анода? б) Какова стандартная э.д.с. данного элемента?

19.56. Широко распространен способ записи гальванических элементов путем перечисления реагентов и продуктов слева направо таким образом:

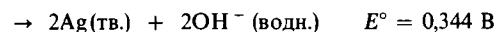
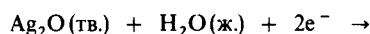
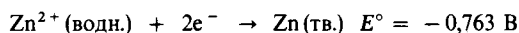
анод|анодный раствор||катодный раствор|катод

Двойная вертикальная линия означает солевой мостик или пористую перегородку. Одинарные вертикальные линии означают фазовую границу, т.е. переход от твердого электрода к раствору. а) Напишите уравнения полуреакций и полное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе, обозначаемом как $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$. б) Напишите уравнения полуреакций и полное уравнение реакции, протекающей

шей в гальваническом элементе $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$. в) Составьте обозначение гальванического элемента, в котором протекает реакция



19.57*. В гальваническом элементе цинк-оксид серебра, используемом в слуховых аппаратах и в электрических часах, протекают следующие полуреакции:



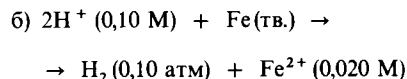
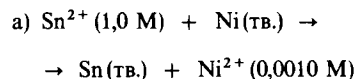
а) Какое вещество окисляется, а какое восстанавливается в этом гальваническом элементе во время его работы? б) Какой электрод имеет положительный заряд, а какой отрицательный? в) Какую э.д.с. создает данный гальванический элемент при стандартных условиях?

19.58. а) Какое вещество в каждой из приведенных ниже пар веществ является более сильным окислителем: H_2O или Al ; MnO_4^- или Cl_2 ? б) Какое вещество в каждой из приведенных ниже пар веществ является более сильным восстановителем: Sn или Fe ; H_2 или H_2O ?

19.59*. Пользуясь данными табл. 19.1, а) укажите один или несколько восстановителей, восстанавливающих Ag^+ до Ag , но не способных восстанавливать I_2 до I^- при стандартных условиях; б) укажите окислитель, окисляющий Cl^- в Cl_2 , но не способный окислять F^- во F_2 при стандартных условиях.

19.60. Предскажите, будут ли указанные ниже реакции самопроизвольными в кислом растворе при стандартных условиях: а) окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} при помощи Br_2 (с образованием Br^-); б) окисление Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при помощи MnO_4^- (который восстанавливается до Mn^{2+}).

19.61. Вычислите э.д.с. гальванических элементов, основанных на следующих реакциях:



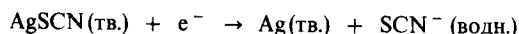
19.62*. Вычислите э.д.с. гальванического элемента, содержащего $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствор Cr^{3+} в одном отделении и 2,0 М раствор Cr^{3+} в другом отделении, если в обоих отделениях

используются хромовые электроды. Какое отделение элемента является анодом?

19.63*. Вычислите ΔG° и константу равновесия для каждой из реакций, приведенных в задаче 19.61.

[19.64]. В свежезаряженной свинцовой аккумуляторной батарее электролит состоит из водного раствора, содержащего 38 вес. % H_2SO_4 (плотность 1,286 г/мл). а) Вычислите E° и E этого гальванического элемента. б) Определите э.д.с. батареи E , когда раствор электролита содержит 5 вес. % H_2SO_4 (плотность 1,025 г/мл).

[19.65]. Стандартный потенциал восстановления AgSCN по уравнению



равен 0,0895 В. Пользуясь этим значением, а также другим электродным потенциалом, вычислите произведение растворимости (ПР) AgSCN .

19.66*. Электрохимические элементы одноразового пользования подобны обычному сухому элементу, они не поддаются перезарядке. Аккумуляторные батареи подобны никель-кадмиевому элементу или свинцовой аккумуляторной батарее, их можно перезаряжать многократно. Является ли гальванический элемент $\text{Zn}-\text{Cu}^{2+}$, изображенный на рис. 19.2, элементом одноразового пользования или он подобен аккумуляторной батарее? Кратко поясните свой ответ.

19.67. Вычислите электродный потенциал восстановления H_2O при $\text{pH} = 7$. (Предположите, что $P_{\text{H}_2} = 1$ атм.)

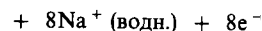
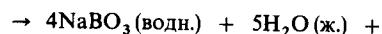
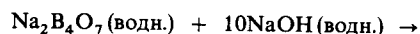
19.68. Какой знак имеет электрод из PbO_2 в свинцовой аккумуляторной батарее в процессе разрядки? В процессе зарядки?

[19.69*]. а) Сколько граммов серебра потребуется для электролитического покрытия монеты диаметром 2,4 см и толщиной 0,10 см слоем серебра толщиной $1,0 \cdot 10^{-3}$ см? Плотность серебра 10,5 г/см³. б) Сколько времени потребуется для электролитического покрытия 150 таких монет, если эффективность электролитической ванны составляет 85% и через ванну пропускают ток силой 0,200 А?

19.70. Объясните, почему электролиз водного раствора Na_2SO_4 , содержащего лакмус, приводит к появлению синей окраски возле катода и красной окраски возле анода.

19.71*. Какую силу тока можно получить от свинцовой аккумуляторной батареи, если в ней окисляется 75 мг свинца в течение 1 мин?

19.72. Во многих отбеливающих средствах пероксидатные отбеливатели в настоящее время заменили старые «хлорные» отбеливатели. Пероксидат натрия NaBO_3 можно получить электролитическим окислением растворов буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Сколько граммов NaBO_3 можно получить таким образом за 24 ч при токе силой 20,0 А?

19.73*. Сколько времени может прослужить никель-кадмиевая батарея в механической детской игрушке, если она содержит 2,5 г NiO и дает ток силой 2,0 А?

19.74. Если эффективность зарядки свинцовой батареи равна 85%, то какое время потребуются для превращения 50,0 г PbSO_4 в PbO при токе силой 10,0 А?

19.75*. Каково максимальное количество работы (в джоулях), которую может выполнить свинцовая аккумуляторная батарея напряжением 12 В, если она развивает мощность 100 А·ч?

19.76. Чтобы очистить медную монету, ее надо подвесить на медной проволоке, присоединенной к отрицательному полюсу батареи, и опустить в 2,5%-ный раствор NaOH ; в этот же раствор следует погрузить графитовый электрод, присоединенный к положительному полюсу батареи. Объясните, каким образом монета становится чистой.

[19.77]. Семья приобрела набор старинного столового серебра с красивой чернью из Ag_2S в прожилках поверхности, придающей серебру особую привлекательность. Чтобы вымыть столовый набор, его положили в тазик из оцинкованного железа и налили туда мыльную воду. После того как серебряные предметы лежали в тазике с водой, Ag_2S исчез с поверхности серебра и оно стало выглядеть как новое, а не как старинное. Объясните, в результате какого электрохимического процесса это произошло.

[19.78]. Сконструирован гальванический элемент, одна полуреакция в котором протекает на электроде из Ag , опущенном в раствор AgNO_3 . Другая полуреакция протекает на электроде из Cd , находящемся в контакте с $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. а) Изобразите этот гальванический элемент, укажите направление движения электронов и миграции ионов, а также анод и катод. б) Масса какого электрода будет увеличиваться в процессе работы гальванического элемента, а какого уменьшаться? в) Какую стандартную э.д.с. создает гальванический элемент? г) При помощи указанных ниже данных вычислите полный электрический заряд, который может протекать во внешней цепи этого гальванического элемента: масса серебряного электрода 1,00 г, масса кадмиевого электрода 1,00 г, масса AgNO_3 в растворе 1,00 г, масса $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворе 1,00 г.

[19.79]. Несколько лет назад появилось оригинальное предложение поднять с морского дна затонувший в начале века суперлайнер «Титаник». Предложенный план включал размещение понтонов внутри затонувшего корабля при помощи подводного аппарата, управляемого с поверхности. На понтонах должны были разместиться катоды. Они должны были наполняться газообразным водородом, который выделялся бы при электролизе воды. Было подсчитано, что для придания плавучести огромному кораблю потребовалось бы $7 \cdot 10^8$ моля H_2 (Journal of Chemical Education, vol. 50, p. 61, 1973). а) Какой электрический заряд (в кулонах) потребовался бы для этого? б) Какое минимальное напряжение потребовалось бы для электролитического получения H_2 и O_2 , если давление газов на глубине залегания корабля (2 мили) равно 300 атм? в) Какова минимальная электрическая энергия, требуемая для подъема «Титаника» посредством электролиза? г) Какова минимальная стоимость электроэнергии,

необходимой для получения нужного количества H_2 при цене электроэнергии 23 цента за 1 кВт·ч?

[19.80*]. Изобретение Эдисоном электрической лампочки и ее публичная демонстрация в декабре 1879 г. привели к большому спросу на электроэнергию для освещения жилых помещений. Одна из возникших при этом проблем заключалась в измерении количества электроэнергии, расходуемой каждым потребителем. Эдисон изобрел кулонометр (описанный в журнале Journal of Chemical Education, vol. 49, p. 627, 1972), который мог работать на постоянном токе. На катоде кулонометра осаждался цинк. Каждый месяц катод извлекали из прибора и взвешивали, чтобы определить расход электроэнергии. Если масса катода увеличивалась на 1,62 г и через кулонометр проходил ток силой 35% от силы тока, поступающего в дом, то какое количество электричества (в кулонах) было израсходовано на освещение в этом доме за месяц?

20

ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ

До сих пор мы занимались химическими реакциями, т.е. реакциями, в которых преобладающую роль играют электроны. В данной главе рассматриваются ядерные реакции, т.е. такие изменения вещества, природа которых связана с атомным ядром. Некоторые эксперты предсказывают, что мы все больше будем использовать ядерную энергию, чтобы возместить оскудевающие запасы горючих ископаемых и удовлетворить наши возрастающие энергетические потребности. Поэтому, переходя к рассмотрению ядерной химии, мы как бы продолжаем начатую в предыдущей главе тему, которая связана с получением энергии. Но, прежде чем начать это обсуждение, нужно ознакомить читателя со спорами вокруг ядерной энергии в связи с теми чувствами, которые вызывает строительство атомных электростанций. Поскольку разговоры о ядерной энергии вызывают очень много эмоций, в них трудно отделить факты от вымысла и непредвзято взвесить все доводы за и против. Поэтому каждому образованному современному человеку важно хотя немного знать о ядерных реакциях и об использовании радиоактивных веществ.

Однако, прежде чем углубляться в дальнейшее обсуждение, полезно повторить и несколько расширить кое-какие сведения, изложенные в разд. 2.6, ч. 1. Прежде всего напомним, что атомное ядро состоит из субатомных частиц двух типов: **протонов** и **нейтронов**. Вместе они называются **нуклонами**. Напомним также, что все атомы определенного элемента имеют одинаковое число протонов, называемое **атомным номером** элемента. Однако атомы одного элемента могут иметь неодинаковое число нейтронов и, следовательно, различные **массовые числа**; массовое число представляет собой суммарное число всех нуклонов в атомном ядре. Атомы с одинаковым атомным номером, но с различными массовыми числами называются **изотопами**. Чтобы различать изотопы одного элемента, при них указывают их массовые числа. Например, три естественных изотопа урана обозначают как уран-233, уран-235 и уран-238, где приведенные численные величины указывают соответствующие массовые числа. Эти изотопы обозначаются также с помощью химических символов как ${}^{233}_{92}\text{U}$, ${}^{235}_{92}\text{U}$ и ${}^{238}_{92}\text{U}$. Здесь верхние индексы означают массовые числа, а нижние – атомный номер элемента. Различные изотопы отличаются и по своему содержанию в естественных условиях. Например, 99,3% встречающегося в природе урана приходится на долю урана-238; 0,7% – на долю урана-235 и только следы – на долю урана-233. Нам приходится обращать внимание на различие между изотопами по той причине, что ядерные свойства атома зависят как от числа протонов, так и от числа нейтронов в его ядре. В отличие от этого химические свойства атома практически не зависят от числа нейтронов в его ядре. Перейдем теперь к обсуждению реакций, в которых принимают участие атомные ядра.

20.1. Ядерные реакции

Атомное ядро может вступать в реакции и, следовательно, изменяться несколькими различными способами. Некоторые ядра неустойчивы и самопроизвольно испускают субатомные частицы и электромагнитное излучение. Такое самопроизвольное испускание частиц или излучения из атомного ядра называется **радиоактивностью**. Открытие этого явления Анри Беккерелем в 1896 г. описано в разд. 2.6, ч. 1. Изотопы, обладающие радиоактивностью, называются **радиоактивными**, или **радиоизотопами**. В качестве примера приведем уран-238, который самопроизвольно испускает **альфа-лучи**; эти лучи представляют собой поток ядер гелия-4, называемых **альфа-частицами**. Когда ядро урана-238 теряет альфа-частицу, оставшийся фрагмент ядра имеет атомный номер 90 и массовое число 234. Таким образом, он представляет собой не что иное, как ядро изотопа торий-234. Обсуждаемую реакцию можно описать следующим ядерным уравнением:



Когда ядро самопроизвольно разрушается указанным образом, говорят, что оно распадается или подвергается **радиоактивному распаду**.

Отметим, что сумма массовых чисел в левой и правой частях уравнения (20.1) одинакова ($238 = 234 + 4$). Точно также одинакова и сумма атомных номеров, или ядерных зарядов, в левой и правой частях уравнения ($92 = 90 + 2$). В любых ядерных реакциях суммы массовых чисел и атомных номеров должны оставаться без изменений. При записи ядерных уравнений не имеет значения химическая форма атома, ядро которого рассматривается, так как радиоактивные свойства ядра практически не зависят от химического состояния атома. Совершенно безразлично, имеем ли мы дело с атомом в форме элемента или в форме одного из его соединений.

Другой способ вызвать превращение ядра заключается в его бомбардировке нейтроном или каким-нибудь другим ядром. Осуществляемые таким способом ядерные реакции называются **ядерными превращениями**. Подобное превращение происходит, например, когда ядро хлора-35 бомбардируют нейтроном (${}_0^1\text{n}$); при их столкновении образуются ядра серы-35 и протон (${}_1^1\text{p}$ или ${}_1^1\text{H}$). Ядерное уравнение этой реакции имеет вид



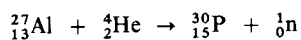
Отметим снова, что в обеих частях уравнения суммы массовых чисел и атомных номеров остаются неизменными. Бомбардируя ядро различными частицами, можно получать такие ядра, которые не встречаются в естественном виде. Примером такого искусственного изотопа является сера-35, которую получают по уравнению (20.2).

УПРАЖНЕНИЕ 20.1

Напишите полное уравнение для ядерного превращения, в котором ядра алюминия-27 бомбардируют ядрами гелия-4, в результате чего получаются ядра фосфора-30 и нейтроны.

Решение. Из периодической таблицы или перечня химических элементов, помещенных на внутренней стороне обложки книги, находим,

что алюминий имеет атомный номер 13; следовательно, указанный изотоп обозначается символом ${}_{13}^{27}\text{Al}$. Атомный номер фосфора равен 15, поэтому химическим символом полученного изотопа должен быть ${}_{15}^{30}\text{P}$. Полное уравнение ядерной реакции имеет вид



В последующих разделах мы подробнее ознакомимся с радиоактивным распадом, а также с получением новых ядер при помощи ядерных превращений. В разд. 20.8 и 20.9 будут обсуждаться два других типа ядерных реакций. Одна из них известна под названием ядерного деления, а другая – под названием ядерного синтеза. Ядерное деление включает расщепление большого ядра на два ядра приблизительно одинаковых размеров. Ядерный синтез происходит в результате слияния двух небольших ядер с образованием большого ядра.

20.2. Радиоактивность

При обсуждении радиоактивности в предыдущем разделе у читателя могли возникнуть два вопроса общего характера: какие ядра являются радиоактивными и какие типы излучения они испускают? Это очень важные вопросы, и теперь мы ответим на них. Сначала рассмотрим типы излучения, которым сопровождается явление радиоактивности.

ТИПЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА ЯДЕР

Испускание излучения является одним из способов, посредством которого неустойчивое ядро преобразуется в устойчивое с меньшей энергией. Испускаемое излучение уносит с собой избыток энергии. В разд. 2.6, ч. 1, мы обсуждали три наиболее распространенных типа излучения, испускаемого радиоактивными веществами: альфа (α)-лучи, бета (β)-лучи и гамма (γ)-лучи.

Как уже было указано в разд. 20.1, **альфа-лучи** представляют собой пучки ядер гелия-4, носящих также название альфа-частиц. Процесс (20.3) – другой пример радиоактивного распада этого типа:



Бета-лучи представляют собой пучки электронов. Поскольку бета-частицы не что иное, как электроны, их обозначают ${}_{-1}^0\text{e}$. Нулевой индекс отражает то обстоятельство, что масса электрона пренебрежимо мала по сравнению с массой нуклона. Индекс -1 указывает на то, что рассматриваемая частица имеет отрицательный знак, равный по величине, но противоположный по знаку заряду протона. В качестве примера изотопа, подверженного радиоактивному распаду с испусканием бета-излучения, можно привести иод-131:



При испускании бета-частицы один из нейтронов внутри ядра превращается в протон, в результате чего атомный номер ядра возрастает на единицу:



Однако только на том основании, что ядро испускает электроны, не следует думать, будто последние входят в состав ядра, ведь не думаем же мы, что спичка состоит из искр, поскольку они получаются при ее зажигании! Электроны появляются при распаде ядра.

Гамма-лучи представляют собой электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны (т.е. фотоны высокой энергии). Положение гамма-лучей в электромагнитном спектре показано на рис. 5.3, ч. 1. Гамма-лучи можно обозначать символом ${}^0_0\gamma$. Ядра, испускающие такое излучение, не меняют ни своего атомного номера, ни массового числа. Гамма-излучение почти всегда сопровождает какое-нибудь другое

радиоактивное излучение, поскольку излучение испускается в результате потери энергии при реорганизации оставшегося ядра в более устойчивую структуру. Как правило, при записи ядерных уравнений мы не будем указывать гамма-излучение.

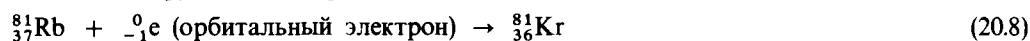
Существует еще два других типа радиоактивного распада – испускание позитрона и электронный захват. **Позитрон** – это частица с такой же массой, как и электрон, но имеющая заряд противоположного знака *. Позитрон обозначают символом ${}^0_1\text{e}$. Примером изотопа, который распадается с испусканием позитрона, служит углерод-11:



Испускание позитрона можно представить себе как превращение протона в нейтрон, в результате чего атомный номер ядра уменьшается на единицу:



Электронный захват представляет собой захват ядром электрона из электронной оболочки, окружающей ядро. Распад подобного типа испытывает рубидий-81:



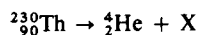
В результате электронного захвата один из протонов внутри ядра превращается в нейтрон:



УПРАЖНЕНИЕ 20.2

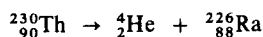
Составьте полные уравнения следующих ядерных реакций: а) альфа-распад тория-230; б) распад тория-231 с образованием протактиния-231.

Решение. а) Условие задачи можно записать следующим образом:

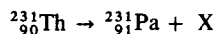


Требуется определить продукт реакции X. Поскольку сумма массовых чисел в левой и правой частях уравнения должна быть одинаковой, мы приходим к заключению, что X имеет массовое число 226. На основании таких же соображений атомный номер X должен быть равен 88. Элемент с атомным номером 88 – это радий (см. периодическую таблицу или перечень химических элементов, приведенные на внутренней стороне обложки книги). Таким образом, уравнение ре-

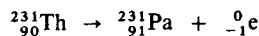
акции должно иметь вид:



б) В данном случае требуется определить тип частицы, испускаемой при радиоактивном распаде. Запишем уравнение



Атомные номера определим при помощи перечня элементов. Для того чтобы суммы массовых чисел в левой и правой частях уравнения совпали, X должен иметь массовое число 0. Его атомный номер должен быть равен –1. Частица с такими характеристиками представляет собой не что иное, как бета-частицу (электрон). Таким образом, можно записать



УСТОЙЧИВОСТЬ ЯДРА

Не существует строгого правила, которое позволило бы точно предсказывать, является ли радиоактивным данное ядро и как оно распадается. Однако можно привести ряд эмпирических наблюдений, которые помогают делать подобные предсказания:

* Позитрон имеет очень короткое время жизни, поскольку он аннигилирует при столкновении с электроном:

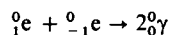


ТАБЛИЦА 20.1. Число устойчивых изотопов с четным и нечетным числом протонов и нейтронов

Число устойчивых изотопов	Число протонов	Число нейтронов
157	Четное	Четное
52	Четное	Нечетное
50	Нечетное	Четное
5	Нечетное	Нечетное

1. Все ядра с 84 или более протонами неустойчивы. Например, все изотопы урана, элемента с атомным номером 92, радиоактивны.
2. Ядра с числом протонов или нейтронов 2, 8, 20, 50, 82 или 126 более устойчивы, чем ядра элементов, расположенных рядом с ними в периодической таблице. Например, существуют три устойчивых изотопа с атомным номером 18, два с атомным номером 19, пять с атомным номером 20 и один с атомным номером 21; существуют три устойчивых изотопа с 18 нейтронами и ни одного с 19, четыре с 20, но ни одного с 21. Таким образом, устойчивых ядер с 20 протонами или 20 нейтронами больше, чем с 18, 19 или 21. Числа 2, 8, 20, 50, 82 и 126 называются **магическими числами**. Подобно тому как повышенная химическая устойчивость атомов связывается с наличием у них 2, 10, 18, 36, 54 или 86 электронов, образующих конфигурации благородных газов, повышенная ядерная устойчивость ассоциируется с магическим числом нуклонов.
3. Ядра с четными числами протонов и нейтронов, как правило, более устойчивы, чем ядра с нечетными числами нуклонов, что иллюстрируется табл. 20.1.
4. Устойчивость ядра заметно коррелирует с отношением числа нейтронов к числу протонов. Все ядра с двумя или большим числом протонов содержат нейтроны. По-видимому, нейтроны каким-то образом удерживают протоны внутри ядра. Как показано на рис. 20.1, число нейтронов, необходимое для создания устойчивого ядра, быстро повышается с возрастанием числа протонов; в результате с увеличением атомного номера отношение числа нейтронов к числу протонов (нейтронно-протонное отношение) возрастает. На рис. 20.1 площадь, в пределах которой расположены все устойчивые ядра, называется **поясом устойчивости**.

УПРАЖНЕНИЕ 20.3

Следует ли ожидать, что ядра ${}^4_2\text{He}$, ${}^{39}_{20}\text{Ca}$, ${}^{210}_{83}\text{At}$ будут радиоактивными?

Решение. Изотоп гелий-4 имеет магическое число протонов и магическое число нейтронов (по два). Поэтому следует ожидать, что ядро ${}^4_2\text{He}$ должно быть устойчивым.

Изотоп кальций-39 имеет четное число протонов (20) и нечетное число нейтронов (19); чис-

ло 20 принадлежит к ряду магических чисел. Тем не менее следует ожидать, что это ядро окажется радиоактивным, поскольку оно характеризуется нейтронно-протонным отношением меньше 1 и, таким образом, располагается ниже пояса устойчивости.

Изотоп астат-210 радиоактивен. Напомним, что среди ядер с атомным номером выше 83 не существует устойчивых.

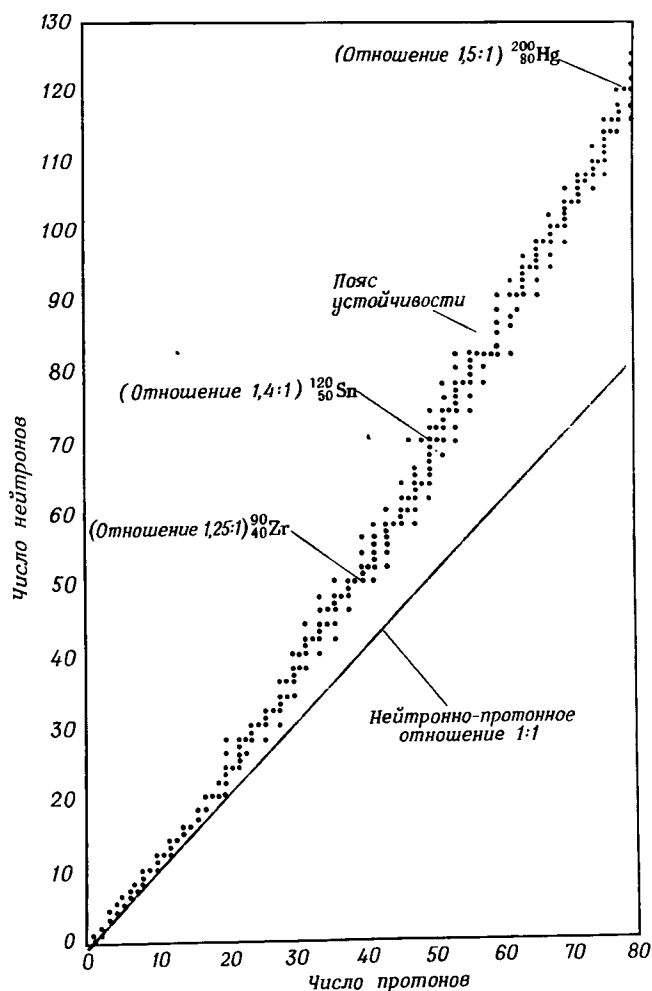


Рис. 20.1. Зависимость числа нейтронов от числа протонов в ядрах устойчивых изотопов. По мере возрастания атомного номера нейтронно-протонное отношение для устойчивых ядер повышается. Устойчивые изотопы располагаются на графике в так называемом поясе устойчивости. Большинство радиоактивных изотопов располагается за пределами пояса устойчивости.

Тип радиоактивного распада какого-либо конкретного радиоизотопа в большой степени зависит от того, насколько его нейтронно-протонное отношение отличается от соответствующего отношения для ближайших ядер, расположенных в пределах пояса устойчивости. Рассмотрим ядро с высоким нейтронно-протонным отношением, расположенным выше пояса устойчивости. Такое ядро может снизить свое нейтронно-протонное отношение и сместиться в направлении пояса устойчивости в результате испускания бета-частицы. Как это следует из уравнения (20.5), бета-излучение уменьшает число нейтронов и увеличивает число протонов в ядре.

Ядра с низкими нейтронно-протонными отношениями, расположенные ниже пояса устойчивости, испускают позитроны или совершают электронный захват. Любой из этих распадов приводит к уменьшению числа протонов и увеличению числа нейтронов в ядре, как это видно из уравнений (20.7) и (20.9). Испускание позитрона для легких ядер представляет собой более распространенный процесс, чем электронный захват, однако по мере повышения заряда ядра электронный захват становится все более распространенным процессом.

Альфа-излучение испускают главным образом ядра с атомным номером больше 83. Такие ядра должны располагаться за верхним правым краем рис. 20.1, вне пределов пояса устойчивости. В результате одновременного уменьшения как числа прото-

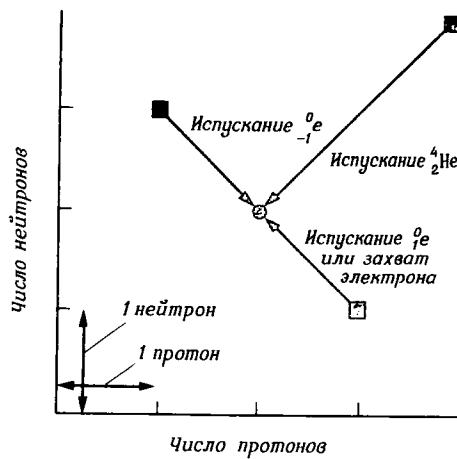


Рис. 20.2. Изменение числа протонов и нейтронов в ядре радиоактивного изотопа в результате испускания альфа-частицы (${}^4_2\text{He}$), бета-частицы (${}^0_{-1}\text{e}$), позитрона (${}^0_{+1}\text{e}$) и электронного захвата. Квадратиками обозначены неустойчивые ядра, а кружками — устойчивые. Перемещение справа налево или снизу вверх на одделение масштаба соответствует возрастанию числа протонов или нейтронов на единицу. Перемещение в обратном направлении соответствует потере протона или нейтрона.

нов, так и числа нейтронов на две единицы при испускании альфа-частицы ядро перемещается по диагонали в направлении к поясу устойчивости.

На рис. 20.2 показаны результаты радиоактивного распада каждого типа, приводящие к устойчивому ядру.

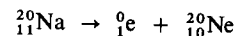
УПРАЖНЕНИЕ 20.4

С помощью рис. 20.1 предскажите тип радиоактивного распада для следующих ядер: а) ${}^{20}_{11}\text{Na}$; б) ${}^{97}_{40}\text{Zr}$; в) ${}^{235}_{92}\text{U}$.

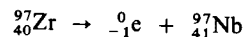
Решение. Для ответа на этот вопрос воспользуемся приведенными в тексте указаниями.

а) Для ядра ${}^{20}_{11}\text{Na}$ нейтронно-протонное отношение меньше 1, и, следовательно, это ядро лежит ниже пояса устойчивости. Оно может стать устойчивым в результате испускания позитрона или электронного захвата. Поскольку ядро имеет небольшой атомный номер, можно предвидеть, что оно будет распадаться с испусканием позитрона. Как можно убедиться, обратившись к какому-либо подходящему справочнику по физике или химии, наше предсказание оказалось правильным. В данном случае уравне-

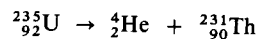
ние ядерной реакции имеет вид



б) При помощи рис. 20.1 можно убедиться, что ядро ${}^{97}_{40}\text{Zr}$ имеет слишком высокое нейтронно-протонное отношение. Поэтому следует ожидать, что оно будет претерпевать бета-распад. Это предсказание оказывается правильным. Реакция протекает по уравнению



в) Ядро ${}^{235}_{92}\text{U}$ расположено правее верхней части пояса устойчивости. Поэтому можно предсказать, что оно распадается с испусканием альфа-частицы. Это предсказание оказывается правильным. Реакция протекает по уравнению



В заключение следует отметить, что сформулированные выше эмпирические правила не всегда приводят к верным выводам. Например, хотя следовало бы ожидать, что ядро тория-233 (${}^{233}_{90}\text{Th}$) будет распадаться путем испускания альфа-частицы, на самом деле оно претерпевает бета-распад. Кроме того, некоторые радиоактивные ядра располагаются в пределах пояса устойчивости. Например, изотопы ${}^{146}_{60}\text{Nd}$ и ${}^{148}_{60}\text{Nd}$ устойчивы и лежат в пределах пояса устойчивости, однако расположенный между ними изотоп ${}^{147}_{60}\text{Nd}$ радиоактивен.

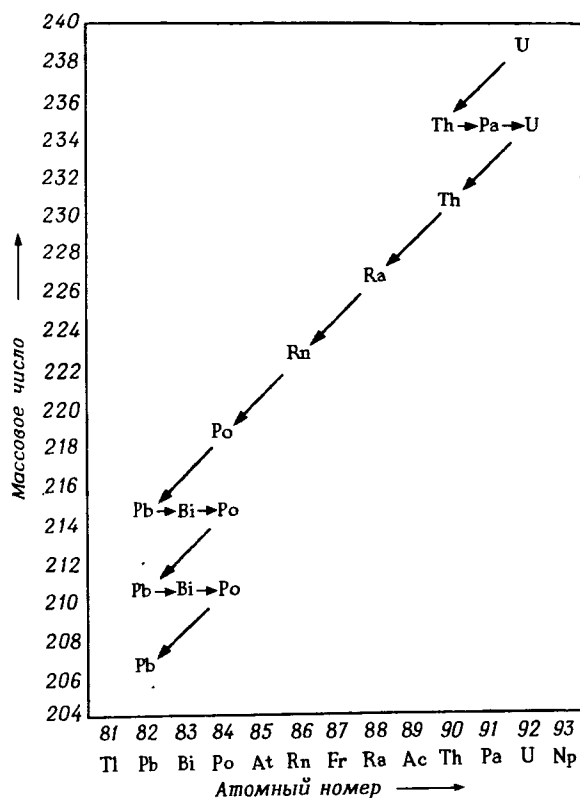


Рис. 20.3. Последовательность радиоактивных распадов урана-238. Ядро $^{238}_{92}\text{U}$ сначала распадается до $^{234}_{90}\text{Th}$. Последующий распад в конце концов приводит к образованию устойчивого изотопа $^{206}_{82}\text{Pb}$. Каждая цветная стрелка соответствует испусканию альфа-частицы, каждая черная стрелка – испусканию бета-частицы.

РЯДЫ РАДИОАКТИВНОСТИ

Некоторые ядра, например уран-238, не могут стать устойчивыми в результате единичного акта радиоактивного распада. Вследствие этого происходит ряд последовательных распадов. Как показано на рис. 20.3, при распаде урана-238 образуется торий-234, который также радиоактивен и распадается с образованием протактиния-234. Это ядро тоже неустойчиво и в свою очередь распадается. Такие последовательные реакции продолжаются до тех пор, пока не образуется устойчивое ядро, свинец-206. Последовательность ядерных реакций, которая начинается с неустойчивого ядра и заканчивается устойчивым, называется **рядом радиоактивности** или **рядом ядерного распада**. Существуют всего три таких ряда. Помимо ряда, который начинается с урана-238 и кончается свинцом-206, имеется еще ряд, начинающийся с урана-235 и кончающийся свинцом-207, а также третий ряд, который начинается торием-232 и кончается свинцом-208.

20.3. Получение новых ядер

В 1919 г. Резерфорд осуществил первое искусственное превращение одного ядра в другое. Ему удалось превратить азот-14 в кислород-17, пользуясь быстрыми альфа-частицами, которые испускает радий. Реакция протекает по уравнению



Эта реакция показала, что ядерные превращения могут осуществляться в результате бомбардировки ядер частицами наподобие альфа-частиц. Такие реакции сделали воз-

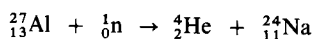
можным синтез сотен радионуклидов в лабораторных условиях. Как указано в разд. 20.1, подобные превращения одного ядра в другое называются ядерными превращениями. При записи ядерных превращений принято указывать поочередно ядро-мишень, бомбардирующую частицу, испускаемую частицу и, наконец, получаемое ядро. В такой записи уравнение (20.10) приобретает вид: ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, p) {}^{17}_8\text{O}$. Для записи альфа-частицы, протона и нейтрона используются обозначения α , p и n соответственно.

УПРАЖНЕНИЕ 20.5

Составьте полное уравнение ядерной реакции для процесса, сокращенно обозначаемого как ${}^{27}_{13}\text{Al}(n, \alpha) {}^{24}_{11}\text{Na}$.

Решение. Латинской буквой n обозначают нейтрон, а греческой буквой α — альфа-частицу. Нейтрон представляет собой в данном случае

бомбардирующую частицу, а альфа-частица является одним из продуктов реакции. Следовательно, уравнение ядерной реакции должно иметь вид



Заряженные бомбардирующие частицы, как, например, альфа-частицы, должны иметь очень большую скорость, чтобы преодолеть электростатическое отталкивание между ними и ядром-мишенью. Чем больше заряд бомбардирующей частицы или ядра-мишени, тем большей скоростью должна обладать бомбардирующая частица, чтобы вызвать ядерную реакцию. В связи с этим разработано много методов ускорения заряженных частиц с использованием сильных магнитных и электростатических полей. Такие методы осуществляются с помощью ускорителей элементарных частиц, носящих название **циклотрон** и **синхротрон**. Принципиальная схема действия циклотрона показана на рис. 20.4. Частицы, предназначенные для бомбардировки исследуемых ядер, вводят в вакуумную камеру циклотрона. Затем их ускоряют, прикладывая попеременно положительный и отрицательный потенциалы к полым D-образным электродам. Магниты, расположенные выше и ниже этих электродов, заставляют частицы двигаться по спиральным траекториям до тех пор, пока они в конце концов не выйдут из циклотрона и не ударятся о вещество, играющее роль мишени. Ускорители элементарных частиц нашли применение главным образом для выяснения ядерной структуры и синтеза новых тяжелых элементов.

Большинство искусственных изотопов, широко применяемых в медицине и в научных исследованиях, получено при использовании нейтронов в качестве бомбардирующих частиц. Поскольку нейтроны электрически нейтральны, они не отталкиваются

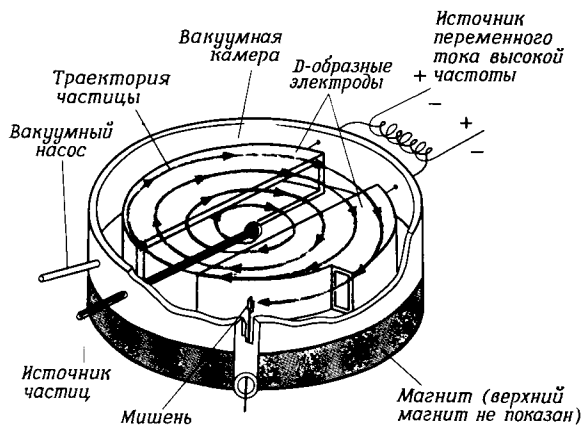


Рис. 20.4. Схема устройства циклотрона.

ядрами, и, следовательно, их не надо ускорять (разумеется, их и нельзя ускорить), как заряженные частицы, чтобы вызвать ядерные реакции. Необходимые для бомбардировки ядер нейтроны получают в результате реакций, протекающих в ядерных реакторах (см. разд. 20.8). Кобальт-60, используемый в лучевой терапии рака, получают в результате нейтронного захвата. Для этого железо-58 помещают в ядерный реактор, где его бомбардируют нейтронами и осуществляется такая последовательность реакций:



ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Для получения элементов с атомными номерами от 93 до 105 были использованы искусственные ядерные превращения. Они получили название **трансурановых элементов**, поскольку расположены в периодической таблице сразу же за ураном. Элементы 93 (нептуний) и 94 (плутоний) были впервые получены в 1940 г. Сначала их получили путем бомбардировки урана-238 нейтронами в результате следующих реакций:



Элементы с еще большими атомными номерами обычно получают в небольших количествах в ускорителях элементарных частиц. Например, кюрий-242 образуется при бомбардировке мишени из плутония-239 ускоренными альфа-частицами:



20.4. Период полураспада

После прочтения предыдущих разделов у вас могло возникнуть несколько вопросов. Например, чем объяснить, что некоторые радиоизотопы, подобно урану-238, обнаруживаются в природе, тогда как другие не встречаются в естественном состоянии и их приходится синтезировать? Ответ на этот вопрос основан на том обстоятельстве, что разные ядра распадаются с различными скоростями. Уран-238 распадается очень медленно, тогда как многие другие ядра, как, например, сера-35, претерпевают быстрый распад. Чтобы лучше понять явление радиоактивности, важно разобраться в скоростях радиоактивного распада.

Радиоактивный распад является процессом с кинетикой первого порядка. Как показано в разд. 13.3, кинетические процессы первого порядка обладают характерными периодами полураспада. **Период полураспада** представляет собой время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина любого заданного количества вещества. О скорости распада ядер обычно судят по их периодам полураспада.

Каждый изотоп имеет характерный для него период полураспада. Например, период полураспада стронция-90 составляет 29 лет. Если взять 10,0 г стронция-90, то через 29 лет останется только 5,0 г этого изотопа. Остальная половина стронция-90 за это время превратится в иттрий-90 в результате реакции



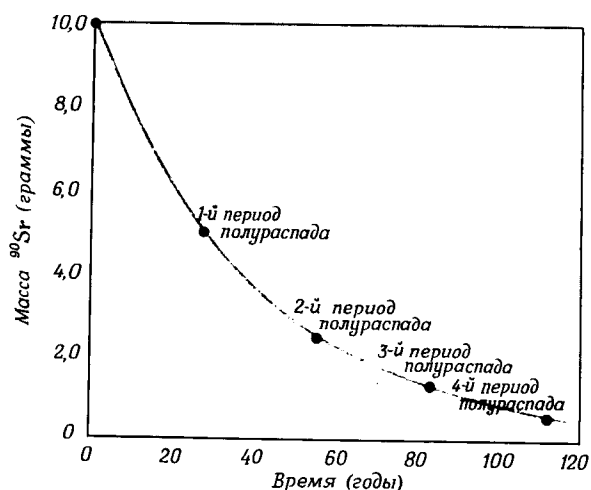


Рис. 20.5. Радиоактивный распад образца $^{90}_{38}\text{Sr}$ массой 10,0 г ($t_{1/2} = 28,8$ г.).

За следующие 29 лет произойдет аналогичный распад еще половины оставшихся 5,0 г стронция-90. Уменьшение количества стронция-90 с течением времени показано графически на рис. 20.5.

У различных радиоактивных изотопов наблюдаются самые разнообразные периоды полураспада — от миллионных долей секунды до миллиардов лет. В табл. 20.2 указаны периоды полураспада некоторых важнейших радиоизотопов. Период полураспада любых ядер отличается тем, что он не зависит от внешних условий, например температуры, давления или химического состояния атома. Поэтому в отличие от химических отравляющих веществ радиоактивные вещества нельзя обезопасить ни какой-либо химической реакцией, ни физической обработкой. Все, что в наших силах сделать на современном уровне знаний, это просто позволить ядрам терять их радиоактивность с присущей им скоростью распада. Разумеется, нужно принять все необходимые меры, чтобы изолировать радиоизотопы, поскольку они испускают разрушительное излучение (см. разд. 20.7).

ТАБЛИЦА 20.2. Важнейшие радиоактивные изотопы, их период полураспада и тип радиоактивности

Изотоп	Период полураспада, г.	Тип распада
Естественные радиоизотопы		
$^{238}_{92}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$	Альфа
$^{235}_{92}\text{U}$	$7,1 \cdot 10^8$	Альфа
$^{232}_{90}\text{Th}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	Альфа
$^{40}_{19}\text{K}$	$1,3 \cdot 10^9$	Альфа
$^{14}_6\text{C}$	5700	Бета
Искусственные радиоизотопы		
$^{239}_{94}\text{Pu}$	24 000	Альфа
$^{137}_{55}\text{Cs}$	30	Бета
$^{90}_{38}\text{Sr}$	28,8	Бета
$^{131}_{53}\text{I}$	0,022	Бета

УПРАЖНЕНИЕ 20.6

Период полураспада кобальта-60 равен 5,3 г. Какое количество образца кобальта-60 массой 1,000 мг останется по прошествии 15,9 лет?

Решение. Период 15,9 г. втрое больше периода полураспада кобальта-60. В конце первого периода полураспада останется 0,500 мг, в конце второго периода полураспада 0,250 мг и в конце третьего периода полураспада 0,125 мг кобальта-60.

ДАТИРОВКА СОБЫТИЙ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Абсолютное постоянство периода полураспада любого радиоизотопа позволяет использовать его как «молекулярные часы», в частности, для определения возраста самых разнообразных объектов. Например, с помощью радиоизотопа углерод-14 устанавливают возраст веществ органического происхождения (см. рис. 20.6). Этот метод основан на том, что в верхних слоях атмосферы в результате захвата нейтронов азотом постоянно образуется углерод-14:



Эта реакция является слабым, но довольно постоянным источником углерода-14. Радиоактивный изотоп углерод-14 претерпевает бета-распад с периодом полураспада 5700 лет:



При проведении метода датировки с помощью радиоуглерода обычно предполагают, что отношение углерода-14 к углероду-12 в атмосфере сохранялось постоянным на протяжении последних 50 000 лет. Углерод-14 включается в диоксид углерода и затем в результате фотосинтеза попадает вместе с ним в более сложные углеродсодержащие молекулы, входящие в состав растений. Животные поедают растения и таким

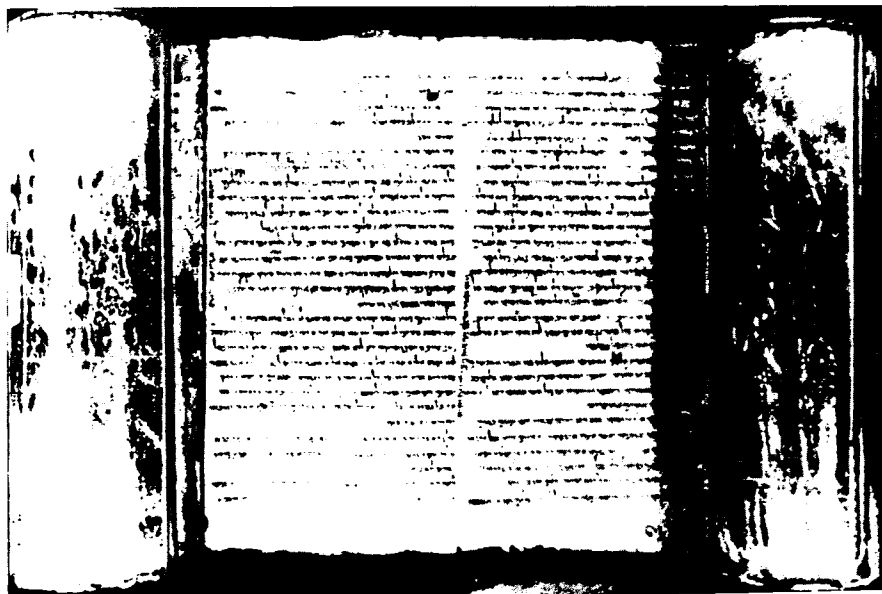


Рис. 20.6. Древние рукописи и другие археологические находки из органических материалов обычно датируются путем радиометрического анализа на углерод-14.

образом в них тоже попадает углерод-14. Поскольку в живое растение или организм животного постоянно вводятся соединения углерода, в нем поддерживается такое же отношение углерода-14 к углероду-12, как и в атмосфере. Однако после смерти организм уже не получает соединений углерода, которые бы поддерживали постоянный уровень содержания углерода-14, падающий в результате радиоактивного распада. Отношение углерода-14 к углероду-12 в отмершем организме постепенно уменьшается. Если это отношение снижается вдвое по сравнению с атмосферой, можно заключить, что данный объект имеет возраст, равный периоду полураспада углерода-14, т. е. 5700 лет. Описанный метод нельзя использовать для датировки объектов, возраст которых превышает 20 000–50 000 лет. Радиоактивность столь древних объектов слишком низка, чтобы ее можно было измерить достаточно точно. Метод датировки событий при помощи радиоуглерода был проверен путем сравнения возраста деревьев определенного путем подсчета колец на срезе, с данными радиоизотопного анализа. У растущего дерева каждый год прибавляется одно кольцо. В старых кольцах запас радиоуглерода не возобновляется. Углерод-14 постепенно распадается, тогда как содержание углерода-12 остается постоянным. Большинство использованных для проверки деревьев были калифорнийскими соснами, возраст которых достигал 2000 лет. По возрасту деревьев, умерших в установленное время несколько тысячелетий назад, можно было проводить сопоставление вплоть до периода примерно в 5000 лет до н. э. Оба метода датировки согласуются с точностью до 10%.

Объекты иного типа можно датировать аналогично с помощью других изотопов. Например, образец урана-238 за $4,5 \cdot 10^9$ лет распадается наполовину, превращаясь в устойчивый продукт, свинец-206. Для определения возраста содержащих уран минералов можно измерять отношение свинца-206 к урану-238. Если свинец-206 каким-то образом оказался включенным в минерал в результате нормального химического процесса, а не в результате радиоактивного распада, то такой минерал должен содержать большее количество более распространенного изотопа, свинца-208. При отсутствии больших количеств этого «геонормального» изотопа свинца можно предполагать, что весь содержащийся в образце свинец-206 некогда был ураном-238.

Возраст наиболее древних минералов, обнаруженных на Земле, составляет приблизительно $3 \cdot 10^9$ лет. Этот возраст указывает, что кора Земли образовалась не позже указанного времени. До кристаллизации коры изотопы свинец-206 и уран-238 могли разделяться. Согласно имеющимся оценкам, потребовалось $(1 - 1,5) \cdot 10^9$ лет, чтобы Земля остыла и ее поверхность отвердела. Это показывает, что возраст Земли можно оценить в $(4 - 4,5) \cdot 10^9$ лет.

РАСЧЕТЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПЕРИОДЕ ПОЛУРАСПАДА РАДИОИЗОТОПОВ

До сих пор наши рассуждения были главным образом качественными. Теперь подойдем к вопросу о периоде полураспада с количественной точки зрения. Это позволит нам ответить на такой вопрос: откуда нам известен период полураспада урана-238? Ведь ясно, что никто не ждал $4,5 \cdot 10^9$ лет, пока произойдет распад половины какого-либо образца урана! Возникает и другой вопрос: как количественно определить возраст объекта при датировке радиометрическими методами?

Уравнение скорости радиоактивного распада любого радиоизотопа имеет первый порядок. Его можно записать в обобщенной форме как

$$\text{скорость} = kN \quad (20.20)$$

где N – число ядер конкретного радиоизотопа, а k – константа скорости первого порядка. Это уравнение можно преобразовать к следующему виду (заметим, что последующие уравнения совпадают с приведенными в разд. 13.3, где рассматриваются химиче-

ские процессы с кинетикой первого порядка):

$$k = \frac{2,30}{t} \lg \frac{N_0}{N_t} \quad (20.21)$$

Здесь t — промежуток времени, в течение которого проводится измерение распада, k — константа скорости, N_0 — исходное число ядер (в момент времени, равный нулю) и N_t — число ядер, не распавшихся по истечении промежутка времени t . Между константой скорости k и периодом полураспада $t_{1/2}$ существует соотношение

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad (20.22)$$

Если подставить уравнение (20.22) в уравнение (20.21), то получится следующее соотношение:

$$\frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{2,30}{t} \lg \frac{N_0}{N_t} \quad (20.23)$$

После преобразования этого соотношения имеем

$$t = 3,32 t_{1/2} \lg \frac{N_0}{N_t} \quad (20.24)$$

Последнее уравнение используется для проведения расчетов такого типа, как в упражнениях 20.7 и 20.8.

УПРАЖНЕНИЕ 20.7

Минерал содержит 0,257 мг свинца-206 на каждый миллиграмм урана-238. Определите возраст минерала.

Решение. Можно предположить, что в момент образования минерала количество урана-238 в нем было равно сумме имеющегося в настоящий момент урана-238 (т.е. 1,000 мг) и того его количества, которое распалось с образованием свинца-206.

$$\begin{aligned} \text{Исходное содержание } {}^{238}_{92}\text{U} &= \\ &= 1,000 \text{ мг} + \frac{238}{206} (0,257 \text{ мг}) = \\ &= 1,297 \text{ мг} \end{aligned}$$

С помощью уравнения (20.24) и периода полураспада ${}^{238}_{92}\text{U}$, равного $4,5 \cdot 10^9$ лет, находим

$$\begin{aligned} t &= 3,32 (4,5 \cdot 10^9 \text{ г.}) \lg \frac{1,297}{1,000} = \\ &= 3,32 (4,5 \cdot 10^9 \text{ г.}) 0,113 = 1,7 \cdot 10^9 \text{ г.} \end{aligned}$$

УПРАЖНЕНИЕ 20.8

Если взять 1,000 г стронция-90, через два года от него останется 0,953 г. а) Определите период полураспада стронция-90. б) Сколько стронция-90 останется через 5,00 лет?

Решение. а) Выразим из уравнения (20.24) $t_{1/2}$ и подставим в него значения $N_0 = 1,000$ г, $N_t = 0,953$ г и $t = 2,00$ г.

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{t}{3,32 \lg \frac{N_0}{N_t}} = \\ &= \frac{2,00 \text{ г.}}{3,32 \lg \frac{1,000}{0,953}} = \frac{2,00 \text{ г.}}{3,32 \lg 1,049} = \\ &= \frac{2,00 \text{ г.}}{3,32 \cdot 0,0209} = 28,8 \text{ г.} \end{aligned}$$

б) Снова обратившись к уравнению (20.24), находим, что

$$\frac{N_0}{N_t} = 1,13$$

$$\lg \frac{N_0}{N_t} = \frac{t}{3,32 t_{1/2}} = \frac{5,00 \text{ г.}}{3,32 (28,8 \text{ г.})} = 0,0522$$

$$N_t = \frac{N_0}{1,13} = \frac{1,000 \text{ г.}}{1,13} = 0,885 \text{ г}$$

20.5. Обнаружение радиоактивности

Разработано множество методов обнаружения излучения, испускаемого радиоактивными веществами. Беккерель открыл радиоактивность благодаря воздействию радиоактивного излучения на фотографические пластинки. Долгое время для обнаружения радиоактивности использовали фотографические пластинки и пленку. Радиоактивное излучение действует на фотографическую пленку точно так же, как обычный свет. Фотопленку можно использовать и для установления количественной меры радиоактивности. Чем больше экспозиция (воздействие) излучения, тем плотнее потемнение на проявленном негативе. Те, кто работает с радиоактивными веществами, носят на себе в качестве индикатора фотопленку, которая регистрирует количество получаемого ими облучения.

Радиоактивность можно также обнаруживать и измерять с помощью прибора, который называется **счетчиком Гейгера**. Действие счетчика Гейгера основано на ионизации вещества под действием излучения (разд. 20.7). Ионы и электроны, образующиеся под действием ионизирующего излучения, создают условия для протекания электрического тока. Схема устройства счетчика Гейгера показана на рис. 20.7. Он состоит из металлической трубки, наполненной газом. Цилиндрическая трубка имеет «окно» из материала, проницаемого для альфа-, бета- и гамма-лучей. По оси трубки натянута проволока. Проволочка присоединена к одному из полюсов источника постоянного тока, а металлический цилиндр присоединен к противоположному полюсу. Когда в трубку проникает излучение, в ней образуются ионы и в результате через трубку протекает электрический ток. Импульс тока, создаваемый проникшим в трубку излучением, усиливается, чтобы его можно было легко детектировать; подсчет отдельных импульсов позволяет получить количественную меру излучения.

Для обнаружения и измерения радиоактивности можно использовать вещества, в которых под влиянием излучения возбуждаются электроны. Такие возбужденные излучением вещества в результате возврата электронов в исходные нижние энергетические состояния начинают светиться (флуоресцировать). Например, циферблат светящихся часов покрывают смесью ZnS и чрезвычайно малого количества RaSO_4 . Радиоактивное излучение радия вызывает флуоресценцию сульфида цинка. На этом

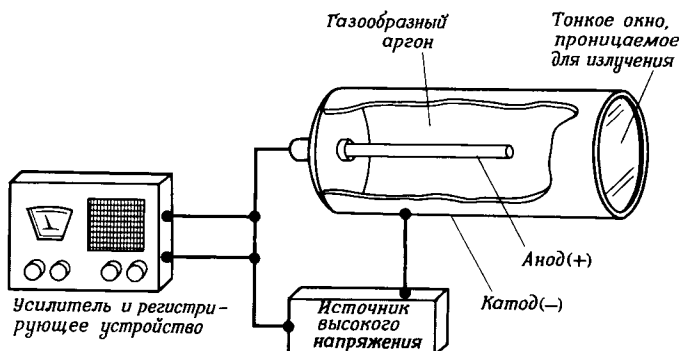


Рис. 20.7. Схема счетчика Гейгера.

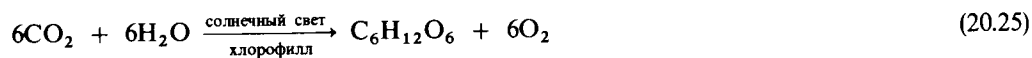


Рис. 20.8. Лауреат Нобелевской премии по медицине и физиологии за 1977 г. Розалин С. Ялоу (род. в Нью-Йорке в 1921 г.). Она окончила Хантер-колледж в Нью-Йорке и получила ученую степень доктора физических наук в Иллинойском университете (Урбана) в 1945 г. В последние годы выполняла исследования в области медицинской физики и возглавляла отдел ядерной медицины в одном нью-йоркском госпитале.

же принципе основано устройство прибора, называемого **сцинтилляционным счетчиком**, для обнаружения и количественного измерения вызывающего флуоресценцию радиоактивного излучения.

МЕЧЕННЫЕ АТОМЫ

Простота обнаружения радионуклидов позволяет с их помощью следить за судьбой того или иного элемента в ходе химических реакций. Например, используя CO_2 , который содержал радионуклид углерод-14, удалось изучить включение атомов углерода из CO_2 в глюкозу в процессе фотосинтеза:



Такой CO_2 называют меченым изотопом углерод-14. Чтобы проследить за перемещением углерода-14 из CO_2 через различные промежуточные соединения в глюкозу, можно применять такие детектирующие устройства, как счетчик Гейгера.

Использование радионуклидов оказывается возможным благодаря тому, что все изотопы одного элемента обладают практически одинаковыми химическими свойствами. Если небольшое количество радионуклида смешать с естественными устойчивыми изотопами этого же элемента, то все изотопы пройдут через предстоящие им реакции вместе. То соединение, куда включается элемент, можно обнаружить по радиоактивному излучению его радионуклида. Поскольку с помощью радионуклидов можно проследить путь, по которому следует элемент в различных процессах, этот метод получил название метода **меченых атомов**.

Меченые атомы получили широкое распространение для диагностики в медицине. Например, с помощью иода-131 была исследована деятельность щитовидной железы, являющейся единственным важным потребителем иода в человеческом организме. Пациенту давали выпить

раствор NaI , содержащий ничтожное количество иода-131. Способность щитовидной железы поглощать иод определяли при помощи счетчика Гейгера, помещенного вблизи железы в области шеи. Нормальная щитовидная железа должна поглощать около 12% иода в течение

нескольких часов. При таком применении радиоизотопов расходуется столь незначительное их количество, что пациент не получает опасной дозы радиоактивного излучения.

В 1977 г. американка Розалин С. Ялоу (см. рис. 20.8) получила Нобелевскую премию по медицине за разработку методики радиоиммунного анализа, являющегося чрезвычайно чувствительным способом обнаружения ничтожных

количеств лекарственных веществ, гормонов пептидов, антибиотиков и многих других веществ. Методом радиоиммунного анализа можно например, установить беременность на ранней стадии или обнаружить в организме вещества которые сигнализируют о различных заболеваниях на ранних стадиях. Исследования проводятся на небольших образцах тканей, крови или других жидкостей из организма человека.

20.6. Взаимопревращения массы и энергии

До сих пор мы ничего не говорили об энергетических эффектах, связанных с протеканием ядерных реакций. Этот вопрос удобно обсуждать, воспользовавшись известным уравнением Эйнштейна, которое связывает массу и энергию:

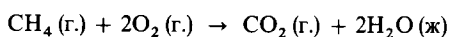
$$E = mc^2 \quad (20.26)$$

В этом уравнении E означает энергию, m — массу, а c — скорость света, равную $3,00 \cdot 10^8$ м/с. Уравнение Эйнштейна утверждает, что масса и энергия тела пропорциональны друг другу. Чем больше масса объекта, тем больше его энергия. Поскольку коэффициент пропорциональности в этом уравнении (c^2) представляет собой очень большое число, небольшие изменения массы должны сопровождаться большими изменениями энергии.

Изменения массы, которыми сопровождаются химические реакции, слишком малы чтобы их можно было обнаружить. По этой причине можно говорить о сохранении массы в химических реакциях. Последнее утверждение иллюстрируется расчетом потери массы при сжигании одного моля CH_4 , который проводится в упражнении 20.9.

УПРАЖНЕНИЕ 20.9

Вычислите уменьшение массы, происходящее в системе при сгорании одного моля CH_4 :



Система теряет в этом процессе 890 кДж энергии ($\Delta E = -890$ кДж).

Решение. Пользуясь уравнением (20.26), можно записать, что изменение массы Δm системы пропорционально изменению ее энергии ΔE :

$$\Delta E = c^2 \Delta m$$

Отсюда для Δm находим

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$$

Подставляя сюда заданное значение ΔE и учитывая, что отрицательный знак изменения энергии соответствует экзотермическому процессу, получим

$$\begin{aligned} \Delta m &= \frac{-890 \text{ кДж}}{(3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2} \frac{1000 \text{ Дж}}{1 \text{ кДж}} \times \\ &\times \frac{1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2}{1 \text{ Дж}} = \\ &= -9,89 \cdot 10^{-12} \text{ кг} \end{aligned}$$

Отрицательный знак соответствует уменьшению массы. Такое изменение массы слишком мало, чтобы его можно было обнаружить.

Изменения массы и связанные с ними энергетические эффекты в ядерных реакциях намного больше, чем в химических реакциях. Энергия высвобождаемая при ядерном делении всего одного фунта урана (см. разд. 20.8), эквивалентна энергии, выделяемой при сжигании 1500 тонн угля.

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЯДЕР

В 1930-х годах было установлено, что массы ядер всегда меньше, чем суммарная масса индивидуальных нуклонов, из которых они состоят. Например, ядро гелия-4 имеет массу 4,00150 а.е.м. Масса протона равна 1,00728 а.е.м., а масса нейтрона 1,00867 а.е.м. Следовательно, суммарная масса двух протонов и двух нейтронов должна быть равна 4,03190 а.е.м.:

$$\text{масса двух протонов} = 2(1,00728 \text{ а.е.м.}) = 2,01456 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{масса двух нейтронов} = 2(1,00867 \text{ а.е.м.}) = 2,01734 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{суммарная масса} = 4,03190 \text{ а.е.м.}$$

Индивидуальные нуклоны имеют в совокупности массу, которая на 0,03040 а.е.м. больше массы ядра гелия-4:

$$\text{масса двух протонов и двух нейтронов} = 4,03190 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{масса ядра } {}^4_2\text{He} = 4,00150 \text{ а.е.м.}$$

$$\text{разность масс} = 0,03040 \text{ а.е.м.}$$

Разность между массой ядра и суммарной массой составляющих его протонов и нейтронов называется **дефектом массы** ядра. Эта масса теряется в форме энергии; например, в случае ядра гелия-4 можно записать



Энергию, которая выделяется в этой реакции, можно вычислить по дефекту массы:

$$\begin{aligned} \Delta E = c^2 \Delta m &= (3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 (-0,0304 \text{ а.е.м.}) \frac{1,00 \text{ г}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м.}} \frac{1 \text{ кг}}{1000 \text{ г}} = \\ &= -4,52 \cdot 10^{-12} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2} = -4,52 \cdot 10^{-12} \text{ Дж} \end{aligned}$$

Образование одного моля ядер гелия-4 из индивидуальных протонов и нейтронов должно сопровождаться выделением огромного количества энергии:

$$(6,02 \cdot 10^{23}) (4,52 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}) = 2,72 \cdot 10^{12} \text{ Дж}$$

Если обратить уравнение (20.27), то станет ясно, что для расщепления одного ядра гелия-4 на изолированные протоны и нейтроны потребуется энергия в $4,52 \cdot 10^{-12}$ Дж. Таким образом, энергия, вычисленная по дефекту массы, является мерой устойчивости ядра к расщеплению на индивидуальные нуклоны. Энергию, необходимую для разложения ядра на протоны и нейтроны, называют **энергией связи ядра**.

Энергию связи любого ядра можно вычислить по его массе и массе нуклонов, из которых оно построено. По энергиям связи различных ядер в расчете на один нуклон можно судить об их относительной устойчивости. В табл. 20.3 сравниваются такие

ТАБЛИЦА 20.3. Дефект массы и энергия связи для трех нуклидов

Нуклид	Масса ядра, а.е.м.	Масса индивидуальных нуклонов, а.е.м.	Дефект массы, а.е.м.	Энергия связи, Дж	Энергия связи на один нуклон, Дж
${}^4_2\text{He}$	4,00150	4,03190	0,0304	$4,52 \cdot 10^{-12}$	$1,13 \cdot 10^{-12}$
${}^{56}_{26}\text{Fe}$	55,92066	56,44938	0,52872	$7,90 \cdot 10^{-11}$	$1,41 \cdot 10^{-12}$
${}^{238}_{92}\text{U}$	238,0003	239,9356	1,9353	$2,89 \cdot 10^{-10}$	$1,22 \cdot 10^{-12}$

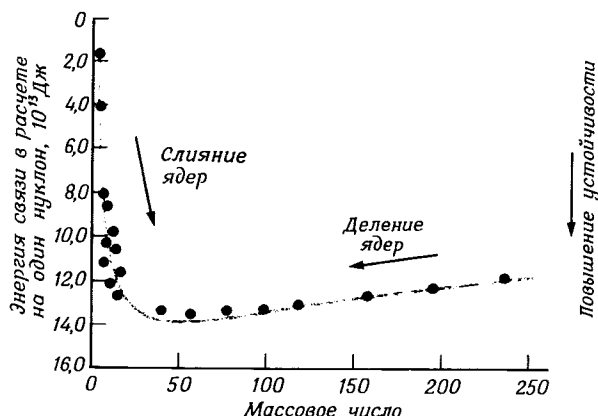


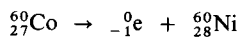
Рис. 20.9. Средняя энергия связи ядра в расчете на один нуклон достигает максимума при массовых числах 50–60 и постепенно уменьшается с последующим возрастанием массового числа. В результате этой закономерности слияние легких и деление тяжелых ядер являются экзотермическими процессами.

данные для трех ядер: гелия-4, железа-56 и урана-238. Вычисления для других ядер показывают, что энергия связи в расчете на один нуклон в начале периодической таблицы постепенно возрастает, достигая приблизительно $1,4 \cdot 10^{-12}$ Дж для ядер с массовыми числами, близкими к железу-56. Затем она постепенно уменьшается приблизительно до $1,2 \cdot 10^{-12}$ Дж для ядер очень тяжелых элементов. Такая закономерность иллюстрируется рис. 20.9. Она указывает, что тяжелые ядра должны быть неустойчивыми и при их расщеплении должна выделяться энергия. Такой процесс, называемый **ядерным делением**, происходит в атомной бомбе и в реакторах атомных электростанций. Из рис. 20.9 также следует, что еще большую энергию можно получить в результате слияния легких ядер. Подобные реакции **ядерного синтеза** осуществляются в водородной бомбе; они играют важнейшую роль в процессах выделения энергии, происходящих на Солнце. С реакциями ядерного деления и синтеза мы ознакомимся подробнее в разд. 20.8 и 20.9.

При вычислении энергетических эффектов, сопровождающих ядерные реакции, для определения массы ядерных частиц, участвующих в реакции, приходится обращаться к таблицам, в которых указаны свойства ядер. В таких таблицах масса нуклида обычно выражается как масса *атома*, который содержит интересующее нас ядро. Другими словами, указываемая в таблицах масса включает массу электронов, окружающих ядро. Например, в таблицах свойств нуклидов указывается, что масса $^{56}_{26}\text{Fe}$ равна 55,93494 а. е. м. В это значение входит масса 26 электронов. Если вычесть из него массу 26 электронов, мы получим массу ядра, приведенную в табл. 20.3. При вычислениях изменений массы в ядерных реакциях допустимо использование масс атомов, содержащих интересующие нас нуклиды, потому что электроны в действительности присутствуют при ядерных реакциях и мы имеем дело с общим изменением массы. Однако нетрудно убедиться, что практически все изменение массы обусловлено изменениями энергий связи ядер.

УПРАЖНЕНИЕ 20.10

Определите изменение энергии при полном бета-распаде одного моля кобальта-60:



Масса атома $^{60}_{27}\text{Co}$ равна 59,9338 а. е. м., а масса

атома $^{60}_{28}\text{Ni}$ 59,9308 а. е. м., масса электрона ($^0_{-1}\text{e}$) равна 0,000549 а. е. м.

Решение. Продуктами ядерной реакции являются ион $^{60}_{28}\text{Ni}^+$ и электрон. Масса этих

продуктов совпадает с массой нейтрального атома ${}^{60}_{28}\text{Ni}$. В реакции происходит потеря массы в количестве 0,0030 г:

$$\begin{array}{r} 59,9338 \text{ г} \\ - 59,9308 \text{ г} \\ \hline 0,0030 \text{ г} \end{array}$$

По этой массе можно вычислить выделяемую в реакции энергию:

$$\begin{aligned} \Delta E &= c^2 \Delta m = \\ &= (3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 (-0,0030 \text{ г}) \frac{1 \text{ кг}}{1000 \text{ г}} = \\ &= -2,7 \cdot 10^{11} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2} = -2,7 \cdot 10^{11} \text{ Дж} \end{aligned}$$

Для сравнения укажем, что для разрыва всех химических связей в одном моле воды требуется всего $9 \cdot 10^5$ Дж.

20.7. Эффекты, вызываемые радиоактивным излучением

Синтез и использование радиоизотопов осуществляются все ускоряющимися темпами, и поэтому усиливается внимание к эффектам, вызываемым воздействием радиоактивного излучения на вещество, в особенности в биологических системах. Поэтому для нас представляет интерес обсудить, какую опасность для здоровья представляет применение радиоизотопов.

Разрушение биологических систем обусловлено способностью радиоактивного излучения ионизировать молекулы и разрывать их на части. Энергия альфа-, бета- и гамма-лучей, испускаемых в процессе ядерного распада, намного превышает обычные энергии химических связей. При проникновении этих видов излучения в вещество они передают энергию молекулам, встречающимся на их пути, и оставляют за собой след в виде ионов и молекулярных осколков. Образующиеся при этом частицы обладают очень большой реакционной способностью. В биологических системах они могут нарушать нормальное функционирование клеток. Разрушительное воздействие источника радиоактивного излучения, находящегося вне организма, зависит от проникающей способности излучения. Гамма-лучи представляют собой особенно опасное излучение, поскольку они, подобно рентгеновским лучам, эффективно проникают сквозь ткани человеческого организма. Оказываемое ими разрушительное воздействие не ограничивается кожей. В отличие от гамма-лучей большая часть альфа-излучения поглощается кожей, а бета-лучи способны проникать всего на глубину около 1 см под поверхность кожи. Поэтому альфа- и бета-лучи не так опасны, как гамма-лучи, если только, конечно, источник излучения не проник каким-то образом в организм. Внутри организма альфа-лучи представляют чрезвычайно большую опасность, поскольку, распространяясь в веществе, они оставляют за собой очень плотный след из разрушенных молекул.

Легкость попадания в организм радиоизотопа определяется тем, в какой химической форме он находится. От этого же зависит, насколько долго радиоизотоп удерживается внутри организма и в каких его органах. Наглядным примером могут служить криптон-85 и стронций-90. Криптон-85 образуется при ядерном делении и выделяется в атмосферу в процессе использования ядерного топлива. Поскольку криптон химически инертен, до сих пор не разработан простой способ его химического обезвреживания. Попавший в атмосферу криптон-85 оказывает воздействие на кожу и легкие людей и животных. Однако, не обладая реакционной способностью, он не может переходить в другие органы организма или накапливаться там. Стронций-90 также образуется при ядерном делении. Поскольку стронций является щелочноземельным элементом, он способен замещать кальций в его соединениях. Поэтому стронций может проникать в костные ткани, где его излучение способно вызывать раковые заболевания или лейкемию.

Следует также обратить внимание и на такой фактор, как «биологическое накопле-

ние» (см. разд. 17.6). Когда какое-либо вещество переходит из организма в организм по цепи питания, его концентрация постепенно повышается. Например, концентрация стронция-90 в траве может быть очень низкой. Однако коровы поедают очень много травы. Поэтому концентрация стронция-90 в организме коров значительно выше, чем в траве. В организме человека, потребляющего коровье молоко, собранное от нескольких коров, может создаваться еще большая концентрация стронция-90, чем в организме коров.

Влияние радиоактивного излучения на живые системы может быть **соматическим** или **генетическим**. Соматическое воздействие оказывается на организм в течение всей его жизни. Генетическое воздействие вызывает генетический эффект, влияя на потомство вследствие нарушений в генах и хромосомах, ответственных за воспроизведение потомства. Генетические эффекты труднее поддаются изучению, чем соматические, поскольку генетические нарушения могут проявиться лишь через несколько поколений. К соматическим воздействиям радиоактивного излучения относятся «ожоги», т. е. разрушения молекул, подобные тем, которые возникают при действии высоких температур. Кроме того, они проявляются в форме раковых заболеваний. Эти заболевания вызываются нарушениями в механизме, регулирующем рост клеток, что заставляет их размножаться неконтролируемым образом. Как правило, радиоактивное излучение представляет наибольшую опасность для тканей, которые воспроизводят себя с наибольшей скоростью, например костного мозга, кроветворных тканей и лимфатических узлов. По-видимому, лейкоз является наиболее распространенным раковым заболеванием, вызываемым радиоактивным излучением.

Клиническими симптомами кратковременного облучения служат уменьшение числа белых кровяных телец, усталость, тошнота и понос. Продолжительное облучение может привести к летальному исходу вследствие заболевания крови, нарушения деятельности органов пищеварения и разрушения центральной нервной системы. Все это показывает, как важно установить, существуют ли безопасные дозы излучения. Каковы максимальные дозы радиоактивного излучения, допустимые для различных видов жизнедеятельности? К сожалению, до сих пор не установлены надежные стандарты, поскольку еще недостаточно выяснены последствия хронического (долговременного) воздействия радиоактивного излучения. Для объяснения долговременного воздействия в настоящее время предложены две модели. Согласно одной из них, линейной модели, воздействие излучения пропорционально его продолжительности даже для слабого излучения. Согласно другой, пороговой модели, излучение с интенсивностью ниже определенного уровня (порога) вообще не оказывает вредного воздействия. Эти две модели сравниваются на рис. 20.10. В настоящее время большинство ученых, занятых проблемой воздействия радиоактивного излучения, придерживаются

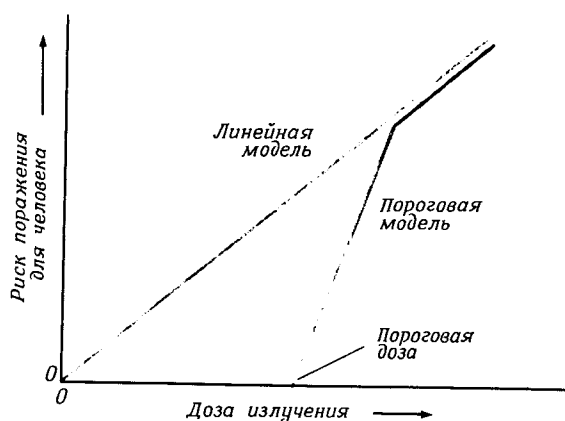


Рис. 20.10. Сравнение двух моделей действия радиоактивного излучения на человеческий организм. Согласно линейной модели, любая доза излучения создает определенный риск поражения, даже если она мала. Согласно пороговой модели, риска поражения не существует, если доза не превышает некоторого уровня, называемого пороговым.

линейной модели, т.е. считают, что любое количество излучения наносит некоторый вред. Однако, как будет изложено несколько ниже, при оценке этого вреда очень важно учитывать относительную интенсивность различных источников излучения.

ДОЗА ИЗЛУЧЕНИЯ

В 1 г радия за 1 с происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ ядерных распадов. Такая скорость распадов носит название **кюри** (Ки). Кюри – это единица измерения активности ядерного источника. Например, в образце кобальта-60 с активностью 5 милликюри происходит $(5 \cdot 10^{-3})(3,7 \cdot 10^{10}) = 1,8 \cdot 10^8$ распадов в секунду.

Разрушение вещества под действием радиоактивного излучения зависит не только от активности источника, но также от энергии и проникающей способности излучения данного типа. В связи с этим для измерения дозы излучения обычно пользуются еще двумя другими единицами – радом и бэр (третья единица, рентген, в сущности представляет собой то же самое, что и рад). Рад (сокращенное название, составленное из первых букв английских слов *radiation absorbed dose*, означающих «поглощенная доза излучения») – это энергия излучения величиной $1 \cdot 10^{-2}$ Дж, поглощаемая в 1 кг вещества. Поглощение 1 рада альфа-лучей может вызвать большие разрушения в организме, чем поглощение 1 рада бета-лучей. Поэтому для оценки действия излучения его поглощенную дозу в радах часто умножают на множитель, измеряющий относительную биологическую эффективность воздействия излучения на организм. Этот множитель, называемый *коэффициентом качества излучения* (сокращенно ККИ), приблизительно равен единице для бета- и гамма-лучей и десяти для альфа-лучей. Произведение поглощенной дозы излучения (в радах) и ККИ для излучения данного типа дает *эквивалентную дозу излучения в бэрах* (начальные буквы слов «биологический эквивалент рентгена» *):

эквивалентная доза излучения (в бэрах) =

$$= \text{ККИ} \cdot \text{поглощенная доза излучения (в радах)} \quad (20.28)$$

В табл. 20.4 указаны эффекты, вызываемые небольшими дозами излучения. Для большинства людей гораздо важнее эффекты, вызываемые длительным облучением при низких дозах. Каждый из нас ежегодно получает среднюю дозу порядка 0,1–0,2 бэр в виде фоновое излучения природных источников: естественных радиоизотопов и космических лучей, поступающих из внеземного пространства. В зависимости от условий жизни эта доза для разных людей может варьировать в широких пределах. Например, те, кто живет в каменных или кирпичных домах, обычно получают боль-

ТАБЛИЦА 20.4. Кратковременное действие радиоактивного излучения на человека

Доза, бэр	Действие
0–25	Клинические симптомы не обнаружены
25–50	Небольшое кратковременное уменьшение числа лимфоцитов
100–200	Тошнота, заметное уменьшение числа лимфоцитов
500	Смертельный исход в 50% случаев спустя 30 дней после облучения

* Рентген – единица экспозиционной дозы излучения, измеряемая ионизацией воздуха и равная $1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10 \text{ Кл/кг}$.

ТАБЛИЦА 20.5. Роль различных источников ионизирующего излучения в облучении населения США (средние данные)

Источник излучения	Относительная роль, %	Доза излучения, бэр
Естественное фоновое излучение	52	100
Рентгеновские лучи и другие источники медицинского происхождения	43	80
Урановые рудники и другие источники технического происхождения	2	4
Радиоактивные осадки после испытаний ядерного оружия	3	6
Атомные электростанции	0,14	0,3
Бытовые приборы – светящиеся циферблаты, цветные телевизоры и т.д.	0,02	0,04

шую дозу излучения, чем те, кто живет в деревянных домах. Жители высокогорных районов получают большую дозу космического излучения, поскольку земная атмосфера в некоторой степени поглощает космические лучи.

Помимо природных источников излучения на всех нас действует излучение, обусловленное научно-технической деятельностью общества. В табл. 20.5 указаны дозы излучения и относительная роль важнейших источников излучения, которому подвергается население в США. Следует подчеркнуть, что здесь приведены средние данные: относительное воздействие источников излучения на разных людей может меняться в весьма широких пределах. Например, рентгеновское обследование грудной клетки дает дозу излучения в 20–40 миллибэр. Но одни люди не подвергаются ему ни разу за свою жизнь, а другие – многократно. Разумеется, люди, работающие на урановых рудниках, получают намного большую дозу излучения, чем остальное население; точно так же те, кто проживает вблизи атомной электростанции, могут получать большую дозу от этого источника излучения, чем остальное население в среднем.

Агентство по защите окружающей среды США установило в качестве предельных доз излучения цифру в 500 миллибэр в год для всего населения и 5 бэр для вредных профессий, не считая фонового излучения. По мере того как все большее число ученых убеждается в правильности линейной гипотезы, связывающей биологическое воздействие излучения на организм с дозой излучения, усиливается кампания за установление более жестких ограничений для допустимой дозы излучения. Как и во многих других областях человеческой деятельности, в этом вопросе должен быть найден компромисс между риском и пользой. Но для того, чтобы принять обоснованное решение, нужно гораздо глубже, чем это возможно в настоящее время, понимать насколько велик этот риск. В следующем разделе мы обсудим очень противоречивый пример ведущихся в настоящее время дебатов о риске и пользе, связанных с работой атомных электростанций, а также с проблемами уничтожения радиоактивных отходов.

20.8. Ядерное деление

Принцип действия атомных электростанций и наиболее распространенных видов атомного оружия основан на использовании процесса ядерного деления. Впервые ядерное деление было обнаружено для изотопа уран-235. Ядра этого изотопа, а также

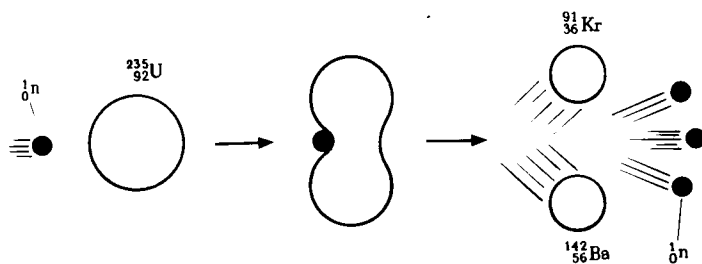


Рис. 20.11. Схематическое изображение одного из многочисленных вариантов деления ядра урана-235. В этом процессе высвобождается энергия в $3,5 \cdot 10^{-11}$ Дж.

урана-233 и плутония-239 делятся при соударении с медленными нейтронами*. Процесс деления иллюстрируется рис. 20.11. Тяжелое ядро, подобно куску стекла, можно расщепить множеством способов. Уравнения (20.29) и (20.30) описывают два различных способа расщепления ядра урана-235:



Среди продуктов деления урана-235 обнаружено более 200 различных изотопов 35 химических элементов. Большинство этих изотопов радиоактивны. Как известно из предыдущего раздела, такие радиоактивные продукты представляют опасность для жизни.

В среднем при делении каждого ядра урана-235 образуется 2,4 нейтрона. Если при делении одного ядра образуется два нейтрона, то последние способны вызвать деление двух ядер. Полученные в результате этого четыре нейтрона в свою очередь спо-

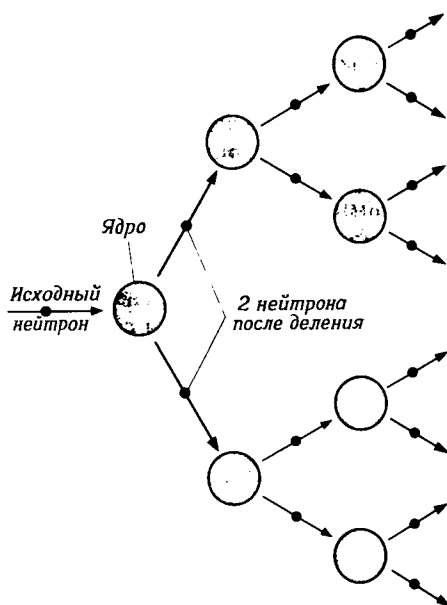


Рис. 20.12. Цепная реакция ядерного деления, в которой при каждом акте деления образуются два нейтрона. Такой процесс приводит к ускорению скорости деления, так как число актов деления на каждой стадии удваивается.

* Существуют и другие ядра, у которых можно вызвать процесс деления. Однако практическое значение имеют только перечисленные изотопы.

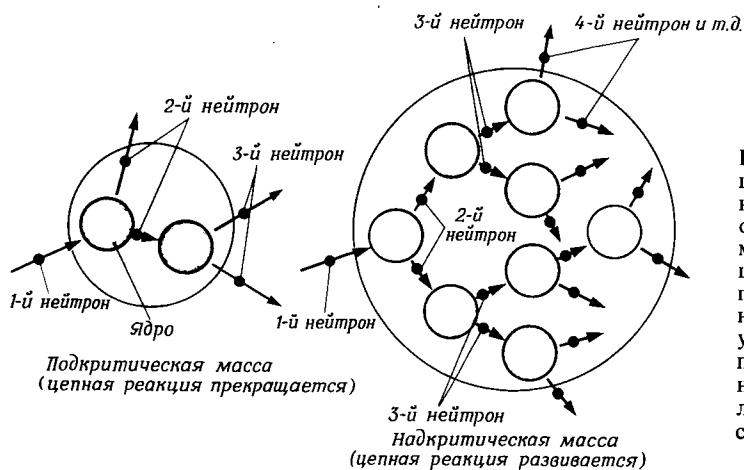


Рис. 20.13. Зависимость режим цепной реакции ядерного деления от массы образца. Если образец имеет подкритическую массу, цепная реакция прекращается, потому что нейтроны покидают образец, не вызывая новых актов деления. По мере увеличения массы образца его покидает все меньшее число нейтронов и цепная реакция получает возможность развиваться.

способны вызвать деление четырех ядер и так далее; процесс деления схематически изображен на рис. 20.12. Число делящихся ядер и высвобождаемая при этом энергия быстро возрастают. Если такой процесс ничем не сдерживается, его результатом оказывается мощный взрыв. Реакции, которые протекают подобным образом, называются **цепными**.

Для того чтобы происходила цепная ядерная реакция, образец делящегося вещества не должен быть слишком мал, иначе нейтроны покинут его прежде, чем у них появится возможность столкнуться с каким-либо ядром и вызвать процесс деления. Если слишком большое количество нейтронов покидает образец делящегося вещества, цепная реакция обрывается. В таком случае масса образца называется **подкритической**. Если масса образца достаточно велика, чтобы в нем поддерживалась цепная реакция с постоянной скоростью деления, такая масса называется **критической**. Это возможно в том случае, если после каждого акта деления только один нейтрон может вызвать новый акт деления. Образец еще большей массы удастся покинуть лишь немногим нейтронам. В этом случае по мере развития цепной реакции число делений все множится; реакция протекает в **надкритической** области. Различия в характере протекания реакции ядерного деления в зависимости от того, является ли масса образца подкритической или надкритической, схематически иллюстрируются рис. 20.13. На рис. 20.14 показан один из способов создания надкритической массы делящегося вещества в атомной бомбе. Для этого с помощью химических взрывчатых веществ быстро соединяют две подкритические массы, в результате чего образуется надкритическая масса. Как видно, принципиальная схема устройства такой бомбы очень проста. Делящиеся вещества, вообще говоря, доступны любому государству, где имеются атомные реакторы, что уже привело к распространению атомного оружия среди мно-

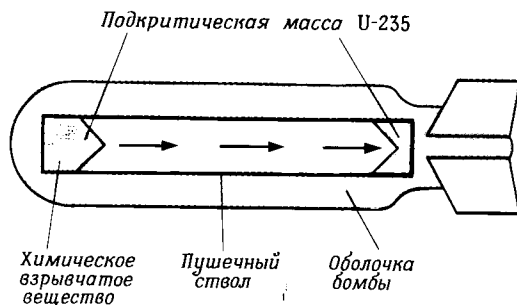


Рис. 20.14. Схема действия одного из вариантов атомной бомбы. Для соединения двух подкритических масс в одну надкритическую используется обычная взрывчатка.

гих стран. Не исключено, что такое оружие может попасть в руки террористических организаций или группировок, намеревающихся использовать его для вымогания денег у корпораций или правительств. Подобные события могут рассматриваться как еще одна угроза ядерного века, в котором мы живем.

Деление урана-235 было впервые осуществлено в конце 1930-х годов Энрико Ферми и его коллегами в Риме и вскоре после этого Отто Ганом и его сотрудниками в Берлине. Обе группы ученых пытались получить трансуранные элементы. В 1938 г. Ган обнаружил, что в числе продуктов проводимой им реакции находится барий. Этот факт привел его в такое недоумение, что он усомнился в правильности проведенного анализа, поскольку присутствие бария казалось ему совершенно неожиданным. Ган послал подробное письмо с описанием экспериментов своей бывшей сотруднице Лизе Мейтнер. (Мейтнер была вынуждена покинуть Германию из-за антисемитизма Третьего рейха и нашла убежище в Швеции.) Она догадалась, что эксперимент Гана свидетельствует о протекании нового ядерного процесса, в котором происходит расщепление ядра урана-235, и назвала этот процесс ядерным делением. Мейтнер сообщила об этом открытии своему племяннику Отто Фришу, физика, работавшему в институте Нильса Бора в Копенгагене. Он повторил эксперимент Гана, чтобы проверить его наблюдения, и обнаружил, что ядерное деление сопровождается выделением огромной энергии. В январе 1939 г. Мейтнер и Фриш опубликовали короткую статью с описанием этой новой реакции.

В марте 1939 г. Лео Сциллард и Уолтер Цинн в Колумбийском университете (США) обнаружили, что при каждом акте деления число образующихся нейтронов больше, чем расходуемых. Как мы уже знаем, это приводит к цепной реакции. Весть о новых открытиях и убеждение в возможности их использования для создания взрывных устройств быстро распространились среди ученых. В конце концов несколько ученых убедили Альберта Эйнштейна, самого известного физика того времени, написать письмо президенту Рузвельту, указав возможные последствия применения этих открытий. В письме Эйнштейна, написанном в августе 1939 г., была указана возможность применения ядерного деления в военных целях и подчеркнуто, какую опасность представляло бы оружие, основанное на ядерном делении, если бы его разработали нацисты. Рузвельт счел необходимым, чтобы Соединенные Штаты исследовали возможность создания такого оружия. В конце 1941 г. было принято решение создать бомбу, основанную на реакции ядерного деления. Этим было положено начало огромному исследовательскому проекту, получившему название Манхеттенского. Манхеттенский проект привел к созданию атомной бомбы и началу атомной эры.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ

Энергия, используемая при работе атомных электростанций, выделяется в результате ядерного деления. «Топливом» для ядерного реактора служит какое-либо делящееся вещество, например уран-235. Обычно уран обогащают изотопом уран-235, доводя содержание последнего приблизительно до 3%, и такой обогащенный уран используют в форме UO_2 . Гранулами из этого вещества наполняют трубки из циркония или нержавеющей стали. Контроль над протеканием процесса деления осуществляют с помощью стержней из таких веществ, как кадмий или бор, которые хорошо поглощают нейтроны. Контрольные стержни позволяют поддерживать поток нейтронов, достаточный для того, чтобы цепная реакция была самоподдерживающейся, но препятствуют перегреву активной зоны реактора*. Реактор приводится в действие каким-либо источником нейтронов; его остановка осуществляется достаточно глубоким погружением контрольных стержней в активную зону, т.е. туда, где происходит деление (рис. 20.15). В активной зоне реактора также находится замедлитель – вещество, замедляющее скорость нейтронов, для облегчения их захвата ядерным топливом. Наконец, в активной зоне циркулирует охлаждающая жидкость, которая отводит тепло,

* Активная зона реактора не может достичь надкритического уровня и взорваться, как атомная бомба, потому что концентрация урана-235 в ней слишком низка. Однако если активная зона перегреется, это может привести к серьезной аварии, в результате которой радиоактивные вещества попадут в окружающую среду.

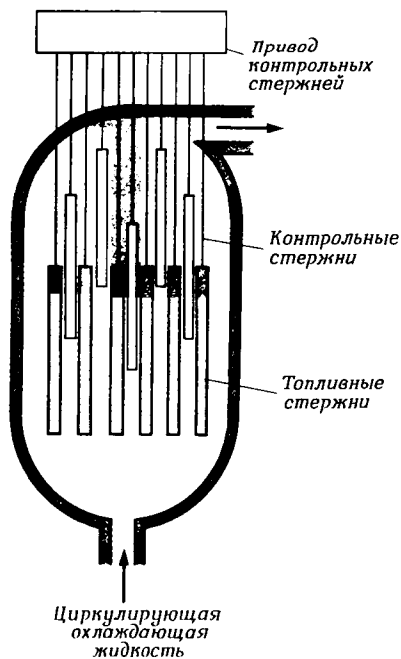


Рис. 20.15. Активная зона ядерного реактора.

выделяемое при ядерном делении. Охлаждающая жидкость может одновременно служить замедлителем нейтронов.

Устройство атомной электростанции принципиально не отличается от устройства тепловой электростанции (за исключением того, что вместо котла, работающего на горючем топливе, используется ядерный «котел»). В обоих случаях турбина, связанная с генератором электрического тока, приводится в движение паром. В связи с тем что пар необходимо конденсировать, приходится расходовать дополнительную охлаждающую воду. Эту воду обычно берут из какого-либо большого водоема — реки или озера — и затем возвращают в тот же водоем, но уже при более высокой температуре, чем она была взята. Поэтому атомные и тепловые электростанции вызывают значительное тепловое загрязнение окружающей среды. На рис. 20.16 показано устройство атомной электростанции наиболее распространенного типа. Первичный холодильник, который проходит через активную зону реактора, находится в замкнутой системе. Последующие холодильники вообще никогда не проходят через активную зону реактора. Это уменьшает вероятность того, что радиоактивные вещества смогут проникнуть за пределы активной зоны реактора. Кроме того, реактор окружен бетонной оболочкой, которая защищает обслуживающий персонал и жителей прилегающей местности от излучения.

Ядерный реактор в Три Майл Айленд, шт. Пенсильвания, по существу принадлежит к тому типу, который схематически изображен на рис. 20.16. 28 марта 1979 г. на этом реакторе произошла авария, получившая широкую огласку и повысившая внимание к проблеме безопасности работы атомных электростанций. Авария началась с неисправности насоса, снабжавшего водой генератор пара. Реактор перегрелся и автоматически выключился. Однако вода,

циркулирующая в активной зоне реактора, тоже перегрелась. Клапан, открывшийся для сброса избыточного давления, не смог правильно закрыться и выпустил очень радиоактивную воду на пол операционного зала. Понижившийся уровень воды в реакторе вызвал его перегрев. Оператор в растерянности отключил аварийную систему охлаждения, что привело к еще большему перегреву топливных стержней. Некоторые из топливных стержней взорвались или частично

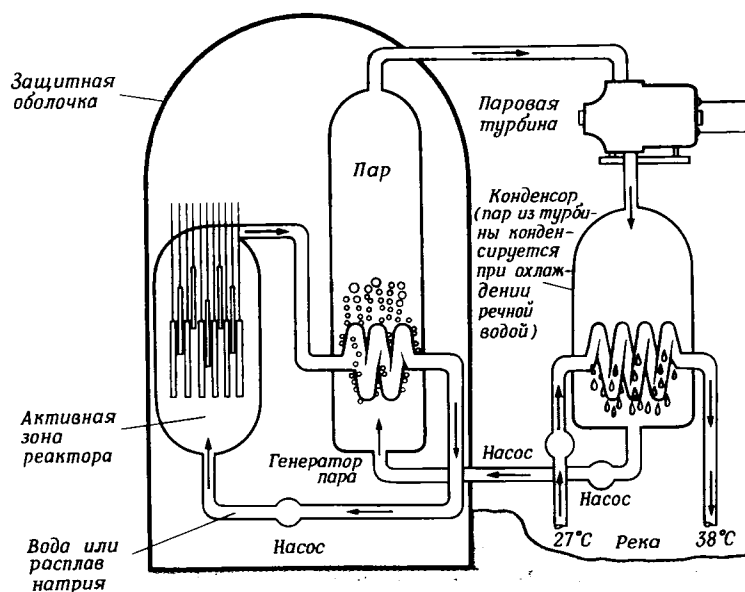


Рис. 20.16. Схема устройства атомной электростанции. Теплота, выделяющаяся в активной зоне реактора, переносится охлаждающей жидкостью, например водой или расплавом натрия, к генератору пара. Образующийся пар приводит в действие турбину генератора электрического тока.

расплавилась. Прежде чем был восстановлен поток охлаждающей воды, пузырь газообразного водорода, образовавшегося в результате разложения воды, проник в верхнюю часть реактора. Этот газовый пузырь, появление которого не было предусмотрено никакими аварийными мерами, мог бы помешать поступлению охлаждающей воды к топливным стержням. Лишенные всякого охлаждения стержни могли бы перегреться до полного расплавления (так называемый «китайский синдром»). В этом случае расплавленное ядерное топливо могло бы проникнуть через пол и фундамент здания в землю и просачиваться через нее до тех пор, пока бы оно не встретило скальные образования и там, охладившись, не превратилось бы в стекловид-

ную массу. Если же расплавленное ядерное топливо встретило бы на своем пути грунтовую воду, это могло бы привести к образованию гейзера радиоактивного пара.

На атомной электростанции в Три Майл Айленд удалось избежать самого худшего в ядерной аварии, и окружающее население, к счастью, не получило слишком большой дозы радиоактивного излучения. (Впоследствии было подсчитано, что люди, проживающие в непосредственной близости от станции, получили дозу излучения не более 100 миллибэр.) Однако эта авария показала, какая угроза таится в работе сложного оборудования, на котором проводятся процессы с высоким уровнем радиоактивности.

При работе ядерного реактора в нем накапливаются продукты деления. Они захватывают нейтроны, снижая эффективность действия реактора. Поэтому приходится периодически останавливать реактор, чтобы возобновить в нем запас ядерного топлива. Удаленные из реактора топливные стержни вначале имеют очень высокую радиоактивность. Первоначально предполагалось хранить их несколько месяцев в бассейнах рядом с реактором, пока не снизится интенсивность распада короткоживущих радиоактивных ядер, и затем перевозить в экранированных контейнерах на заводы по восстановлению ядерного топлива, где его надлежало отделять от продуктов деления. Однако эти заводы плохо работали из-за непрекращавшихся производственных трудностей, а транспортировка ядерных отходов по железным дорогам вызвала сильные протесты общественности. Даже если бы удалось преодолеть трудности, связанные с транспортировкой, высокая радиоактивность отработанного топлива делает его вос-

становление довольно опасной операцией. В настоящее время отработанные топливные стержни просто хранят рядом с реактором.

При восстановлении ядерного топлива уран отделяют от ядерных отходов и наполняют им новые топливные стержни. После этого возникает проблема, как избавиться от оставшихся продуктов деления. Главная трудность заключается в их хранении, так как продукты деления чрезвычайно радиоактивны. По имеющимся оценкам для того чтобы их радиоактивность снизилась до уровня, приемлемого для биологической дозы излучения, продолжительность хранения продуктов деления должна достигать 20 периодов их полураспада. Одним из наиболее долгоживущих и опасных продуктов деления является стронций-90 с периодом полураспада 28,8 лет, и поэтому считается, что ядерные отходы должны храниться 600 лет. Если бы из них предварительно не удаляли плутоний-239 с периодом полураспада 24 000 лет, то отходы нужно было бы хранить еще дольше. Однако удаление плутония-239 представляет интерес в связи с тем, что он тоже может использоваться как делящееся ядерное топливо.

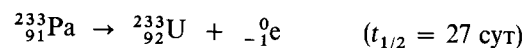
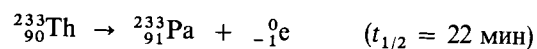
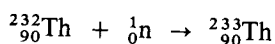
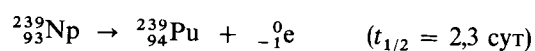
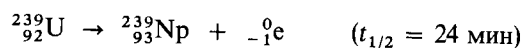
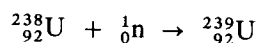
На захоронение радиоактивных отходов было затрачено много исследовательских усилий, и работа в этом направлении продолжается до сих пор. В настоящее время наиболее перспективной возможностью связывания радиоактивных отходов считается превращение их в стеклообразную, керамическую или каменную массу. Такие твердые материалы можно затем захоронить глубоко под землей. Поскольку они еще долгое время будут радиоактивны, необходимо иметь уверенность в том, что захороненные материалы не будут растрескиваться в результате выделения тепла при ядерном распаде, так как тогда радиоактивные вещества могли бы проникнуть в грунтовые воды. К сожалению, в настоящее время не существует полных ответов на все трудные и важные вопросы, связанные с захоронением радиоактивных отходов.

Хотя точные цифры засекречены, по оценкам экспертов в США ежегодно происходит увеличение запасов ядерного оружия на 1000–3000 единиц. Радиоактивные отходы военной промышленности за один год намного превос-

ходят все накопившиеся до настоящего времени отходы атомных электростанций. Производство ядерного оружия продолжается, несмотря на то что в Соединенных Штатах уже имеется приблизительно 30 000 ядерных бомб.

РЕАКТОРЫ-РАЗМНОЖИТЕЛИ

По подсчетам ученых в США все запасы сравнительно недорогостоящего урана-235 окажутся исчерпанными приблизительно за 40 лет. Поскольку в урановых рудах очень низкое относительное содержание изотопа уран-235 и его запасы могут оказаться исчерпанными слишком быстро, проводятся активные исследования методов получения других делящихся ядерных веществ. Например, делящиеся изотопы плутоний-239 и уран-233 можно получать в ядерных реакторах из нуклидов, гораздо более распространенных, чем уран-235. Эти изотопы образуются в результате реакций



Теоретически можно построить реактор, в котором одновременно будет вырабатываться энергия и происходить превращение урана-238 или тория-232 в делящееся топливо. Можно представить себе, что, когда при делении ядер урана-235 образуются два нейтрона, один из них вызывает последующее деление, а второй – превращение урана-238 в плутоний-239. Плутоний-239 образуется в обычных реакторах, работающих на топливе, в котором содержится уран-238. Однако есть надежда построить реактор, вырабатывающий больше делящегося топлива, чем в нем расходуется. Такие реакторы пока только лишь создаются; их называют **реакторами-размножителями**.

При создании реакторов-размножителей возникло множество технических трудностей. Кроме того, программа разработки реакторов-размножителей стала предметом бурных политических дебатов. Поскольку реакторы-размножители, как и заводы по восстановлению ядерного топлива, дают возможность производить плутоний-239, страна, получившая в свое распоряжение реактор-размножитель или технологию восстановления делящихся веществ, становится обладательницей сырья для атомного оружия. Нельзя не считаться с тем, что разработка реакторов-размножителей и совершенствование восстановления делящихся топлив могут обусловить возможность распространения ядерного оружия или хищения ядерных веществ террористическими организациями.

20.9. Ядерный синтез

Как было указано в разд. 20.6, при слиянии легких ядер в более тяжелые происходит выделение энергии. Именно к такому типу принадлежат реакции, которыми обусловлено выделение энергии на Солнце. Спектроскопические исследования показывают, что Солнце состоит на 73% из атомарного водорода, на 26% из гелия, а на долю всех остальных элементов приходится всего 1% массы Солнца. Среди различных процессов ядерного синтеза на Солнце, по-видимому, осуществляются следующие реакции:



Предложены теории, объясняющие образование других элементов из водорода в результате процессов ядерного синтеза.

Ядерный синтез представляется очень привлекательным источником энергии, поскольку легкие изотопы более распространены, а продукты ядерного синтеза, как правило, не радиоактивны. Поэтому такой процесс не должен приводить к столь сильному загрязнению окружающей среды, как ядерное деление. Однако его трудность заключается в том, что для преодоления отталкивания между ядрами необходима очень высокая энергия. Такая энергия достижима при сверхвысоких температурах. В связи с этим реакции ядерного синтеза получили название **термоядерных реакций**. Минимальная температура, необходимая для осуществления какого-либо ядерного синтеза, определяется условиями слияния ядер ${}^2_1\text{H}$ и ${}^3_1\text{H}$ в реакции



Для этой реакции необходима температура 40 000 000 К. Высокие температуры, требующиеся для инициирования процесса ядерного синтеза, удалось получить при взрыве атомной бомбы. Это было осуществлено в термоядерной, или водородной, бомбе.

Разумеется, подобный метод неприменим для управляемого процесса получения ядерной энергии.

Для того чтобы ядерный синтез стал практически доступным источником энергии, предстоит еще решить многочисленные проблемы. Дело не только в том, что проведение ядерного синтеза требует сверхвысоких температур; необходимо еще как-то ограничить эту реакцию в пространстве. Ни один из известных конструкционных материалов не в состоянии противостоять чудовищным температурам, необходимым для ядерного синтеза. Большие усилия исследователей направлены на использование сильных магнитных полей с целью пространственного ограничения реакции. Многие современные исследования посвящены применению мощных лазеров для получения температур, требуемых при ядерном синтезе. Хотя есть основания для некоторого оптимизма, нельзя предсказать, когда удастся преодолеть огромные технические трудности, стоящие на пути осуществления термоядерного синтеза, и удастся ли их преодолеть вообще. Поэтому неясно, станет ли когда-нибудь ядерный синтез практическим источником энергии для человечества.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

Ядра некоторых изотопов обладают свойством **радиоактивности**. Большинство таких ядер приобретает устойчивость в результате испускания **альфа-частиц** (${}^4_2\text{He}$), **бета-частиц** (${}^0_{-1}\text{e}$) и (или) **гамма-лучей** (${}^0_0\gamma$). Некоторые ядра распадаются в результате испускания **позитрона** (${}^0_1\text{e}$) или **электронного захвата**. Одним из факторов, определяющих устойчивость ядра, является его **нейтронно-протонное отношение**. Большое значение при определении устойчивости ядра имеет равенство в нем общего количества **нуклонов** одному из **магических чисел**, а также наличие четного числа протонов и нейтронов. **Ядерные превращения** можно вызвать бомбардировкой ядер заряженными частицами, ускоренными при помощи ускорителей, или нейтронами в ядерном реакторе.

Каждый **радиоизотоп** характеризуется определенной скоростью распада. Эту скорость принято выражать через **период полураспада**. Поскольку период полураспада нуклидов постоянен, это дает способ установления «возраста» различных объектов. Вследствие легкости обнаружения радиоизотопы можно также использовать в качестве **меченых атомов**, чтобы следить за поведением элементов в их реакциях. Мы обсудили три способа регистрации радиоактивного излучения: при помощи фо-

тографической пленки, **сцинтилляционных счетчиков** и **счетчиков Гейгера**.

Выделение энергии в ядерных реакциях сопровождается измеримой потерей массы, которая соответствует соотношению Эйнштейна $\Delta E = c^2 \Delta m$. Разность между массами ядра и нуклонов, из которых оно состоит, называется **дефектом массы**. По дефекту массы нуклида можно вычислить его **энергию связи**, т.е. энергию, требуемую для разделения ядра на индивидуальные нуклоны. Исследование энергий связи ядер в расчете на один нуклон показало, что выделение энергии может происходить при расщеплении тяжелых ядер (**ядерное деление**) и при слиянии легких ядер (**ядерный синтез**).

Интенсивность радиоактивного излучения образца измеряется в единицах, называемых **кюри**. Один кюри соответствует $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду. Количество энергии, поглощаемое биологическими тканями при их облучении, измеряется в **радах**; один рад соответствует поглощению $1 \cdot 10^{-2}$ Дж энергии на килограмм ткани. Более удобно измерять биологическое поражение при поглощении энергии радиоактивного излучения в **бэрах**. Население высокоразвитых стран облучается не только естественными источниками излучения, но приблизительно в той же мере и источниками, привносимыми цивилизацией. Влияние длительного воздействия на

человеческий организм слабого радиоактивного излучения до конца еще не выяснено, но, согласно наиболее распространенной гипотезе, степень биологического поражения прямо пропорциональна уровню интенсивности излучения (линейная модель).

Уран-235, уран-233 и плутоний-239 при захвате нейтрона подвергаются делению. В результате возникает ядерная цепная реакция. При ее постоянной скорости режим реакции называется **критическим**. Если реакция замедляется, ее режим считается **подкритическим**. В атомной бомбе подкритические массы соединяют для получения **надкритической** массы. В ядерных реакторах проводится управляемая реакция деления, что позволяет получать постоянную мощность. В активной зоне ядерного реактора находятся делящееся топливо, контрольные стержни, замедлитель и охлаждающая жидкость. Атомная электростанция напоминает обычную тепловую электростанцию с той лишь разницей, что вместо камеры сгорания обычного топлива в ней имеется активная зона реактора. В реакторах-размножителях ядерного топлива должно образовываться больше, чем расходоваться на получение энергии. Безопасность работы атомных электростанций вызывает определенные опасения. Кроме того, нерешенными проблемами остаются восстановление отработанных топливных стержней и захоронение высокорadioактивных ядерных отходов.

Для осуществления ядерного синтеза требуются очень высокие температуры, поскольку для преодоления взаимного электростатического отталкивания реагирующие ядра должны обладать достаточно большой кинетической энергией. Пока что управляемый процесс ядерного синтеза не осуществлен.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив эту главу, вы должны уметь:

1. Записывать ядерные символы протона, нейтрона, электрона, альфа-частицы и позитрона.
2. Определять влияние различных типов ядерного распада на протонно-ней-

тронное отношение и предсказывать тип распада для заданного изотопа, основываясь на его положении относительно пояса устойчивости.

3. Составлять полные уравнения ядерных реакций, если заданы все участники реакции, кроме одного.
4. Предсказывать по периоду полураспада радиоактивного вещества, сколько его осталось по истечении заданного промежутка времени.
5. Вычислять период полураспада, возраст объекта или оставшееся количество радионуклида по любым двум из этих трех данных.
6. Объяснять, как можно использовать радионуклиды для установления возраста объектов и в качестве меченых атомов.
7. Объяснять, каким способом можно обнаружить радиоактивность и, в частности, принцип устройства счетчика Гейгера.
8. С помощью уравнения Эйнштейна ($\Delta E = c^2 \Delta m$) вычислять энергетический эффект реакции или изменение массы, которым она сопровождается, если задана одна из этих величин.
9. Вычислять энергии связи ядер, если задана их масса и массы протона и нейтрона.
10. Объяснять, какую роль играют химические свойства изотопа и тип его радиоактивности при определении разрушительного воздействия излучения этого изотопа на биологические системы.
11. Давать определение единиц, используемых для описания уровня радиоактивности (кюри) и измерения воздействия излучения на биологические системы (бэр и рад).
12. Описывать различные источники излучения, воздействующие на гражданское население, и указывать их относительную роль.
13. Объяснять, что представляют собой ядерное деление и ядерный синтез и какие типы ядер выделяют энергию в этих процессах.
14. Описывать устройство атомной электростанции; объяснять роль топливных элементов, контрольных стержней, замедлителя и охлаждающей жидкости.

Важнейшие понятия

К числу важнейших понятий и выражений, впервые введенных в данной главе, относятся следующие:

Альфа-лучи (разд. 20.1) – то же самое, что ядра гелия-4; состоят из двух протонов и двух нейтронов, имеют символ ${}^4_2\text{He}$.

Бета-лучи (разд. 20.2) – быстрые электроны, испускаемые ядрами при радиоактивном распаде; обозначаются ${}^0_{-1}\text{e}$.

Бэр (разд. 20.7) – единица измерения разрушения биологической ткани, вызываемого излучением, т.е. единица измерения так называемой эквивалентной дозы излучения: эквивалентная доза излучения (в бэрах) = ККИ · поглощенная доза излучения (в радах).

Гамма-лучи (разд. 20.2) – электромагнитное излучение большой энергии, испускаемое радиоактивными ядрами.

Дефект массы ядра (разд. 20.6) – разность между массой ядра и суммарной массой всех индивидуальных нуклонов, входящих в его состав.

ККИ (разд. 20.7) – коэффициент качества излучения, характеризующий относительную биологическую эффективность поглощенного излучения; поправочный множитель, связывающий поглощенную дозу излучения (в радах) с эквивалентной дозой излучения (в бэрах), учитывает различие в биологическом воздействии отдельных видов излучения одинаковой энергии.

Критическая масса (разд. 20.8) – количество делящегося вещества, необходимое для поддержания цепной реакции. Меньшую массу называют **подкритической**, а большую – **надкритической**.

Кюри (разд. 20.7) – единица измерения интенсивности радиоактивности: 1 кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ ядерных распадов в секунду.

Период полураспада (разд. 20.3) – время, необходимое для распада половины образца конкретного радиоизотопа.

Позитрон (разд. 20.2) – частица с массой электрона, но с положительным элементарным зарядом; обозначается ${}^0_1\text{e}$.

Рад (разд. 20.7) – единица измерения энергии излучения, поглощаемого облучаемым веществом (например, биологической тканью); 1 рад = $1 \cdot 10^{-2}$ Дж поглощенной энергии на килограмм вещества.

Радиоизотоп (разд. 20.1) – изотоп, обладающий радиоактивностью, т.е. испускающий ядерное излучение и подвергающийся при этом ядерному превращению.

Реактор-размножитель (разд. 20.8) – реактор для проведения процесса ядерного деления, в котором делящегося топлива образуется больше, чем его расходуется на получение выделяющейся энергии.

Цепная реакция (разд. 20.8) – последовательность реакций, в которых одна реакция инициирует последующую.

Электронный захват (разд. 20.2) – тип радиоактивного распада, при котором ядро захватывает орбитальный электрон из самой внутренней электронной оболочки атома.

Энергия связи ядра (разд. 20.6) – энергия, необходимая для разложения ядра на нуклоны; обычно вычисляется по **дефекту массы ядра**.

Ядерное деление (разд. 20.8) – расщепление большого ядра на два ядра среднего размера.

Ядерное превращение (разд. 20.1) – превращение атома одного изотопа в атом другого изотопа того же или иного элемента.

Ядерный синтез (разд. 20.9) – слияние малых ядер с образованием больших ядер.

ЗАДАЧИ

Ядерные реакции

20.1. Дайте краткое описание или определение каждого из следующих понятий: а) нуклон; б) массовое число; в) ядерное превращение; г) альфа-лучи; д) позитрон; е) гамма-лучи.

20.2*. Укажите число протонов и нейтронов

в каждом из следующих ядер: а) кислород-17; б) ${}^{99}_{42}\text{Mo}$; в) цезий-136; г) ${}^{115}_{47}\text{Ag}$.

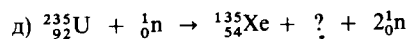
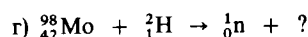
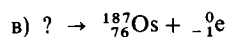
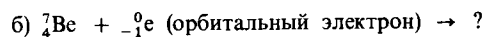
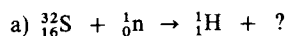
20.3. Укажите число протонов, нейтронов и нуклонов в каждом из следующих ядер: а) цезий-137; б) ${}^{234}_{94}\text{Pu}$; в) кадмий-133; г) ${}^{37}_{17}\text{Cl}$.

20.4*. Составьте полные уравнения следующих ядерных превращений: а) бета-распад

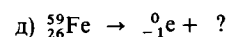
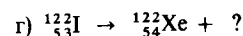
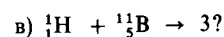
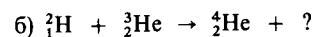
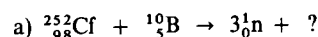
^{181}Hf ; б) распад радия-226 на изотопы радона; в) испускание позитронов свинцом-205; г) захват орбитального электрона ядром вольфрама-179.

20.5. Составьте полные уравнения следующих ядерных превращений; а) бета-распад циркония-93; б) альфа-распад нептуния-233; в) образование франция-218 при распаде нуклида актиния; г) захват орбитального электрона эйнштейнием-246.

20.6*. Завершите и уравняйте приведенные ниже ядерные реакции, указав в каждой из них недостающую частицу:



20.7. Завершите и уравняйте приведенные ниже ядерные реакции, указав в каждой из них недостающую частицу:



20.8*. В эксперименте по ядерному синтезу был получен быстро распадающийся изотоп фермий-250. Распад происходит в несколько стадий и приводит к образованию $^{234}_{92}\text{U}$, который имеет очень большой период полураспада. Напишите различные реакции, приводящие от $^{250}_{100}\text{Fm}$ к $^{234}_{92}\text{U}$.

20.9. Напишите полные уравнения для следующих ядерных реакций: а) $^{238}_{92}\text{U}(\text{n}, \gamma)^{239}_{92}\text{U}$; б) $^{14}_7\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}_6\text{C}$; в) $^{18}_8\text{O}(\text{n}, \beta)^{19}_9\text{F}$; г) $^{59}_{26}\text{Fe}(\alpha, \beta)^{63}_{29}\text{Cu}$.

[20.10]. В природных условиях возможна последовательность радиоактивных распадов, начинающаяся с $^{235}_{92}\text{U}$ и кончающаяся образованием устойчивого изотопа $^{207}_{82}\text{Pb}$. В этих распадах происходит испускание альфа- и бета-лучей. Из скольких индивидуальных распадов каждого типа состоит вся такая последовательность?

Устойчивость ядер

20.11*. Какой из следующих нуклидов ра-

диоактивен: а) $^{17}_8\text{O}$; б) $^{176}_{74}\text{W}$; в) $^{108}_{50}\text{Sn}$; г) $^{92}_{40}\text{Zr}$; д) $^{238}_{94}\text{Pu}$? Поясните ответы.

20.12. Какой нуклид в каждой из перечисленных ниже пар изотопов более распространен в природе: а) $^{19}_9\text{F}$ или $^{18}_9\text{F}$; б) $^{80}_{34}\text{Se}$ или $^{81}_{34}\text{Se}$; в) $^{56}_{26}\text{Fe}$ или $^{57}_{26}\text{Fe}$; г) $^{118}_{50}\text{Sn}$ или $^{119}_{51}\text{Sb}$? Поясните свои ответы.

20.13. Какой из следующих нуклидов вероятнее всего должен испускать позитроны: а) $^{53}_{24}\text{Cr}$; б) $^{51}_{25}\text{Mn}$; в) $^{59}_{26}\text{Fe}$? Поясните свой ответ.

20.14*. Находится ли каждый из перечисленных ниже нуклидов в пределах пояса устойчивости, показанного на рис. 20.1: а) $^{108}_{49}\text{In}$; б) $^{102}_{47}\text{Ag}$; в) $^{17}_7\text{N}$; г) $^{210}_{86}\text{Rn}$? Если нет, укажите процесс ядерного распада, который должен изменять протонно-нейтронное отношение в направлении повышения устойчивости.

20.15. Все перечисленные ниже нуклиды радиоактивны и подвержены бета-распаду или распаду с испусканием позитрона: а) $^{66}_{32}\text{Ge}$; б) $^{105}_{45}\text{Rh}$; в) $^{137}_{53}\text{I}$; г) $^{133}_{58}\text{Ce}$. Укажите, какой тип распада присущ каждому конкретному нуклиду.

20.16. Одним из возможных типов ядерного превращения является захват орбитального электрона. Какой электрон в многоэлектронном атоме вероятнее всего захватывается в таком процессе? Может ли захват орбитального электрона привести к изменению атомного номера нуклида?

20.17*. Для максимально устойчивых нуклидов с массовыми числами от 205 до 220 нейтронно-протонное отношение равно 1,52. На основании этого факта объясните следующие наблюдения: а) бета-распад таллия-210; б) захват орбитального электрона в актинии-204; в) альфа-излучение висмута-197.

20.18. Изотоп сера-35 радиоактивен и испускает бета-лучи. Каких различий следует ожидать в химических свойствах атомов, содержащих ядро сера-35, по сравнению с содержащими нерадиоактивный изотоп сера-32? Поясните свой ответ.

Период полураспада, установление возраста объектов

20.19. Германий-66 распадается с испусканием позитронов; его период полураспада равен 2,5 ч. Напишите уравнение этой ядерной реакции. Сколько ^{66}Ge останется от образца массой 25,0 мг по прошествии 10,0 ч?

20.20. Период полураспада трития (водорода-3) равен 12,3 года. Если в результате аварии на атомной электростанции произошла утечка 48,0 мг трития, какое количество этого нуклида останется по прошествии 12,3 г.? По прошествии 49,2 г.?

20.21*. Получен образец искусственного изотопа кюри-243. Через 1 год радиоактив-

ность этого образца уменьшилась с 3012 до 2921 распада в секунду. Определите период полураспада этого изотопа.

20.22. Период полураспада ^{139}Ba равен 85 мин. Какая масса ^{139}Ba останется от образца, первоначально содержавшего 24,0 мкг этого нуклида, по прошествии 16 ч?

20.23*. Период полураспада ^{239}Pu равен 24 000 г. Какая часть ^{239}Pu , содержащегося в ядерных отходах в настоящее время, сохранится в них к 3000 г.?

20.24. Для того чтобы определить, поглощает ли некоторое водное растение ионы йода из воды, поставлен следующий эксперимент. В сосуд с водой, где находилось растение, в качестве меченых атомов добавляли йод-131 ($t_{1/2} = 8,1$ сут) в форме йодид-иона. Установлено, что исходная активность образца воды объемом 1,00 мкл равна 89 распадам в минуту (мин^{-1}). Через 32 сут уровень активности в образце объемом 1,00 мкл понизился до $5,7 \text{ мин}^{-1}$. Поглощает ли данное растение ионы йода из воды?

20.25. Образец стронция-89 имеет исходную активность 4600 мин^{-1} . Через 30 сут активность этого образца понизилась до 3130 мин^{-1} . Определите период полураспада стронция-89.

20.26*. Период полураспада для процесса $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ равен $4,5 \cdot 10^9$ г. Образец минерала содержит 50,0 мг ^{238}U и 14,0 мг ^{206}Pb . Каков возраст этого минерала?

20.27. Деревянная деталь китайского храма характеризуется активностью ^{14}C , равной $25,8 \text{ мин}^{-1}$, тогда как активность стандарта, имеющего нулевой возраст, равна $31,7 \text{ мин}^{-1}$. Зная, что период полураспада ^{14}C равен $5,7 \cdot 10^3$ г., определите возраст деревянной детали.

20.28. Калий-40 распадается до аргона-40 с периодом полураспада $1,27 \cdot 10^9$ г. Определите возраст камня, для которого массовое отношение ^{40}Ar к ^{40}K равно 3,6.

[20.29]. Искусственный радиоизотоп технеций-99, испускающий бета-лучи, шире всего применяется в ядерной медицине. Для образца ^{99}Tc получены следующие данные:

Число распадов в минуту	Время, ч
180	0
130	2,5
104	5,0
77	7,5
59	10,0
46	12,5
24	17,5

Постройте по этим данным график, подобный приведенному на рис. 20.5, и определите период

полураспада радиоизотопа. (Если вам захочется построить график зависимости логарифма скорости распада от времени, преобразуйте уравнение (20.24), чтобы из него получилось линейное соотношение между $\lg N_t$ и t ; по углу наклона этого графика можно определить $t_{1/2}$.)

[20.30*]. Образец воды массой 26,00 г, содержащий тритий ^3_1H , испускает $1,50 \cdot 10^3$ бета-частиц в секунду. Тритий – слабый излучатель бета-частиц с периодом полураспада 12,26 г. Какая часть водорода в образце воды приходится на тритий? **[Указание.** Воспользуйтесь уравнениями (20.20) и (20.22).]

Соотношение между массой и энергией

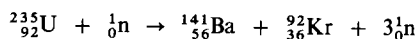
20.31*. Вычислите энергию связи в расчете на один нуклон для следующих ядер: а) $^{12}_6\text{C}$ (атомная масса 12,00000 а.е.м.); б) $^{61}_{28}\text{Ni}$ (атомная масса 60,93106 а.е.м.); в) $^{206}_{82}\text{Pb}$ (атомная масса 205,97447 а.е.м.).

20.32. Вычислите полную энергию связи и энергию связи на один нуклон для каждого из следующих ядер: а) $^{64}_{30}\text{Zn}$ (атомная масса 63,92914 а.е.м.); б) $^{37}_{17}\text{Cl}$ (атомная масса 36,96590 а.е.м.); в) ^4_2He (атомная масса 4,00260 а.е.м.).

20.33*. Какая энергия необходима для расщепления ядра ^6_3Li на изолированные протоны и нейтроны, если масса этого ядра равна 6,01347 а.е.м.? Какая энергия потребуется для этого в расчете на 1 моль ядер ^6Li ?

20.34. Как изменяется масса при превращении 1 кг кристаллического кремния в чистый кварц SiO_2 (тв.)? Для этой реакции $\Delta H = -910,8$ кДж на моль Si.

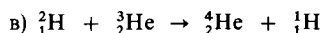
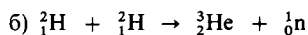
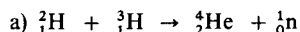
20.35. Земля получает солнечное излучение интенсивностью $1,07 \cdot 10^{16}$ кДж/мин. Каков массовый эквивалент солнечной энергии, падающей на Землю в течение 24-часового периода? Если энергию, выделяемую в реакции



(атомная масса ^{235}U 235,0439 а.е.м., атомная масса ^{141}Ba 140,9140 а.е.м., атомная масса ^{92}Kr 91,9218 а.е.м.), взять в качестве типичной энергии, получаемой в ядерном реакторе, то какая масса урана-235 понадобится для получения 0,10% солнечной энергии, падающей на Землю в течение 1 сут?

20.36*. Исходя из значений атомных масс для ^1_1H (1,00782 а.е.м.), ^2_1H (2,01410 а.е.м.), ^3_1H (3,01605 а.е.м.), ^3_2He (3,01603 а.е.м.), ^4_2He (4,00260 а.е.м.) и массы нейтрона, указанной в тексте, вычислите энергию, которая высвобождается в каждой из приведенных ниже ядерных реакций, в принципе пригодных для осуществления управляемого процесса термоядерного син-

теза:



20.37. Осуществим ли проект построения ядерного реактора, в котором энергия получается в результате деления ядер кальция-48? Поясните свой ответ.

20.38*. Какой из перечисленных ниже изотопов должен характеризоваться наибольшим дефектом массы в расчете на один нуклон: а) ${}^{59}_{27}\text{Co}$; б) ${}^{11}_5\text{B}$; в) ${}^{118}_{50}\text{Sn}$; г) ${}^{243}_{96}\text{Cm}$? Поясните свой ответ.

Действие и применение радионуклидов

20.39. Объясните или определите следующие понятия: а) бэр; б) кюри; в) замедлитель; г) реактор-размножитель; д) критическая масса.

20.40*. Какой из перечисленных ниже радиоактивных нуклидов способен, попадая в окружающую среду, накапливаться в цепи питания: а) ${}^{90}\text{Sr}$; б) ${}^3\text{H}$ в виде H_2 ; в) ${}^{85}\text{Kr}$; г) ${}^{133}\text{Ba}$?

20.41. Сравните опасность для человека радиоактивных источников альфа-, бета- и гамма-лучей.

20.42*. Плутоний-239 испускает альфа-частицы, обладающие энергией приблизительно $5 \cdot 10^8$ кДж/моль. Период полураспада этого изотопа составляет около 24 000 лет. Считается, что плутоний наиболее опасен при вдыхании пыли, в которой он содержится. Почему вдыхание пыли, содержащей плутоний, представляет намного большую опасность, чем просто облучение радиоактивным плутонием из окружающей среды?

20.43. Почему делящееся топливо в ядерном реакторе не может взорваться, как в атомной бомбе, когда реакция достигает критического режима?

20.44. Объясните, как можно использовать радиоактивный изотоп ${}^{59}\text{Fe}$ (излучающий бета-лучи и имеющий период полураспада $t_{1/2} = 46$ сут) для определения эффективности превращения какого-либо соединения железа, входящего в рацион кроликов, в содержащий железо гемоглобин крови.

20.45. Объясните, как методом меченых атомов можно оценить вероятность попадания вносимых в почву азотных удобрений в природные источники воды. Определите с помощью справочников по физике или химии, где имеются сведения о свойствах ядер, подойдет ли для такого исследования в качестве меченых атомов какой-либо нуклид азота.

20.46*. Хлор-36 – удобный радиоизотоп для исследований методом меченых атомов. Он является слабым источником бета-лучей и имеет период полураспада $t_{1/2} = 3 \cdot 10^5$ г. Опишите, как можно использовать этот радиоизотоп для проведения следующих экспериментов: а) определение возможности ионизации атомов хлора в трихлоруксусной кислоте CCl_3COOH с образованием хлорид-ионов в водном растворе; б) установление того факта, что равновесие между растворенным BaCl_2 и твердым BaCl_2 в насыщенном растворе представляет собой динамический процесс; в) определение влияния pH почвы на усвоение содержащихся в ней хлорид-ионов соевыми бобами.

[20.47]. Проводившиеся в Бостоне в 1965 и 1966 г. исследования радиоактивного поражения людей после серии испытаний атомных бомб показали, что в среднем каждый человек имеет плутониевую активность около 2 пикокюри. Сколько ядерных распадов в секунду происходит при таком уровне активности? Если каждая альфа-частица несет с собой $8 \cdot 10^{-13}$ Дж энергии и если принять, что средняя масса человека равна 75 кг, то какую дозу излучения (в радах) получает организм человека в течение года при таком уровне содержания в нем плутония? Вычислите также соответствующую эквивалентную дозу излучения в бэрах.

20.48. Материалы, находящиеся в активной зоне ядерного реактора, подвергаются очень сильным механическим напряжениям, особенно в реакторах-размножителях. С учетом усвоенного вами из данной главы, укажите, какого типа разрушения должны происходить в материалах, находящихся в активной зоне реактора?

20.49. Почему для инициирования управляемой реакции ядерного синтеза требуются сверхвысокие температуры, в то время как для инициирования реакции ядерного деления не существует таких требований?

Дополнительные задачи

20.50. В чем заключается различие между а) электроном и позитроном; б) энергией связи ядра и его дефектом массы; в) кюри и бэр; г) гамма-лучами и бета-лучами.

20.51. На рис. 20.3 показана последовательность распада урана-238 с образованием устойчивого изотопа свинец-206. Составьте полные уравнения реакций для каждой стадии этой последовательности.

20.52. Опасные химические вещества часто уничтожают путем химической обработки. Например, кислоту можно нейтрализовать основанием. Почему нельзя применить химическую обработку для уничтожения продуктов ядерного деления, образующихся в ядерном реакторе?

20.53*. Для некоторого биомедицинского

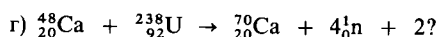
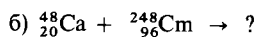
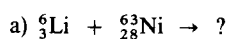
эксперимента в качестве источника бета-лучей в 1968 г. был приобретен образец кобальта-60. Период полураспада ^{60}Co равен 5,25 г. Какая доля первоначальной активности оставалась у этого образца в 1981 г.?

[20.54]. Согласно современным требованиям органов здравоохранения США, максимально допустимая активность стронция-90 в организме взрослого человека не должна превышать 1 микроюри ($1 \cdot 10^{-6}$ Ки). Вычислите, какому количеству атомов стронция это соответствует, пользуясь уравнением

$$\text{скорость} = kN$$

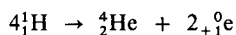
Какой массе стронция-90 соответствует это количество? (Период полураспада стронция-90 $t_{1/2} = 27,6$ г.)

20.55*. За последние 30 лет ученые-ядерщики синтезировали приблизительно 1600 нуклидов, не известных в природе. Еще большее их количество можно было бы открыть, бомбардируя ядра тяжелыми ионами, если бы имелись ускорители ионов до достаточно высокой энергии. Завершите и уравняйте следующие реакции с бомбардировкой ядер тяжелыми ионами:



20.56. Допустим, что наличие стронция-90 в почве вблизи места взрыва атомной бомбы повысило уровень ее радиоактивности до 7000 с^{-1} . Какое время должно пройти, чтобы уровень радиоактивности понизился до 1000 с^{-1} ? (Период полураспада стронция-90 $t_{1/2} = 28,8$ г.)

20.57. Энергия, выделяемая Солнцем, частично образуется в результате протекания реакции



Вычислите изменение энергии в этой реакции (необходимые массы можно найти в условии задачи 20.36 и в тексте). Для осуществления этой реакции необходима температура $10^6 - 10^7$ К. Почему требуются столь высокие температуры?

20.58*. Для цинка известно 13 изотопов, от $^{60}_{30}\text{Zn}$ до $^{72}_{30}\text{Zn}$. Естественные изотопы цинка имеют массовые числа 64, 66, 67, 68 и 70. Какие типы радиоактивного распада наиболее вероятны для самого легкого радиоактивного изотопа цинка? Для самого тяжелого изотопа?

20.59. Солнце излучает в космическое пространство энергию со скоростью $3,9 \cdot 10^{26}$ Дж/с. Вычислите скорость уменьшения массы Солнца.

20.60. Обнаруженный при археологических раскопках древний деревянный объект имеет активность 9,6 распада в минуту на грамм углерода. В отличие от этого углерод в живом дереве дает 18,4 распада в минуту на грамм углерода. На основании этих данных об относительной активности углерода-14 в деревянном объекте вычислите его возраст.

20.61*. Правильно ли предположение, что стронций-90, выпавший в знойной пустыне после ядерных испытаний, должен распадаться быстрее благодаря более высокой средней температуре окружающей среды?

[20.62*]. Последовательность радиоактивных распадов, начинающаяся с $^{237}_{93}\text{Np}$, оканчивается образованием устойчивого изотопа $^{209}_{83}\text{Bi}$. Сколько альфа- и бета-распадов включает эта последовательность радиоактивных распадов?

[20.63]. Период полураспада $^{230}_{90}\text{Th}$ равен $8,0 \cdot 10^4$ г. Поскольку для такого долгоживущего изотопа трудно собрать данные, по которым можно построить график, подобный представленному на рис. 20.5, укажите другой способ определения периода полураспада подобного изотопа.

20.64. Резерфорд осуществил первые ядерные превращения, бомбардируя ядра азота-14 альфа-частицами. Однако в его знаменитых опытах по рассеянию альфа-частиц золотой фольгой (см. разд. 2.6, ч. 1) не происходило ядерной реакции. В чем различие этих двух экспериментов? Что необходимо для осуществления ядерного превращения золота при его бомбардировке альфа-частицами?

20.65*. Определите продукт каждой из следующих ядерных реакций: а) $^{75}_{33}\text{As}(\alpha, n) -$; б) $^7_3\text{Li}(p, n) -$; в) $^{31}_{15}\text{P}(^2_1\text{H}, p) -$.

20.66. Принято считать, что получение энергии при помощи реакции ядерного синтеза должно вызывать меньшее загрязнение окружающей среды, чем при помощи реакции ядерного деления. Однако следует учесть, что конструкционные материалы для внутренних частей термоядерного реактора должны становиться очень сильно радиоактивными и их часто придется заменять. В чем причина этих осложнений?

[20.67]. Допустим, что в вашем распоряжении имеется счетчик, позволяющий регистрировать каждый распад в радиоактивном образце плутония-239 ($t_{1/2} = 24\,000$ г.). Какой активностью должен обладать образец, содержащий 0,500 г плутония-239? [Указание. Воспользуйтесь уравнениями (20.20) и (20.22)].

[20.68*]. При столкновении позитрона с электроном обе частицы аннигилируют с образованием двух фотонов равной энергии. Какова длина волны этих фотонов? Являются ли эти фотоны гамма-квантами?

21

ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Предыдущие главы этой книги были посвящены главным образом ознакомлению с такими законами химии, как правила образования химической связи, законы термодинамики, принцип действия электрохимических элементов и т.п. В ходе объяснения этих законов мы описывали химические и физические свойства многих веществ. Таким путем вы познакомились со многими химическими фактами. Однако пока что вам должно быть еще не просто предсказывать химические и физические свойства веществ, основываясь на химических законах и тех отрывочных данных, которые вы узнали. Допустим, например, что в ваших руках оказался закрытый сосуд с надписью «фтор». Что вы можете сказать о свойствах вещества, находящегося внутри этого сосуда? Газообразное это вещество или мелкокристаллический порошок? Обладает оно высокой реакционной способностью или же его можно спокойно открывать на воздухе? С веществами какого типа оно скорее всего должно реагировать? Вы можете ответить на многие вопросы, основываясь на законах, уже обсуждавшихся в этой книге. Например, можно вспомнить, что, согласно изложенному в гл. 7, ч. 1, фтор существует в виде молекул F_2 ; более того, вы можете заключить, что F_2 является газообразным веществом, поскольку его молекулы неполярны и между ними действуют слабые силы притяжения. Если вспомнить, что фтор наиболее электроотрицательный элемент, то следует заключить, что он представляет собой очень сильный окислитель, а следовательно, обладает очень высокой реакционной способностью. Короче говоря, вы уже можете предсказать многие свойства химических веществ.

Не менее важно то, что вы имеете теоретический фундамент для понимания и запоминания многих химических фактов, о которых вы постепенно узнаете. В данной главе будет рассмотрена химия нескольких неметаллических элементов и их соединений. Изучая эти вещества, вы встретитесь с некоторыми фактами, уже обсуждавшимися ранее. Мы будем также часто обращаться к законам, изложенным в предыдущих главах, чтобы установить и осмыслить закономерности, связывающие физические и химические свойства таких веществ. В ходе изучения данной главы вы будете часто встречаться со ссылками на материал, изложенный в предыдущих главах. Если вы не вполне уверены, что хорошо помните этот материал, неплохо вернуться назад и повторить его. Изучение данной главы должно укрепить и углубить ваше понимание усвоенных ранее законов; одновременно вы узнаете много нового из так называемой описательной химии неметаллических элементов.

21.1. Сравнение металлов и неметаллов

Если вас попросят описать свойства какого-либо элемента, вероятно, вы прежде всего установите его положение в периодической таблице. Мы уже знаем, что все элементы подразделяются на три класса: металлы, полуметаллы (или металлоиды) и не-

ТАБЛИЦА 21.1. Характерные свойства металлических и неметаллических элементов

Металлические элементы	Неметаллические элементы
«Металлический» блеск	Не имеют блеска; различная окраска
Ковкие и пластичные в твердом состоянии	Хрупкие, в кристаллическом состоянии имеют различную твердость
Хорошо проводят тепло и электричество	Плохо проводят тепло и электричество
Оксиды большинства металлов являются ионными кристаллами; при растворении в воде образуют основные растворы	Оксиды большинства неметаллов являются ковалентными соединениями; при растворении в воде образуют кислые растворы
В водных растворах существуют главным образом в виде катионов	В водных растворах существуют главным образом в виде анионов или оксианионов

металлы (см. разд. 2.7, ч. 1). Граница между металлами и неметаллами показана в периодической таблице, помещенной на внутренней стороне обложки книги. В данной главе мы рассмотрим свойства элементов групп 5A, 6A, 7A и 8A. Мы убедимся, что свойства элементов этих групп изменяются от чисто неметаллических до ярко выраженных металлических. В этом лучше разобраться сразу, чем рассматривать свойства, отличающие неметалл от металла.

В табл. 21.1 перечислены некоторые отличительные свойства металлов и неметаллов. Металлы в конденсированном состоянии обладают характерным металлическим блеском. Ярко выраженные металлические элементы обладают хорошей электро- и теплопроводностью, а также ковкостью и пластичностью. В отличие от металлов неметаллические элементы не имеют блестящей поверхности и, как правило, являются плохими проводниками тепла и электричества. Семь неметаллических элементов существуют в виде двухатомных молекул. В это число входят пять газов (водород, азот, кислород, фтор и хлор), одна жидкость (бром) и одно летучее твердое вещество (йод). Остальные неметаллы при нормальных условиях существуют в кристаллической форме и могут быть твердыми, как, например, алмаз, или мягкими, как сера. Такое разнообразие свойств объясняется характером химической связи, присущим каждому элементу, как это изложено в разд. 8.7, ч. 1.

Структура и характер химической связи металлов и неметаллических элементов совершенно отличны друг от друга. Строение металлов будет подробно рассмотрено в гл. 23. Здесь же следует лишь заметить, что в металлах каждый атом окружен большим числом ближайших соседей (обычно 8 или 12), причем атомы образуют плотноупакованную структуру или структуру, близкую к плотноупакованной, например кубическую объемноцентрированную (см. рис. 11.15, ч. 1). В металлах валентные электроны легко перемещаются по всему кристаллу, что и придает металлам характерный блеск, а также высокие тепло- и электропроводность.

Хотя относящиеся к неметаллам благородные газы тоже образуют плотноупакованные кристаллические структуры, характер связи между их атомами совершенно не такой, как в металлах. Низкие температуры плавления элементов, принадлежащих к семейству благородных газов, отражают наличие слабых вандерваальсовых сил взаимодействия между их атомами. У других неметаллов число тесно связанных друг с другом атомов (ближайших соседей) обычно не превышает четырех. Поэтому они образуют менее плотноупакованные структуры, чем металлы. Например, азот, кисло-

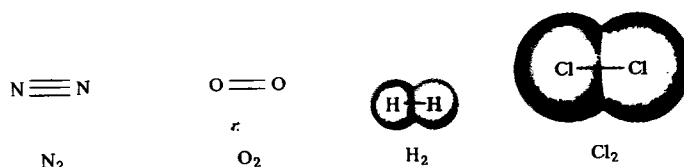
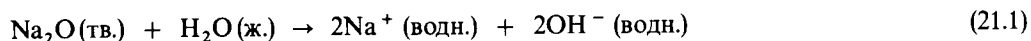


Рис. 21.1. Примеры неметаллических веществ, атомы которых связаны только с одним ближайшим соседом.

род, водород и галогены в нормальных условиях состоят из двухатомных молекул. Следовательно, каждый атом имеет только по одному ближайшему соседу, как это показано на рис. 21.1. Такое расположение сохраняется и при переходе этих элементов в твердое состояние. Например, в твердом хлоре по-прежнему существуют молекулы Cl_2 с расстоянием между атомами 1,99 Å. Расстояние между ближайшими несвязанными атомами хлора составляет 2,79 Å. В алмазе, структура которого уже обсуждалась ранее (см. рис. 8.30, ч. 1), каждый атом углерода имеет четыре ближайших соседа. Во всех неметаллических элементах связи между атомами являются ковалентными, а взаимодействия между молекулами обусловлены вандерваальсовыми силами. Распространенным свойством неметаллов является аллотропия (см. разд. 8.7, ч. 1); например, углерод существует в двух кристаллических формах, в виде алмаза и графита.

На рис. 21.2 цветные квадратики указывают так называемые полуметаллы (металлоиды) — элементы, обладающие частично металлическими и частично неметаллическими свойствами. Элементы, расположенные вдоль границы между металлами и неметаллами, имеют некоторые свойства, характерные для металлов, но не обладают остальными металлическими свойствами. Например, мышьяк внешне напоминает металлы, но, в то время как последние характеризуются ковкостью, он представляет собой хрупкое вещество, плохо проводящее тепло и электричество.

Согласно традиционному определению, металлы — это элементы, оксиды которых являются, как правило, ионными кристаллами, проявляющими в водных растворах основные свойства. Например, оксид натрия в воде образует гидроксид натрия:



В отличие от этого оксиды неметаллических элементов, как правило, ковалентные соединения, при растворении в воде образующие кислые растворы. Например, триоксид

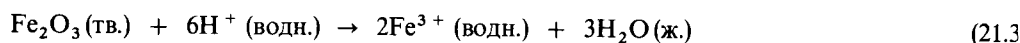
1A																												8A				
H	2A																											He				
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne												
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															

Рис. 21.2. Часть периодической таблицы. Цветные квадратики указывают полуметаллы.

серы при растворении в воде образует серную кислоту:



Оксиды металлов, например Na_2O , называются **основными ангидридами**, или основными оксидами, а оксиды неметаллов, как, например, SO_3 , называются **кислотными ангидридами**, или кислотными оксидами. (Термин «ангидрид» означает «лишенный воды»). Многие оксиды нерастворимы в воде. Тогда их кислотный или основной характер определяется способностью этих оксидов растворяться в кислотах или основаниях. Например, Fe_2O_3 нерастворим в воде и в основных растворах, как, скажем, водный раствор NaOH , однако он растворяется в кислотах, реагируя с ними по уравнению



Поэтому Fe_2O_3 считается основным оксидом.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СВОЙСТВАХ ЭЛЕМЕНТОВ ОДНОГО СЕМЕЙСТВА

Большую часть материала, изложенного в данной главе, намного легче понять и запомнить, если руководствоваться некоторыми закономерностями в физических и химических свойствах элементов, связанных с их положением в периодической таблице. Некоторые из наиболее важных закономерностей этого типа иллюстрируются рис. 21.3. Напомним, что электроотрицательность элементов возрастает при перемещении снизу вверх вдоль любой группы и слева направо в любом периоде. Таким образом, неметаллы характеризуются более высокими электроотрицательностями, чем металлы. При перемещении сверху вниз в каждой группе последовательно усиливаются неметаллические свойства элементов.

Поскольку неметаллические элементы имеют, как правило, более высокую электроотрицательность, чем металлические, соединения, образуемые сильно металлическими элементами с сильно неметаллическими, проявляют типично ионные свойства (как, например, фториды и оксиды металлов). В растворах металлы обычно существуют в виде катионов, а неметаллические элементы в виде анионов или оксианионов.

При изучении данной главы вы ознакомитесь с одной важной периодической закономерностью, на которую мы до сих пор еще не обращали внимания. Первый элемент любой группы, или семейства, часто отличается от последующих элементов той же

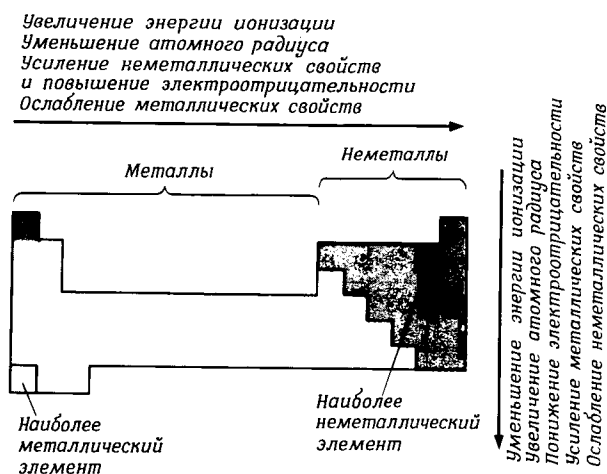


Рис. 21.3. Закономерности изменения важнейших свойств элементов в зависимости от их положения в периодической таблице.

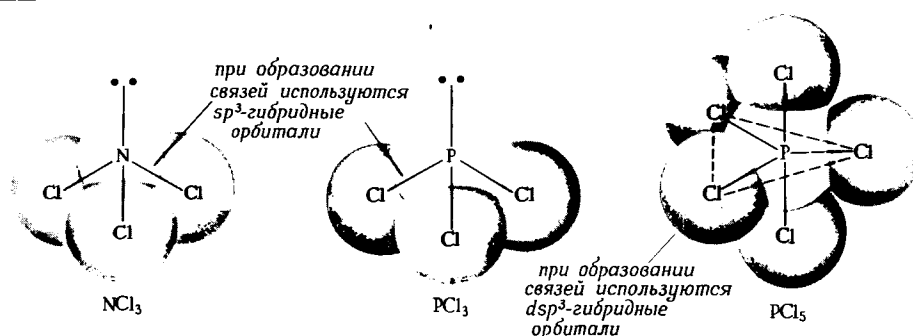


Рис. 21.4. Сравнение NCl_3 , PCl_3 и PCl_5 . Азот не способен образовывать NCl_5 , потому что он не имеет d -орбиталей, доступных для образования связей.

группы. Одна из причин этой закономерности состоит в том, что первый элемент каждой группы имеет заметно меньший атомный радиус и большую электроотрицательность. Поскольку первый элемент каждой группы располагает для образования связей только одной $2s$ - и тремя $2p$ -орбиталями, он может создавать не более четырех связей. Последующие элементы любой группы могут использовать для образования связей, дополнительно к s - и p -орбиталям, еще d -орбитали и, следовательно, способны создавать более четырех связей. В качестве примера рассмотрим хлориды азота и фосфора — двух элементов группы 5A. Азот образует с хлором максимум три связи, как в соединении NCl_3 . Хотя фосфор образует аналогичный трихлорид PCl_3 , он также способен образовывать пять связей с хлором в соединении PCl_5 . Структура этих соединений показана на рис. 21.4.

Другое различие между первым и последующим элементами каждой группы заключается в большей способности первого элемента к образованию π -связей. Это различие в какой-то мере определяется размерами атомов. По мере увеличения размеров атомов боковое перекрывание p -орбиталей, ответственное за образование наиболее прочных π -связей, становится менее эффективным. Это показано на рис. 21.5. Для того чтобы проиллюстрировать этот эффект, рассмотрим два отличия в химических свойствах углерода и кремния, являющихся первыми двумя членами группы 4A. Углерод имеет два кристаллических аллотропа, алмаз и графит. В алмазе атомы углерода связаны друг с другом σ -связями; в нем не образуются π -связи. В графите боковое пере-

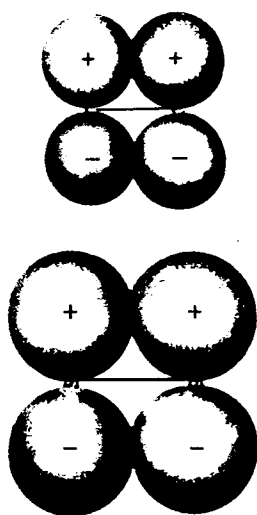


Рис. 21.5. Сравнение образования π -связи в результате бокового перекрывания p -орбиталей между двумя атомами углерода и между двумя атомами кремния. При переходе от углерода к кремнию расстояние между парой ядер возрастает, поскольку атом кремния имеет значительно больший радиус. Перекрывание p -орбиталей двух атомов кремния происходит гораздо менее эффективно из-за большего расстояния между ядрами.

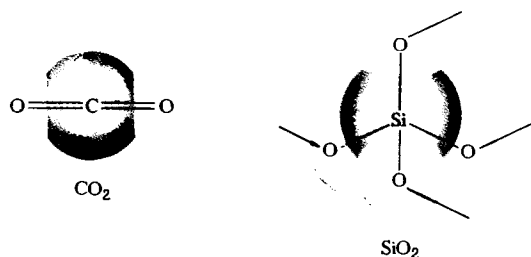


Рис. 21.6. Сравнение структур CO_2 и SiO_2 ; CO_2 имеет двойные связи, тогда как SiO_2 содержит только простые связи.

крывание p -орбиталей приводит к образованию π -связей (см. разд. 8.7, ч. 1). Кремний существует только в алмазоподобной кристаллической форме. Он не встречается в модификации с графитоподобной структурой, что объясняется низкой прочностью π -связей между атомами кремния.

Такие же отличия наблюдаются и между диоксидами этих элементов (рис. 21.6). В молекуле CO_2 углерод образует с кислородом двойные связи, насыщая свои валентные потребности благодаря π -связям. В отличие от диоксида углерода SiO_2 не содержит двойных связей. В этом соединении к каждому атому кремния присоединены четыре атома кислорода, что приводит к образованию протяженной структуры, напоминающей алмаз*.

21.2. Элементы семейства благородных газов

Мы уже неоднократно отмечали, что для элементов группы 8A характерна химическая инертность. До сих пор мы обсуждали главным образом физические свойства этих элементов, как, например, при изучении межмолекулярных сил в разд. 11.5, ч. 1. Согласно теории химической связи Льюиса, высокая инертность благородных газов обусловлена наличием в валентной оболочке их атомов полного октета электронов. Устойчивость такой валентной электронной оболочки проявляется в высоких энергиях ионизации элементов группы 8A (см. разд. 6.5, ч. 1).

Все элементы группы 8A в нормальных условиях представляют собой газы, однако при низких температурах они конденсируются и даже переходят в твердое состояние. Изменения температуры плавления, температуры кипения и энтальпии испарения элементов группы 8A (см. табл. 11.4, ч. 1) отражают изменения в величине сил их межмолекулярного притяжения. Такие силы притяжения, как описано в разд. 11.5, ч. 1, обусловлены несвязывающими дисперсионными взаимодействиями.

Все благородные газы являются компонентами земной атмосферы, кроме радона, который представляет собой радиоизотоп с очень малым временем жизни. Среди благородных газов только аргон обладает относительно высокой распространенностью (см. табл. 10.1, ч. 1). Аргон и более тяжелые благородные газы получают из жидкого воздуха путем его фракционной перегонки. Аргон служит для создания охлаждающей атмосферы в электрических осветительных лампах. Этот газ отводит тепло от нити накаливания, но не реагирует с ней. Его используют также для создания препятствующей окислению защитной атмосферы при сварке и металлургических процессах, протекающих при очень высокой температуре. Неон находит применение в изготовлении светящихся рекламных трубок, в которых свечение газа вызывают пропусканием через него электрического тока.

* Формула SiO_2 согласуется с этой структурой, потому что каждый атом кислорода обобществляется двумя атомами кремния (не показанными на рис. 21.6). При выводе эмпирической формулы этого соединения следует учитывать, что каждый из четырех атомов кислорода, связанных с одним атомом кремния, принадлежит ему только наполовину. Соединения кремния с кислородом будут рассмотрены подробнее в гл. 22.

ТАБЛИЦА 21.2. Свойства соединений ксенона

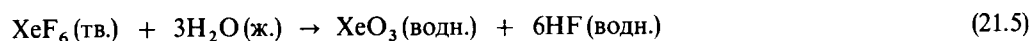
Соединение	Степень окисления Xe	Температура плавления, °C	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$, кДж/моль ^а
XeF ₂	+2	129	–109(г.)
XeF ₄	+4	117	–218(г.)
XeF ₆	+6	49	–298(г.)
XeOF ₄	+6	от –41 до –28	+146(ж.)
XeO ₃	+6	–6	+402(тв.)
XeO ₂ F ₂	+6	31	+145(тв.)
XeO ₄	+8	–в	–

^а При 25°C, для соединения в указанном состоянии.^б Твердое вещество, разлагается при 40°C.^в Твердое вещество, разлагается при –40°C.

Гелий – во многих отношениях наиболее важный из благородных газов. При нормальном давлении он кипит при 4,2 К, что является самой низкой температурой кипения среди всех известных веществ. Жидкий гелий обеспечивает проведение многих экспериментов в условиях сверхнизких температур. Поскольку в атмосфере гелий содержится в очень незначительных количествах и имеет такую низкую температуру кипения, получение этого газа из воздуха потребовало бы слишком больших затрат энергии. Гелий содержится в сравнительно высоких концентрациях во многих газовых месторождениях. Часть гелия отделяют от природного газа для использования в различных целях, но некоторое его количество остается в природном газе. К сожалению, большая часть гелия в конце концов улетучивается в атмосферу.

Поскольку благородные газы чрезвычайно инертны, следует ожидать, что, если они и способны вступать в реакции, то лишь в очень жестких условиях. Далее, следует ожидать, что способность к химическим превращениям в первую очередь должны проявлять наиболее тяжелые благородные газы, поскольку они обладают более низкими энергиями ионизации, как это видно из рис. 6.6, ч. 1. Более низкая энергия ионизации предполагает возможность потери атомом электрона при образовании ионной связи. Кроме того, поскольку элементы группы 8А уже содержат в своей валентной оболочке восемь электронов (за исключением гелия, в атоме которого всего два электрона), образование ими ковалентных связей возможно лишь с участием орбиталей из надвалентной оболочки. Но, как известно (из разд. 7.7, ч. 1), этой способностью обладают главным образом атомы более тяжелых элементов.

Первое соединение благородного газа было получено Нейлом Бартлеттом в 1962 г. Его работа вызвала сенсацию, поскольку она означала крушение одного из парадигмов – веры в то, что элементы семейства благородных газов совершенно инертны в химическом отношении. Вначале Бартлетту удалось получить соединение ксенона с фтором – наиболее реакционноспособным химическим элементом. Затем было получено еще несколько соединений ксенона с фтором и кислородом. Свойства этих веществ перечислены в табл. 21.2. Три простых фторида, XeF₂, XeF₄ и XeF₆, образуются при непосредственном взаимодействии между составляющими их элементами. Изменяя количества реагентов и условия реакции, можно получать то или иное из этих трех соединений. Кислородсодержащие соединения ксенона получают при взаимодействии фторидов с водой:



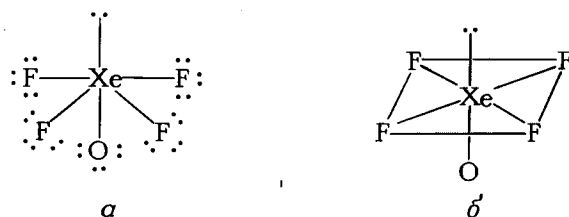


Рис. 21.7. Льюисова (валентная) структура и геометрическое строение XeOF_4 .

УПРАЖНЕНИЕ 21.1

Опишите электронное и геометрическое строение XeOF_4 .

Решение. Прежде всего запишем льюисову (валентную) структуру молекулы. Полное число валентных электронов в ней равно 42: 8 от атома ксенона, по 7 от каждого из четырех атомов фтора и 6 от атома кислорода. Валентная структура молекулы XeOF_4 показана на рис. 21.7, а. Мы видим, что в валентной оболочке Xe содержится 12 электронов. Следовательно, можно предположить, что шесть электронных пар образуют октаэдрическую конфигурацию. Одна из них осуществляет связь с атомом кислорода,

а четыре — связи с атомами фтора; в шестом положении находится неподеленная электронная пара. Поскольку кислород имеет меньшую электроотрицательность, чем фтор, электронная пара, обобществляемая при образовании связи Xe—O, должна занимать несколько больший объем, чем электронные пары, принадлежащие связям Xe—F. Поэтому следует ожидать, что связь Xe—O находится в *транс*-положении относительно неподеленной пары (против нее), занимающей из всех электронных пар наибольший объем. Предполагаемая структура XeOF_4 показана на рис. 21.7, б.

Поскольку энтальпии образования простых фторидов ксенона отрицательны, эти соединения должны быть вполне устойчивыми, что и наблюдается в действительности. Однако они являются сильными фторирующими агентами, и потому их надо хранить в сосудах, материал которых не реагирует с ними с образованием фторидов. Отметим, что энтальпии образования оксифторидов и оксидов ксенона положительны; эти соединения довольно неустойчивы.

Как и следовало ожидать, другие элементы семейства благородных газов не столь легко образуют соединения, как ксенон. Надежно установлено лишь существование бинарного соединения криптона KrF_2 , которое разлагается на исходные элементы при -10°C .

21.3. Элементы семейства галогенов

К элементам группы 7A, называемым галогенами, относятся фтор, хлор, бром, йод и астат. Эти элементы сыграли важную роль в развитии химии как науки. Хлор был впервые выделен шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле в 1774 г., но лишь в 1810 г. английский химик Гемфри Дэви установил, что хлор является элементом. Затем в 1811 г. последовало открытие йода, а бром был открыт в 1825 г. Соединения фтора были известны уже давно, но только в 1886 г. французский химик Анри Муассан сумел выделить этот чрезвычайно реакционноспособный элемент в свободном виде.

Все галогены обладают валентной электронной конфигурацией ns^2np^5 , где n принимает значения от 2 до 6. Если атом галогена обобществляет все семь своих валентных электронов с более электроотрицательным атомом, ему приписывают степень окисле-

ТАБЛИЦА 21.3. Распространенность галогенов в природе

Элемент	Распространенность в природе
Фтор	Плакированный шпат CaF_2 ; фторапатит $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$; криолит, Na_3AlF_6 Биологические системы: зубы, кости
Хлор	Морская вода (0,55 М, главным образом в виде NaCl); соляные отложения, соленые озера (например, Мертвое море, Большое Соленое Озеро); отложения NaCl Биологические системы: желудочный сок [в виде HCl (водн.)], клеточная жидкость
Бром	Морская вода ($8,3 \cdot 10^{-4}$ М); грунтовые воды; подземные соленые воды; соляные отложения; соленые озера Биологические системы: примеси бромидов в местах обнаружения хлоридов
Иод	Морская вода ($4 \cdot 10^{-7}$ М); морские водоросли; NaIO_3 в виде примесей в залежах нитратов; сопутствующие нефти подземные воды Биологические системы: щитовидная железа человека

ния + 7. Атомы галогенов способны также приобретать валентную конфигурацию благородных газов, присоединяя один электрон, и в этом случае им приписывают степень окисления – 1. Таким образом, следует ожидать, что галогены могут встречаться в состояниях окисления от + 7 до – 1. Действительно, для всех галогенов, за исключением фтора, состояния окисления лежат в пределах указанного диапазона, а фтор, наиболее электроотрицательный из всех элементов, наблюдается только в состояниях окисления 0 и – 1.

В табл. 21.3 приведены сведения о распространенности галогенов в природе. Фтор и хлор довольно широко, но совсем по-разному распределены в природе. Последнее обстоятельство объясняется хорошей растворимостью большинства солей хлора в отличие от некоторых солей фтора. Бром сравнительно менее распространен, чем хлор и фтор, а иод встречается в природе гораздо реже.

Хлор, бром и иод содержатся в виде галогенидов в морской воде, а также в соляных отложениях. Концентрация иода в подобных источниках очень мала. Однако иод накапливается в некоторых водорослях; эти водоросли собирают, сушат, сжигают и из золы извлекают иод. В промышленных масштабах иод получают также из водного раствора, выходящего вместе с нефтью из нефтяных скважин, например в Калифорнии. Фтор входит в состав таких минералов, как флюорит, криолит и фторапатит. Только первый из этих минералов является промышленным источником фтора для химической индустрии. Все изотопы астата радиоактивны. Наибольшей продолжительностью жизни из них обладает аstat-210; этот изотоп, имеющий период полураспада 8,3 ч, распадается главным образом в результате электронного захвата. Астат был впервые получен в результате бомбардировки висмута-209 альфа-частицами высокой энергии; реакция осуществляется по уравнению



Поскольку для синтеза астата необходим циклотрон, очень высокая стоимость получения этого элемента ограничивает его применение и исследование.

По промышленному применению хлор намного превосходит все остальные галогены. Только в США ежегодно производится 10 млрд. кг хлора и 2,5 млрд. кг хлороводорода. Приблизительно половина этого количества неорганического хлора используется для получения винилхлорида $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, который применяется в производстве поливинилхлорида (ПВХ) – широко распространенного пластика; остальная часть расходуется на получение органического растворителя дихлорэтана $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ и других хлорсодержащих органических соединений. В США ежегодно получают 200 млн. кг брома, а также 4 млн. кг иода (наиболее дорогостоящего галогена).

ТАБЛИЦА 21.4. Некоторые свойства галогенов

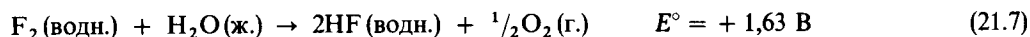
Свойство	F	Cl	Br	I
Атомный радиус, Å	0,72	1,00	1,15	1,40
Ионный радиус X^- , Å	1,33	1,81	1,96	2,17
Первая энергия ионизации, кДж/моль	$1,68 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^3$
Сродство к электрону, кДж/моль	– 332	– 349	– 325	– 295
Электроотрицательность	4,0	3,2	3,0	2,7
Энергия связи $X-X$, кДж/моль	155	242	193	151
Восстановительный потенциал: $1/2 X_2(\text{водн.}) + e^- \rightarrow X^-(\text{водн.})$	2,87	1,36	1,07	0,54

Прежде чем приступить к обсуждению химических свойств галогенов, полезно кратко напомнить их важнейшие физические свойства, собранные в табл. 21.4, где латинской буквой X обозначен любой из галогенов. Отметим, что все приведенные в таблице данные, кроме двух последних строк, относятся к галогенам в атомарном состоянии. Данные в двух последних строках таблицы относятся к двухатомным молекулам X_2 с простой связью между атомами. Напомним, что, согласно изложенному в разд. 8.7, ч. 1, двухатомные молекулы являются устойчивой формой существования галогенов в виде свободных элементов.

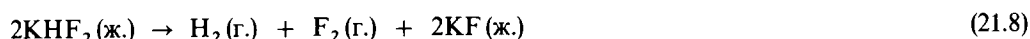
Большая часть перечисленных в табл. 21.4 свойств закономерно изменяется в зависимости от атомного номера элемента. В пределах каждого периода соответствующий галоген имеет почти самую высокую энергию ионизации, уступая только следующему за ним благородному газу. Точно так же каждый галоген в пределах своего периода имеет самую большую электроотрицательность. В группе галогенов атомные и ионные радиусы увеличиваются с возрастанием атомного номера. Соответственно энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются в направлении от легких к тяжелым галогенам. При обычных условиях галогены существуют, как уже сказано выше, в виде двухатомных молекул. При комнатной температуре и давлении 1 атм I_2 представляет собой твердое вещество, Br_2 – жидкость, а Cl_2 и F_2 – газы. Высокая реакционная способность F_2 очень затрудняет обращение с ним. Хранить F_2 можно в металлических сосудах, например медных или никелевых, так как на их поверхности образуется защитное покрытие из фторида соответствующего металла. Обращение с хлором тоже требует особой осторожности. Поскольку хлор путем сжатия при комнатной температуре можно превратить в жидкость, обычно его хранят и транспортируют в жидкой форме в стальных емкостях. Хлор и более тяжелые галогены обладают большой реакционной способностью, хотя и не такой высокой, как фтор. Они непосредственно соединяются с большинством элементов, за исключением благородных газов.

Сравнительно низкая энергия связи в молекуле F_2 в какой-то мере позволяет объяснить чрезвычайно высокую реакционную способность элементного фтора. Отметим, что, согласно данным табл. 21.4, потенциал восстановления всех галогенов в водной среде положителен и имеет особенно высокое значение для F_2 . Газообразный

фтор легко окисляет воду, реагируя с ней по уравнению

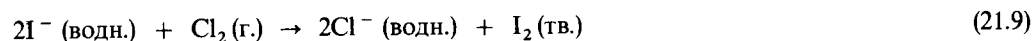


Элементный фтор нельзя получать электролитическим окислением в воде, потому что вода окисляется легче, чем F^- , образуя $\text{O}_2(\text{г.})$. На практике этот элемент получают электролитическим окислением безводного HF. Поскольку сам HF плохой проводник электрического тока, для электролиза используется раствор соли KF в безводном HF. KF образует с HF новую соль, K^+HF_2^- , которая играет роль переносчика тока в жидкости. (Ион HF_2^- устойчив благодаря очень сильной водородной связи между двумя фторид-ионами; этот вопрос описан в разд. 11.5, ч. 1.) Полная реакция электролитического получения фтора описывается уравнением



Хлор тоже получают главным образом путем электролиза расплава хлорида натрия либо водного раствора хлорида натрия, как это описано в разд. 19.6.

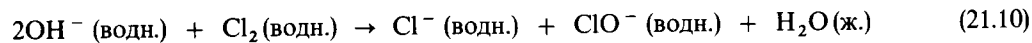
Реакция, обратная процессу восстановления, указанному в последней строке табл. 21.4, представляет собой окисление галогенид-иона в свободный галоген. Поскольку отрицательный потенциал этой реакции в случае брома и иода не слишком велик, окисление бромид- или иодид-ионов химическими методами не представляет особого труда. Например, в промышленности бром получают путем окисления водного раствора бромид-иона газообразным хлором, как описано в разд. 17.2. Аналогично иод получают путем хлорирования водного раствора, выходящего вместе с нефтью из нефтяных скважин:



ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Фтор играет очень важную роль в промышленности. Он используется, например, для получения фторуглеродов, очень устойчивых соединений углерода и фтора. В качестве примера приведем CF_2Cl_2 , известный под названием «фреон-12», который служит в качестве хладагента в холодильных установках, а также в качестве пропеллента (распылителя) в аэрозольных баллончиках. Как было отмечено в разд. 10.4, ч. 1, в настоящее время уделяется большое внимание изучению влияния этих веществ на содержание озона в верхних слоях атмосферы. Фторуглероды применяются также в качестве смазочных материалов и для изготовления пластических масс. Тефлон (рис. 21.8) представляет собой полимерный фторуглерод, отличающийся высокой термостойкостью и химической инертностью.

Хлор используется прежде всего как отбеливатель в бумажной и текстильной промышленности. При растворении Cl_2 в холодном разбавленном основании он образует ионы Cl^- и гипохлорит-ион ClO^- :



Гипохлорит натрия NaClO является активным компонентом отбеливателя «хлорокс». Твердый отбеливающий порошок, состоящий из $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$, получают в результате ре-

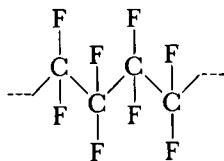
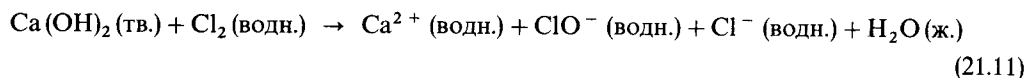


Рис. 21.8. Структура фторуглеродного полимера тефлона.

акции между Cl_2 и суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



При последующем испарении раствора получают кристаллический $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$. Хлор используют также в процессе подготовки питьевой воды для окисления бактерий, которое приводит к их уничтожению. Недавние исследования показали, что обработка хлором сточных вод и питьевой воды приводит к образованию небольших количеств (порядка миллиардных долей) хлоруглеродных соединений. Вместе с тем установлено, что такие соединения канцерогенны (вызывают раковые заболевания) и токсичны для рыб и других форм жизни в биосфере. Насколько они опасны в небольших количествах, обычно присутствующих в обработанной хлором воде, пока что еще не известно. Вместо Cl_2 воду можно обрабатывать озоном O_3 , но последний стоит гораздо дороже. Хлор находит применение также в производстве пластических масс и некоторых инсектицидов, как, например, ДДТ.

Бром используют при получении бромида серебра для изготовления фоточувствительных материалов (фотопленки). Кроме того, он применяется для получения дибромэтана $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — присадки к бензину, в который добавлен антидетонатор тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Дибромэтан предотвращает отложение свинца на поверхности двигателя, так как в его присутствии образуется летучее соединение PbBr_2 , удаляющееся вместе с выхлопными газами. Бромсодержащими соединениями пропитывают также ткани для придания им негорючести.

Иод не имеет такого широкого применения, как остальные галогены. Одним из известных применений иода в виде KI является добавление последнего в поваренную соль для ее йодирования. Поваренная соль содержит приблизительно 0,02 вес.% иодида калия. Йодированная соль поставляется в организм то небольшое количество иода, в котором он нуждается; наличие иода в организме очень важно для образования гормона тироксина, выделяемого щитовидной железой. При недостатке иода в организме щитовидная железа увеличивается и развивается базедовая болезнь (зоб). Иод в виде раствора I_2 в спирте применяется также как антисептическое средство.

ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ

Все галогены образуют устойчивые двухатомные молекулы с водородом. Это очень важные соединения, в частности потому, что водные растворы галогеноводородов, кроме HF , представляют собой сильные кислоты. Ряд важных свойств галогеноводородов перечислен в табл. 21.5.

Необходимо отметить, что температуры плавления и кипения HF аномально высоки по сравнению с другими галогеноводородами. Причина этого необычного поведения заключается в наличии сильной водородной связи между молекулами HF в жидком состоянии, что уже обсуждалось в разд. 11.5, ч. 1. Поскольку молекула HF имеет небольшой размер и способна образовывать сильные водородные связи, HF очень хорошо смешивается с водой. Но и другие галогеноводороды, хотя и не способны к образованию прочных водородных связей, тоже хорошо растворимы в воде. Как отмечалось в разд. 15.1, высокая растворимость в воде объясняется реакцией галогеноводородов с водой, приводящей к образованию галогенид-анионов и сольватированного протона H^+ (водн.).

Следует отметить, что при возрастании длины связи $\text{X}-\text{H}$ происходит уменьшение энергии диссоциации этой связи. Такая закономерность объясняется снижением полярности связи $\text{H}-\text{X}$ из-за уменьшения разности электроотрицательностей элементов H и X (см. разд. 7.9, ч. 1), а также уменьшением перекрывания $1s$ -орбитали атома

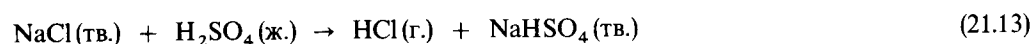
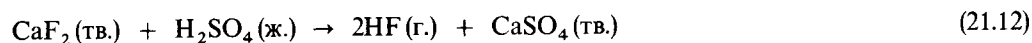
ТАБЛИЦА 21.5. Свойства галогеноводородов

Свойство	HF	HCl	HBr	HI
Молекулярная масса	20,01	36,46	80,92	127,91
Температура плавления, °C	–83	–114	–87	–51
Температура кипения, °C	19,9	–85	–67	–35
Энергия диссоциации связи, кДж/моль	565	431	364	297
Расстояние X–H, Å	0,92	1,27	1,41	1,61
Растворимость в H ₂ O при 10°C, г/100 г H ₂ O	∞	78	210	234

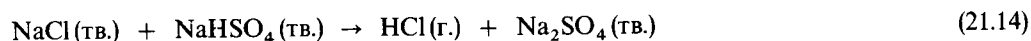
водорода с валентной *p*-орбиталью атома галогена при переходе к атомам галогенов большего размера.

Галогеноводороды могут образовываться в результате реакции непосредственно между соответствующими элементами. Такие реакции иногда идут со взрывом, как в случае взаимодействия H₂ с F₂ или при инициировании смеси H₂ и Cl₂ искрой или фотоном достаточной энергии. Однако реакции Br₂ или I₂ с водородом протекают не столь бурно, и реакционную смесь приходится даже нагревать, чтобы она достигла равновесия.

К наиболее важному способу получения галогеноводородов относится реакция какой-либо галогенидной соли с сильной нелетучей кислотой. Фтороводород и хлороводород получают именно таким способом – путем реакции между наиболее дешевой легко доступной солью и концентрированной серной кислотой:

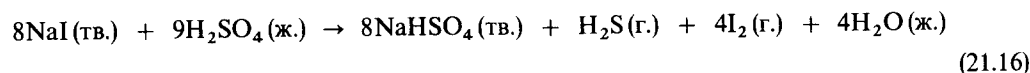
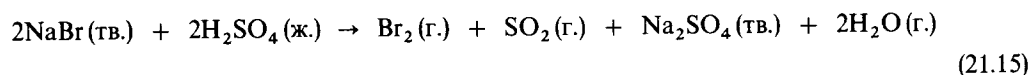


Поскольку галогеноводород – единственный газообразный компонент реакционной смеси, он легко удаляется из системы. Полученный галогеноводород обычно пропускают через воду, которая поглощает его, превращаясь в соответствующую кислоту; в таком виде и получают готовый продукт. Реакции (21.12) и (21.13) идут при нагревании реакционных смесей. Образующийся при получении HCl продукт NaHSO₄ можно использовать повторно как реагент для проведения второй стадии реакции с добавлением NaCl и более сильным нагреванием реакционной смеси:



Эта реакция свидетельствует о наличии кислотных свойств у гидросульфат-иона HSO₄[–].

Ни бромоводород, ни иодоводород нельзя получить по аналогичным реакциям их солей с H₂SO₄, так как HBr и HI подвергаются окислению в присутствии H₂SO₄ при повышенных температурах, необходимых для инициирования реакции. Протекающие при этом реакции описываются уравнениями

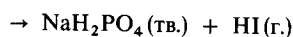
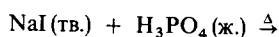
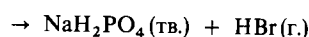
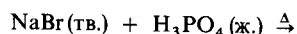


Отметим, что в реакции с бромидом часть H_2SO_4 восстанавливается до SO_2 , где сера находится в состоянии окисления +4. В реакции с иодидом сера всегда восстанавливается до H_2S , где она находится в состоянии окисления -2. Различие в характере продуктов свидетельствует о том, что иод окисляется легче брома. Трудности, связанные с использованием H_2SO_4 , можно обойти с помощью какой-либо нелетучей кислоты, являющейся более слабым окислителем, чем H_2SO_4 ; этим условиям хорошо удовлетворяет концентрированная фосфорная кислота.

УПРАЖНЕНИЕ 21.2

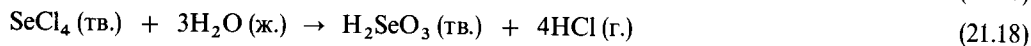
Составьте полные уравнения образования HBr и HI по реакции между соответствующими солями натрия и фосфорной кислотой.

вид

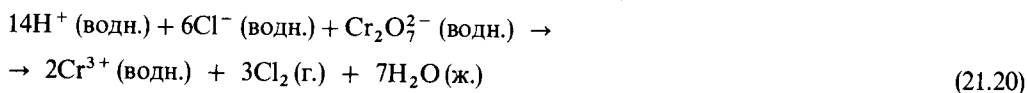


Решение. Формула фосфорной кислоты H_3PO_4 . Допустим, что в реакции принимает участие только один из ее атомов водорода. (Реальное количество реагирующих атомов водорода зависит от условий проведения реакции.) В этом случае полные уравнения реакций имеют

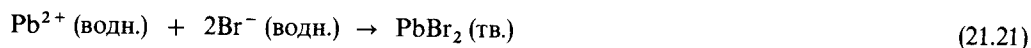
Галогеноводороды получают также гидролизом галогенидов некоторых металлов и неметаллов, как показано в следующих примерах:



Поскольку водные растворы всех галогеноводородов, кроме HF , являются сильными кислотами, при реакциях в воде они проявляют все характерные свойства сильных кислот. Например, они реагируют с любым активным металлом, образуя газообразный водород, или вступают в реакции нейтрализации с основаниями. В таких реакциях галогенид-ион играет всего лишь роль иона-наблюдателя, не принимая непосредственного участия в реакции. В отличие от этого в окислительно-восстановительных реакциях происходит окисление галогенид-иона:



Галогенид-ион принимает также активное участие в реакциях осаждения, где образуется нерастворимый галогенид металла:



В этой реакции сольватированный протон играет роль иона-наблюдателя.

Фтористоводородная (плавиковая) кислота в отличие от всех остальных галогеноводородных кислот легко реагирует с кремнеземом SiO_2 , а также с различными силикатами, образуя при этом гексафторкремневую кислоту, например:

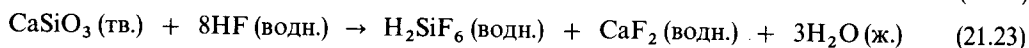
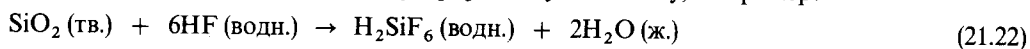


ТАБЛИЦА 21.6. Свойства интергалогенных соединений XX'

Соединение	ClF	BrF	BrCl	IF	ICl	IBr
Молекулярная масса	54,6	98,9	115,4	145,9	162,4	206,8
Температура плавления, °C	-155	-33	-54	-	27	42
Температура кипения, °C	-90	20	5	-	98	116
Длина связи, Å	1,63	1,76	2,16	1,91	2,32	-
Дипольный момент, Д	0,9	1,3	0,6	-	0,5	-
Энергия диссоциации связи, кДж/моль	253	237	218	278	208	175

Фтористоводородную кислоту надо хранить в парафиновых или пластмассовых сосудах, поскольку она реагирует с обычным стеклом, которое состоит главным образом из силикатных структур (см. разд. 22.3).

ИНТЕРГАЛОГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Поскольку галогены в наиболее устойчивом состоянии при обычных температурах и давлениях образуют двухатомные молекулы, неудивительно, что существуют двухатомные молекулы, состоящие из атомов двух разных галогенов. Эти соединения являются простейшими примерами **интергалогенных соединений**, т.е. соединений, образованных двумя различными галогенами. В табл. 21.6 перечислены некоторые свойства бинарных интергалогенных соединений. Эта таблица неполная, поскольку не все интергалогенные соединения устойчивы; они разлагаются на двухатомные галогены в элементной форме или на более сложные интергалогенные соединения.

Высшие интергалогенные соединения имеют формулы XX'_3 , XX'_5 или XX'_7 , где X – хлор, бром или иод, а X' – фтор (единственным исключением является ICl_3 , в котором X' – хлор). Из проведенного в разд. 7.7, ч. 1, обсуждения химической связи и структуры следует, что соединения такого типа образуются с участием надвалентных орбиталей центрального атома. Пользуясь теорией отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП), изложенной в разд. 8.1, ч. 1, можно предсказать геометрическое строение таких соединений. Характер химической связи между центральным и периферическими атомами в интергалогенных соединениях можно описать и в рамках представлений о гибридных орбиталях (см. разд. 8.2, ч. 1).

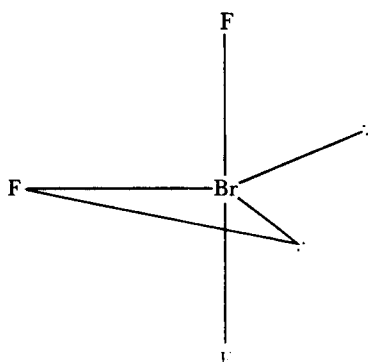
УПРАЖНЕНИЕ 21.3

Опишите распределение валентных электронов и геометрическое строение молекулы BrF_3 . Какие гибридные орбитали используются центральным атомом для образования связей с периферическими атомами этой молекулы?

Решение. Атом брома имеет семь валентных электронов. При образовании простых связей между атомом брома и тремя атомами фтора последние поставляют в валентную оболочку молекулы еще три электрона. Согласно теории

ОВЭП, десять электронов вокруг центрального атома образуют пять электронных пар, ориентированных по направлению к вершинам тригональной бипирамиды. Три из этих пяти электронных пар используются для образования связей с атомами фтора, а две остальные образуют несвязывающие (неподеленные) электронные пары. Неподеленные электронные пары занимают больший объем в пространстве вокруг центрального атома и поэтому должны располагаться в экваториальной плоскости три-

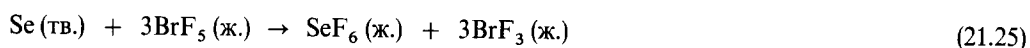
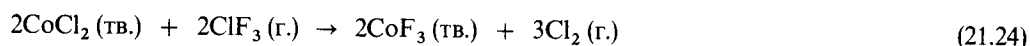
гональной бипирамиды:



Поскольку неподеленные пары отталкивают связывающие электронные пары несколько назад, молекула должна иметь изогнутую Т-образную форму. При описании химической связи на основе представлений о гибридизации орбиталей необходимо предположить, что в образовании пяти орбиталей, на которых расположены пять валентных электронных пар, помимо $4s$ - и трех $4p$ -орбиталей должна принимать участие еще одна из вакантных $4d$ -орбиталей атома брома. Таким образом, sp^3d -гибридизация обеспечивает наличие пяти орбиталей, направленных к вершинам тригональной бипирамиды.

Отметим, что центральный атом в высших интергалогенных соединениях предоставляет для образования связей вакантные d -орбитали, что позволяет ему расширить свою валентную оболочку за пределы октета. Кроме того, центральный атом во всех таких соединениях значительно больше по размерам окружающих его атомов. Небольшой размер атома фтора и его способность к образованию очень прочных связей позволяют ему идеально играть роль атома X' . Лишь в том случае, когда размер центрального атома особенно большой, как, например у иода, роль атома X' может играть хлор, образуя ICl_3 . Важное значение относительных размеров атомов в интергалогенах следует и из того факта, что иод способен образовывать такое соединение, как IF_7 , тогда как бром может связать вокруг себя не более пяти атомов фтора в BrF_5 . Хлор лишь с большим трудом образует с фтором молекулу ClF_5 .

Интергалогены обладают высокой реакционной способностью. Они очень легко взаимодействуют со стеклом, и поэтому их надо хранить в специальных металлических сосудах. Сильная фторирующая способность интергалогенных соединений проявляется в следующих примерах:



С интергалогенами в близком родстве находятся полигалогенид-ионы. Многие из этих ионов образуют устойчивые соли с ионами щелочных металлов, например KI_3 , $CsIBr_2$, $KICl_4$ и $KBrF_4$. Некоторые из полигалогенид-ионов, особенно I_3^- , также устойчивы в водных растворах.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ И ОКСИАНИОНЫ ГАЛОГЕНОВ

Ранее мы уже упоминали о кислородсодержащих кислотах галогенов, когда обсуждали номенклатуру, структуру и характер химической связи в соединениях этого типа, а также вопрос о силе кислородсодержащих кислот. В табл. 21.7 приведены формулы известных кислородсодержащих кислот галогенов, указаны принципы их номенклатуры и состояние окисления галогена в кислоте каждого типа *. Кислородсо-

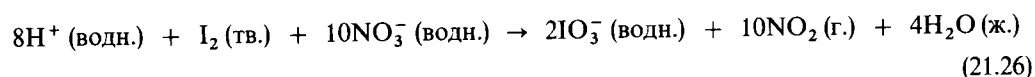
* Фтор образует кислородсодержащую кислоту HFO . Поскольку электроотрицательность F выше, чем кислорода, приходится считать, что фтор в этом соединении имеет степень окисления -1 , а кислород имеет степень окисления 0 .

ТАБЛИЦА 21.7. Кислородсодержащие кислоты галогенов

Степень окисления галогена	Формула кислоты			Название
	Cl	Br	I	
+1	HClO	HBrO	HIO	Галогенноватистая кислота
+3	HClO ₂	—	—	Галогенистая кислота
+5	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃	Галогенноватая кислота
+7	HClO ₄	HBrO ₄	H ₅ IO ₆	Галогенная кислота

держащие кислоты довольно неустойчивы и при попытке их выделения обычно разлагаются (иногда со взрывом). Все кислородсодержащие кислоты – сильные окислители. Оксианионы, образуемые при отщеплении протона от оксикислоты (см. разд. 15.9), как правило, более устойчивы, чем сами кислородсодержащие кислоты. (Номенклатура оксианионов обсуждается в разд. 2.9, ч. 1). Гипохлориты находят применение в качестве отбеливателей и дезинфицирующих средств благодаря сильной окислительной способности гипохлорит-иона. Хлорит натрия, который может быть выделен в виде тригидрата $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, используется в качестве отбеливающего средства. Хлориты образуют потенциально взрывчатые смеси с органическими веществами. Хлораты также обладают большой реакционной способностью. Например, смесь хлората калия и серы взрывает от удара. Хлорат калия используется для изготовления спичек и пиротехнических смесей. Хлорная кислота и ее соли являются наиболее устойчивыми среди кислородсодержащих кислот и оксианионов всех галогенов. Разбавленные растворы хлорной кислоты довольно безопасны, а большинство перхлоратных солей неустойчивы лишь при нагревании в смеси с органическими веществами.

Иодноватую кислоту HIO_3 можно выделить в виде бесцветных кристаллов после окисления иода каким-либо окислителем вроде азотной кислоты, хлора или хлорноватой кислоты. Приведем пример такой реакции:



При дальнейшем окислении иодноватой кислоты образуется иодная кислота. Можно предполагать, что по аналогии с хлорной кислотой эта кислота имеет формулу HIO_4 , однако выделить ее не удается. Вместо этого получают соединение формулы H_5IO_6 , называемое парапериодной кислотой. Заметим, что это соединение можно было бы описать формулой $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Благодаря большому объему атома иода вокруг него остается достаточно места для присоединения двух дополнительных атомов с образованием молекулы, в которой атом иода окружен шестью атомами кислорода, как показано на рис. 21.9. Протоны в этой молекуле распределены таким образом, что пять из шести атомов кислорода несут на себе по одному протону. Первые две константы диссоциации кислоты H_5IO_6 равны: $K_{a1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$ и $K_{a2} = 5,3 \cdot 10^{-9}$.

Кислотность кислородсодержащих кислот галогенов возрастает с повышением степени окисления центрального атома; причина этой закономерности обсуждается в разд. 15.9. Устойчивость кислородсодержащих кислот и соответствующих оксианионов повышается с возрастанием степени окисления центрального атома галогена. Поскольку галогены являются элементами с высокой электроотрицательностью, следует

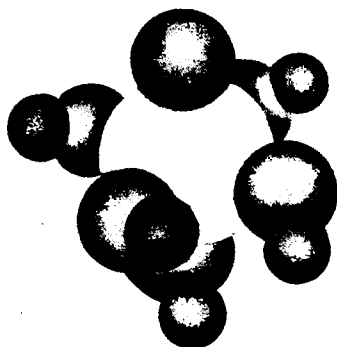
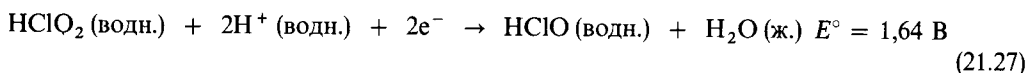


Рис. 21.9. Парапериодная кислота.

ожидать, что соединения, в которых степень окисления галогена повышается, имеют меньшую устойчивость. Природа этой неожиданной закономерности довольно сложна и не будет обсуждаться здесь. Однако сам по себе результат этот очень важен, поскольку он определяет химические свойства кислородсодержащих кислот и оксианионов галогенов. Устойчивость кислородсодержащих кислот и оксианионов галогенов находит отражение в их восстановительных потенциалах. Чтобы пояснить сказанное, рассмотрим восстановительные потенциалы кислородсодержащих кислот и оксианионов хлора в кислых растворах; эти данные можно представить в компактной форме, как на рис. 21.10. Отметим прежде всего, что ClO_4^- и ClO_3^- записаны в виде анионов, тогда как HClO_2 и HClO – в виде кислот. Дело в том, что HClO_2 и HClO – слабые кислоты, а HClO_3 и HClO_4 – сильные кислоты и поэтому могут считаться полностью диссоциированными даже в кислом растворе. Потенциал, указанный для каждого изменения состояния окисления, представляет собой стандартный восстановительный потенциал соответствующего превращения. Каждый такой потенциал отвечает полной полуреакции. Например, полуреакция восстановления HClO_2 до HClO в кислом растворе имеет стандартный потенциал 1,64 В; полное уравнение этой полуреакции имеет следующий вид:



Вы уже можете составлять аналогичные полные уравнения полуреакций для всех изменений состояния окисления, указанных на рис. 21.10, включая в эти уравнения при необходимости $\text{H}^+(\text{водн.})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$.

Отметим, что все восстановительные потенциалы, указанные на рис. 21.10, положительны. Это согласуется с сильно окислительным характером оксихлоридов. Отметим также, что восстановительные потенциалы максимальны для восстанавливаемых веществ, в которых хлор имеет наиболее низкое состояние окисления, HClO_2 и HClO . Эти кислоты представляют собой наиболее сильные окислители среди всех соединений кислорода с хлором.

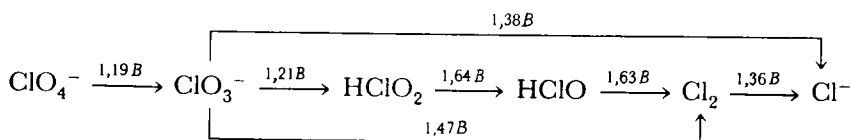
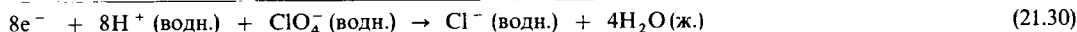
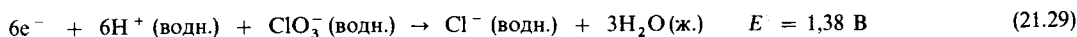
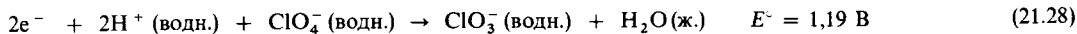


Рис. 21.10. Стандартные восстановительные потенциалы кислородсодержащих соединений хлора в кислом растворе. Обратите внимание на то, что Cl^- , ClO_4^- и ClO_3^- представлены в форме анионов, так как HCl , HClO_4 и HClO_3 – сильные кислоты, в значительной степени диссоциированные даже в кислом растворе.

По стандартным потенциалам, указанным на рис. 21.10, можно вычислить стандартные потенциалы для других полуреакций. Например, используя потенциалы восстановления ClO_4^- до

ClO_3^- и ClO_3^- до Cl^- , можно вычислить стандартный потенциал восстановления ClO_4^- до Cl^- :



Суммирование двух полуреакций дает искомую полуреакцию, однако правильный электродный потенциал нельзя получить простым суммированием соответствующих значений E° .

Чтобы понять, в чем здесь дело, напомним (см. разд. 18.6), что при суммировании реакций (или полуреакций) изменение свободной энергии

ΔG новой реакции оказывается равным сумме изменений свободной энергии исходных реакций. Известно также, что стандартный потенциал связан с изменением свободной энергии соотношением $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. Следовательно, можно написать

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ [\text{реакции (21.30)}] &= \Delta G^\circ [\text{реакции (21.28)}] + \Delta G^\circ [\text{реакции (21.29)}]; \\ -nFE^\circ [\text{реакции (21.30)}] &= -nFE^\circ [\text{реакции (21.28)}] - nFE^\circ [\text{реакции (21.29)}]; \\ -8FE^\circ [\text{реакции (21.30)}] &= -2FE^\circ [\text{реакции (21.28)}] - 6FE^\circ [\text{реакции (21.29)}] = \\ &= -2F(1,19 \text{ В}) - 6F(1,38 \text{ В}) \\ E^\circ [\text{реакции (21.30)}] &= \frac{-2F(1,19 \text{ В}) - 6F(1,38 \text{ В})}{-8F} = \frac{-10,66 \text{ В}}{-8} = 1,33 \text{ В} \end{aligned}$$

Возможно, у вас возникнет вопрос, почему такой способ вычисления потенциалов реакций не был использован в гл. 19, где мы просто суммировали полуреакции и соответствующие им значения E° . В гл. 19 мы суммировали две полуреакции для получения полного уравнения реакции, в которой число электронов, образующихся в одной полуреакции, в точности совпадало с числом электронов, поглощаемых в другой полуреакции. При суммировании полуреакций для получения полного уравнения реакции число электронов n в обеих полуреакциях

совпадает. Поэтому оно исключается из расчета, и результат получается правильным, если просто суммировать значения E° , вместо того чтобы пользоваться более сложной, но зато строгой процедурой суммирования свободных энергий, проиллюстрированной выше. Но важно запомнить, что при суммировании полуреакций для получения правильного потенциала новой полуреакции, в которой имеется результирующий перенос (присоединение или отрыв) электронов, необходимо использовать описанную выше процедуру.

21.4. Общие свойства элементов группы 6A

К элементам группы 6A относятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. При обсуждении химических свойств этих элементов удобно рассматривать кислород отдельно, поскольку он существенно отличается от остальных элементов данной группы. Совсем немного можно рассказать о полонии, который получается при радиоактивном распаде радия. Этот элемент не имеет устойчивых изотопов и лишь в микроскопических количествах обнаруживается в содержащих радий минералах.

Элементы группы 6A имеют одинаковую валентную электронную конфигурацию ns^2np^4 , где n может принимать значения от 2 до 6. Следовательно, атомы этих элементов могут приобретать электронную конфигурацию благородных газов, присоединяя два электрона, т.е. переходя в состояние окисления -2 . Поскольку элементы группы

ТАБЛИЦА 21.8. Некоторые свойства элементов группы 6A

Свойство	O	S	Se	Te
Атомный радиус, Å	0,73	1,02	1,17	1,35
Ионный радиус X^{2-} , Å	1,45	1,90	2,02	2,22
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1312	1004	946	870
Сродство к электрону, кДж/моль	−141	−201	−195	−186
Электроотрицательность	3,4	2,6	2,6	2,1
Энергия простой связи X—X, кДж/моль	142 ^a	266	172	126
Восстановительный потенциал (до H_2X в кислом растворе), В	1,23	0,14	−0,40	−0,72

^a По данным об энергии связи O—O в H_2O_2 .

6A принадлежат к неметаллам, указанное состояние является для них наиболее распространенным. Однако элементы группы 6A, за исключением кислорода, нередко находятся в состояниях с положительной степенью окисления вплоть до +6, что соответствует обобществлению всех шести валентных электронов с атомами более электроотрицательных элементов.

Элементы группы 6A значительно различаются по относительной распространенности в природе. Кислород находится повсюду вокруг нас, в атмосфере и в земной коре. Сера широко распространена в земной коре. Как мы узнаем в дальнейшем, она встречается в различных формах, но главным образом в виде сульфидных руд. Селен сравнительно мало распространен; обычно он встречается в виде примесей в содержащих серу минералах. Теллур принадлежит к числу наиболее редких элементов и распространен в природе меньше, чем золото или платина.

В табл. 21.8 указан ряд важнейших свойств атомов элементов группы 6A. Энергия простой связи X—X получена путем оценки данных для соответствующих элементов, кроме кислорода. В последнем случае, поскольку связь O—O в молекуле O_2 не является простой (см. разд. 8.6 и 8.7, ч. 1), оценку проводили по значению энергии связи O—O в пероксиде водорода. Восстановительный потенциал, указанный в последней строке таблицы, относится к восстановлению элемента в его стандартном состоянии с образованием H_2X (водн.) в кислом растворе. Для большинства указанных в табл. 21.8 свойств снова наблюдается закономерная зависимость от атомного номера элемента. Атомные и ионные радиусы увеличиваются, соответственно энергия ионизации уменьшается, как и следует ожидать на основе изложенного в разд. 6.5, ч. 1.

Указанные в табл. 21.8 значения сродства к электрону относятся к процессу



Разумеется, этот процесс не приводит к обычно наблюдаемому устойчивому ионному состоянию рассматриваемых элементов X^{2-} , но он представляет собой первую стадию образования такого состояния. Интересно отметить, что присоединение электрона к кислороду менее экзотермический процесс, чем присоединение электрона к любому другому элементу группы 6A. Причина этого заключается в относительно небольшом размере атома кислорода. Добавление лишнего электрона к меньшему атому приводит к большим электрон-электронным отталкиваниям, что компенсирует выигрыш в устойчивости, обусловленный приближением присоединяемого электрона к ядру.

Уменьшение потенциала ионизации оказывает главное влияние на уменьшение электроотрицательности в рассматриваемой группе элементов. В связи с этим интересно отметить, что сера и селен сходны во многих отношениях, тогда как теллур обладает значительно меньшей электроотрицательностью. Отметим, что легкость восстановления свободного элемента до H_2X существенно изменяется в пределах группы. Кислород очень легко восстанавливается до состояния окисления -2 , тогда как восстановительный потенциал теллура оказывается довольно сильно отрицательным. Эти факты указывают на усиление металлических свойств у элементов группы 6A с возрастанием атомного номера. Их физические свойства обнаруживают соответствующие закономерности. Группа 6A начинается с кислорода, образующего двухатомные молекулы, и серы – желтого, непроводящего электрический ток твердого вещества, которое плавится при 114°C . Ближе к концу группы находится теллур с металлическим блеском и низкой электропроводностью, который плавится при 452°C .

Интересно сопоставить данные, приведенные в табл. 21.8, с соответствующими данными для галогенов, помещенными в табл. 21.4. Обращает на себя внимание тот факт, что энергии ионизации и сродство к электрону у галогенов, как правило, выше. Соответственно атомные радиусы галогенов меньше, а их электроотрицательности выше. Потенциалы восстановления свободных элементов до устойчивого отрицательного состояния окисления больше для галогенов, как и следовало ожидать. Энергии простых связей $X-X$ для элементов обеих групп в каждом периоде отличаются не очень сильно. Например, энергия связи $S-S$ в S_8 равна 226 кДж/моль , а энергия связи $Cl-Cl$ в Cl_2 равна 243 кДж/моль . Интересно, что в обеих группах энергия связи $X-X$ для первого элемента каждой группы аномально низка. Учитывая все сказанное, рассмотрим отдельно физические и химические свойства кислорода, а затем сразу всех остальных элементов группы 6A.

21.5. Кислород

Кислород – один из наиболее важных элементов – необходим для поддержания жизни в той форме, в какой она известна нам, так как он незаменим для дыхания животных. Без него невозможны также процессы горения, которые поставляют большую часть энергии, потребляемой нашим цивилизованным обществом. Кислород играет важную роль в химии большинства элементов и в сочетании с другими элементами входит в состав самых разнообразных соединений.

Атом кислорода имеет электронную конфигурацию $[\text{He}]2s^22p^4$. Поскольку этот элемент по своей электроотрицательности уступает лишь фтору, он почти всегда имеет в соединениях отрицательную степень окисления. Единственными соединениями, где кислород имеет положительную степень окисления, являются фторсодержащие соединения OF_2 и O_2F_2 .

Кислород имеет два аллотропа – двухатомный кислород O_2 и трехатомный кислород O_3 (озон). Когда говорят о молекуле кислорода, обычно подразумевают, что речь идет об O_2 , нормальной форме этого элемента. Структура озона показана на рис. 21.11.

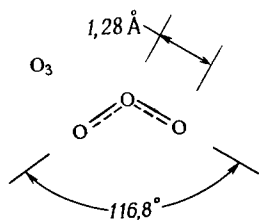


Рис. 21.11. Структура молекулы озона.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Кислород – самый распространенный элемент как земной коры, так и человеческого организма. Он составляет 89 вес. % воды, около 50 вес. % песка, глины, известняк и горных пород вулканического происхождения, образующих основную массу земной коры. Получают этот элемент главным образом из атмосферы, которая приблизительно на 20% состоит из O_2 .

Для промышленных целей кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. Нормальная температура кипения O_2 равна $-183^\circ C$, тогда как для N_2 , второго основного компонента атмосферы, она равна $-196^\circ C$. Кислород высокой степени чистоты получают путем электролиза воды. Хотя вода недорогое и распространенное сырье для такого процесса, высокая стоимость электрической энергии делает электролитический способ получения элементарного кислорода довольно дорогим. При выборе промышленного способа получения всякого вещества экономические соображения играют очень важную роль. В отличие от этого при выборе способа получения небольших количеств какого-либо вещества в лабораторных условиях главную роль играют соображения удобства. Обычным лабораторным способом получения O является термическое разложение хлората калия $KClO_3$ с добавлением в качестве катализатора MnO_2 :

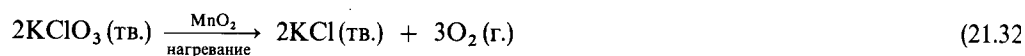


Схема экспериментальной установки для проведения этого процесса показана на рис. 9.9, ч. 1.

Озон можно получать, пропуская электрический ток через сухой O_2 . Прибор для проведения этого процесса схематически изображен на рис. 21.12. Острый запах озона иногда ощущается вблизи электрических приборов, в которых проскакивают искры, а также в атмосферном воздухе после грозы с частыми молниями. Озон еще более сильный окислитель, чем O_2 . Однако его можно долго хранить лишь при низких температурах, поэтому он обычно используется сразу же после получения. Как мы узнали из гл. 10, ч. 1, озон является важным компонентом верхних слоев атмосферы, поскольку он не пропускает ультрафиолетовое излучение Солнца. Вследствие этого озон защищает все живое на поверхности Земли от действия этого излучения высокой энергии. Однако озон, будучи очень сильным окислителем, способен вызывать большие разрушения в нижних слоях атмосферы. Поскольку он оказывает разрушительное действие на растения, животных и строительные материалы, озон считается загрязнителем воздуха.

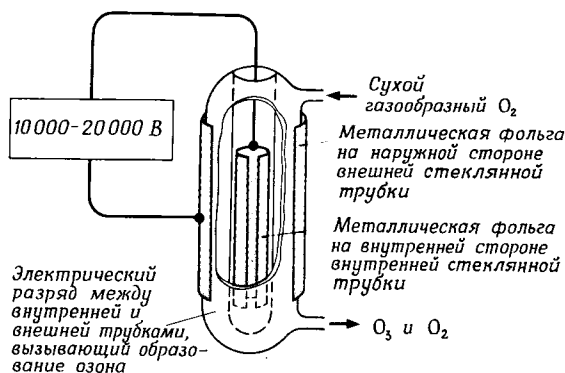


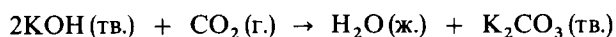
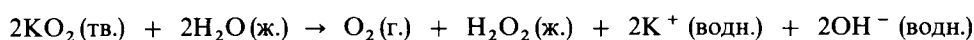
Рис. 21.12. Прибор для получения озона из O_2 .

СВОЙСТВА КИСЛОРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

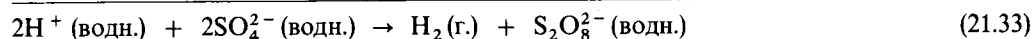
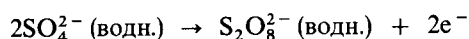
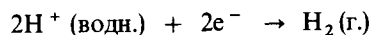
Кислород в своей обычной элементной форме (O_2) затвердевает при -218°C и кипит при -183°C . При комнатной температуре он представляет собой бесцветный газ без запаха и вкуса. Кислород обладает парамагнитными свойствами (см. разд. 8.5, ч. 1).

Кислород — химически активное вещество. Он соединяется, непосредственным или косвенным образом, почти со всеми остальными элементами, образуя оксиды (в которые он входит в виде иона O^{2-}), а в некоторых случаях пероксиды (в виде иона O_2^{2-}) и даже гипероксиды (O_2^-). При сжигании в кислороде щелочных металлов образуются главным образом следующие продукты: Li_2O (оксид), Na_2O_2 (пероксид), KO_2 (гипероксид), RbO_2 (гипероксид) и CsO_2 (гипероксид).

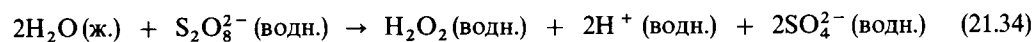
Гипероксид калия используется как источник кислорода в кислородных масках для спасательных работ. Выделяемая при дыхании влага разлагает это соединение на O_2 и КОН. Образующийся КОН служит для удаления CO_2 из выдыхаемого воздуха:



Наиболее известен пероксид (перекись) водорода H_2O_2 , структура которого показана на рис. 21.13. Один из важных промышленных способов получения H_2O_2 основан на электролизе 50%-ного водного раствора серной кислоты. Продуктами электролиза являются водород и персульфат-ион $S_2O_8^{2-}$:



Персульфат-ион образуется в результате окисления; он обладает связью $O-O$, которая соединяет два иона SO_4^{2-} : $O_3SO-OSO_3^-$. Перегонка кислого раствора, содержащего персульфат-ион, приводит к его разложению с образованием H_2O_2 и сульфат-иона. Чисто ионное уравнение этой реакции имеет вид



Чистый пероксид водорода представляет собой прозрачную сиропообразную жидкость, имеющую плотность $1,47 \text{ г/см}^3$ при 0°C . Он затвердевает при $-0,4^\circ\text{C}$ и имеет нормальную температуру кипения 151°C . Такие свойства характерны для сильно полярной жидкости с прочными водородными связями, подобной воде. Концентриро-

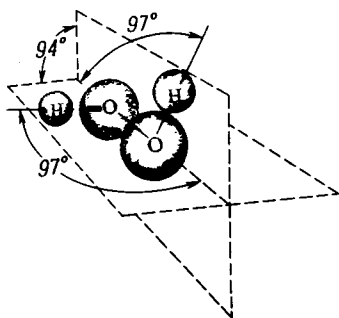


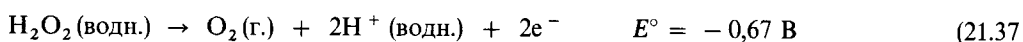
Рис. 21.13. Структура молекулы пероксида водорода.

ванный пероксид водорода обладает опасно высокой реакционной способностью, поскольку его разложение на воду и газообразный кислород представляет собой сильно экзотермический процесс:



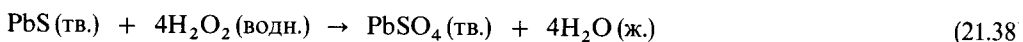
Это разложение может протекать со взрывом, если высококонцентрированный пероксид водорода контактирует с веществами, способными катализировать данную реакцию. Пероксид водорода поставляется как химический реагент в виде водных растворов с концентрацией не выше 30 вес.%. Раствор, содержащий приблизительно 3 вес.% H_2O_2 , широко применяется в качестве слабого антисептического средства; несколько более концентрированные растворы H_2O_2 используют для отбеливания шерстяных или шелковых тканей.

Пероксид водорода может выступать не только в роли окислителя, но и в роли восстановителя. Такие полуреакции в кислом растворе описываются уравнениями



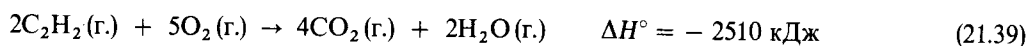
В основном растворе соответствующие стандартные электродные потенциалы составляют 0,87 В для восстановления H_2O_2 и 0,08 В для его окисления.

На многих старых картинах, написанных масляными красками, белые краски из карбоната свинца (свинцовые белила) обесцвечиваются вследствие образования черного сульфида свинца. Для реставрации таких картин применяется пероксид водорода превращающий черный сульфид свинца в белый сульфат. Обе эти соли нерастворимы в воде. Реакция описывается уравнением



ПРИМЕНЕНИЯ КИСЛОРОДА

Кислород – третий по использованию в промышленности химикат, уступающий только серной кислоте и негашеной извести CaO . Ежегодный расход этого элемента достигает 14 млрд. кг. Он широко используется в качестве окислителя. Приблизительно половина производимого кислорода расходуется в сталеплавильной промышленности, главным образом для удаления примесей из стали (см. разд. 22.6). Кислород применяется в медицине с целью ускорения процессов окисления, необходимых для поддержания жизни. Он используется совместно с ацетиленом C_2H_2 для кислородно-ацетиленовой сварки. Последнее применение основано на высокой экзотермичности реакции между C_2H_2 и O_2 , при которой развиваются температуры, превышающие 3000°C . Реакция горения кислородно-ацетиленовой смеси описывается уравнением



КРУГООБОРОТ КИСЛОРОДА В ПРИРОДЕ

Приблизительно четвертая часть атомов всей живой материи приходится на долю кислорода. Поскольку общее количество атомов кислорода в природе неизменно, по мере удаления O_2 из воздуха в результате дыхания и других процессов должно происходить его пополнение. Важнейшими источниками кислорода в неживой природе являются CO_2 и H_2O . Упрощенная схема кругооборота кислорода в окружающей среде представлена на рис. 21.14. На этой схеме показаны пути удаления O_2 из атмос-

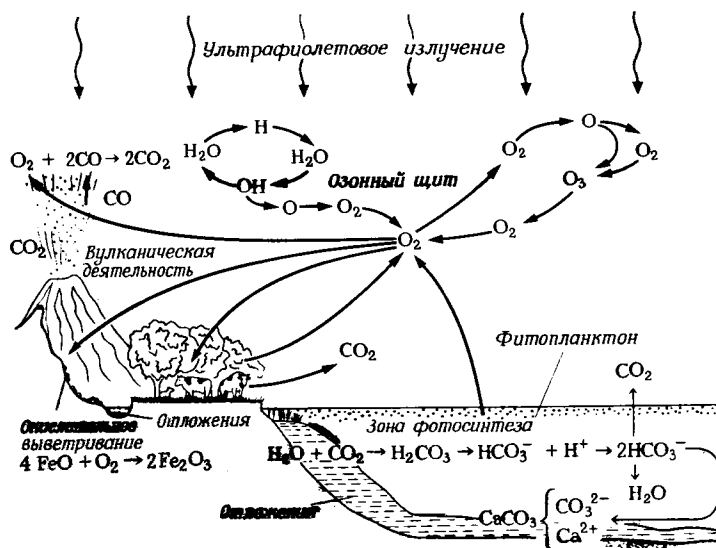


Рис. 21.14. Упрощенная схема кругооборота кислорода в природе с указанием некоторых простейших реакций с его участием. Важнейшим источником кислорода служит земная атмосфера. Часть O_2 образуется в верхних слоях атмосферы в результате диссоциации H_2O под действием солнечного излучения. Часть O_2 выделяется зелеными растениями в процессе фотосинтеза из H_2O и CO_2 . В свою очередь атмосферный CO_2 образуется в результате реакций горения, дыхания животных и диссоциации бикарбонат-иона в воде. Атмосферный O_2 расходуется на образование озона в верхних слоях атмосферы, окислительные процессы выветривания горных пород, в процессе дыхания животных и в реакциях горения.

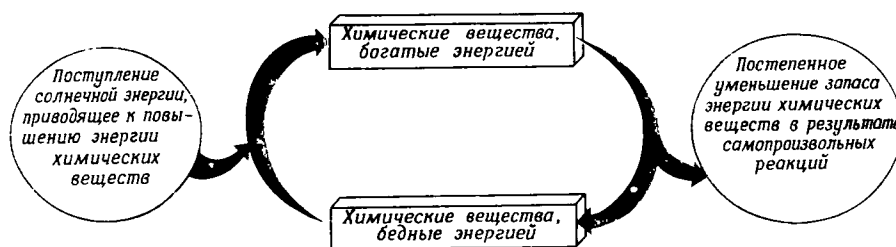


Рис. 21.15. Схематическое представление роли солнечной энергии в кругообороте элементов в природе.

феры и его пополнения. Кислород O_2 поступает в атмосферу главным образом в результате процесса фотосинтеза, в котором участвует CO_2 . Превращение O_2 в CO_2 приводит к выделению энергии; следовательно, на превращение CO_2 в O_2 должна затрачиваться энергия. Эта энергия поставляется Солнцем. Таким образом, жизнь на Земле зависит от циклических химических процессов, возможных благодаря поступлению солнечной энергии. Это схематически изображено на рис. 21.15.

21.6. Сера, селен и теллур

Химические свойства серы, селена и теллура во многом отличаются от свойств кислорода. Одно из важнейших отличий заключается в существовании у этих элементов положительных степеней окисления вплоть до +6, которые встречаются, напри-

мер, в ионах SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} и $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$. Кроме того, во многих соединениях элемента группы 6A, более тяжелых, чем кислород, образование химической связи происходит с участием вакантных надвалентных орбиталей, как, например, в гексафторидах SF_6 , SeF_6 и TeF_6 .

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Сера встречается в элементном состоянии в виде больших подземных залежей, которые и служат главными источниками добычи этого элемента. Из таких залежей элементную серу извлекают с помощью процесса Фраша, схематически показанного на рис. 21.16. В этом методе используются низкая температура плавления и низкая плотность серы. В подземное отложение серы под давлением нагнетают перегретую воду, которая расплавляет серу. Затем подают сжатый воздух, заставляющий расплавленную серу подниматься по трубе, концентрически окруженной другими трубами, по которым к пласту серы поступают горячая вода и сжатый воздух. Метод Фраша особенно удобен для извлечения серы из залежей, находящихся под водой или зыбучими песками (плывунами). На рис. 21.17 показана установка для подводной добычи серы в открытом море.

Сера также широко распространена в виде сульфидных и сульфатных минералов и в виде примесей в угле и нефти. Примеси серы в угле и нефти затрудняют их использование. Как мы видели в разд. 10.6, ч. 1, сжигание таких топлив приводит к значительному загрязнению окружающей среды оксидом серы. Процессы получения металлов из сульфидных руд тоже приводят к выделению в атмосферу оксидов серы. Поэтому приходится затрачивать большие усилия на удаление примесей серы, однако благодаря этому расширились возможности получения серы. Сера, получаемая в процессе обессеривания топлив и сульфидных руд металлов, несколько возмещает стоимость этих процессов и затраты на оборудование для их проведения. Однако сера, получаемая из подземных залежей по методу Фраша, имеет ~ 99,5% чистоты и пригодна

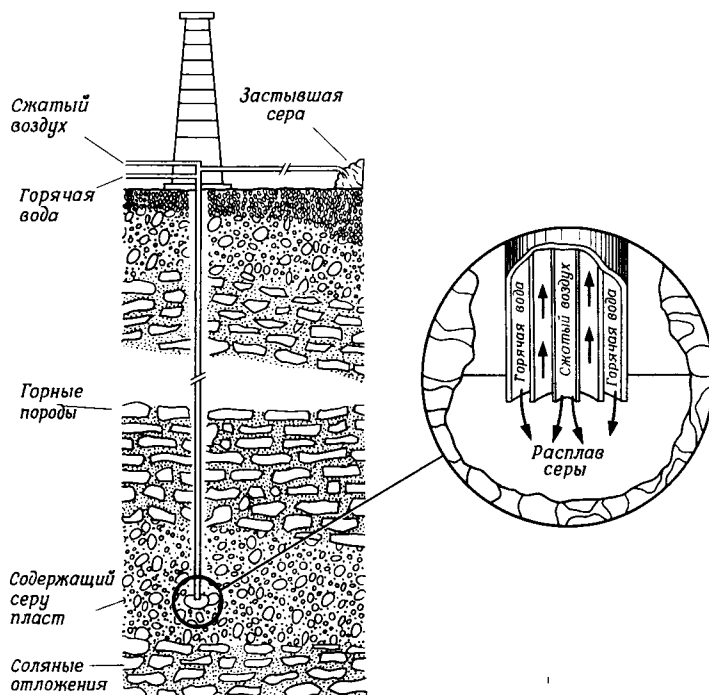


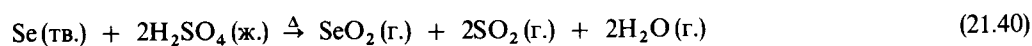
Рис. 21.16. Добыча ископаемой серы по методу Фраша. Этот процесс назван именем Германа Фраша, который изобрел его в начале 90-х гг. XIX века. Он особенно удобен для извлечения серы из ее залежей, расположенных под зыбучими песками или водой.



Рис. 21.17. Платформа для добычи нефти в открытом море. Скважина расположена на глубине около 15 м и на расстоянии 11 км от берега в Мексиканском заливе (США, шт. Луизиана, компания «Экссон»).

для большинства технических нужд без предварительной очистки. Поэтому ее стоимость невелика. Следовательно, получаемую при обессеривании топлив и руд серу приходится продавать по ценам ниже ее себестоимости, чтобы она была конкурентоспособной на рынках сбыта. Тем не менее только половину всего количества серы, ежегодно расходуемой в Соединенных Штатах, получают по методу Фраша.

Селен и теллур встречаются в таких редких минералах, как Cu_2Se , PbSe , Ag_2Se , Cu_2Te , PbTe , Ag_2Te и Au_2Te , а также в виде примесей в сульфидных рудах меди, железа, никеля и свинца. С промышленной точки зрения важными источниками добычи этих элементов являются медные руды. В процессе их обжига при выплавке металлической меди большая часть селена и теллура остается в меди. При электролитической очистке меди, описанной в разд. 19.6, такие примеси, как селен и теллур, наряду с драгоценными металлами золотом и серебром скапливаются в так называемом анодном иле. При обработке анодного ила концентрированной серной кислотой приблизительно при 400°C происходит окисление селена в диоксид селена, который сублимируется из реакционной смеси:

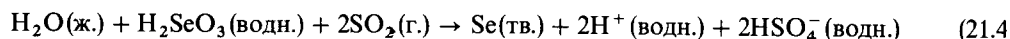


Диоксид селена собирают в виде белого порошка с верхних стенок печи. Затем его растворяют в разбавленной соляной кислоте, в которой он хорошо растворим. При этом получается слабая селенистая кислота:



Через полученный раствор пропускают газообразный диоксид серы, что приводит

к окислительно-восстановительной реакции:



Извлечение теллура из анодного ила осуществляется другими методами.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Сера обычно встречается в природе в виде желтого вещества, не имеющего вкуса и почти без запаха. Она нерастворима в воде и существует в нескольких аллотропных формах. При комнатной температуре термодинамически устойчивой формой является ромбическая сера, состоящая из гофрированных колец S_8 , как показано на рис. 21.1. При нагревании выше температуры плавления (113°C) сера претерпевает целый ряд изменений. Расплавленная сера вначале состоит из молекул S_8 и обладает хорошей текучестью, потому что такие кольцообразные молекулы легко скользят одна относительно другой. При дальнейшем нагревании этой соломенно-желтой жидкости кольца разрываются, и их фрагменты соединяются, образуя очень длинные молекулы, которые перепутываются между собой. В результате вязкость серы резко возрастает. Изменение вязкости сопровождается потемнением серы, которая приобретает красновато-коричневый цвет. Еще более сильное нагревание приводит к разрыву цепочек и вязкость серы снова уменьшается.

Большая часть всей производимой серы, составляющей только в Соединенных Штатах $1,1 \cdot 10^{10}$ кг в год, расходуется на получение серной кислоты. Сера используется также для вулканизации резины — процесса упрочнения резины в результате поперечного сшивания ее полимерных цепных молекул (см. разд. 11.7, ч. 1).

Наиболее устойчивыми аллотропами селена и теллура являются кристаллические вещества, состоящие из зигзагообразных цепочек атомов, показанных на рис. 21.1. Однако каждый атом такой цепочки расположен вблизи от атомов соседних цепочек

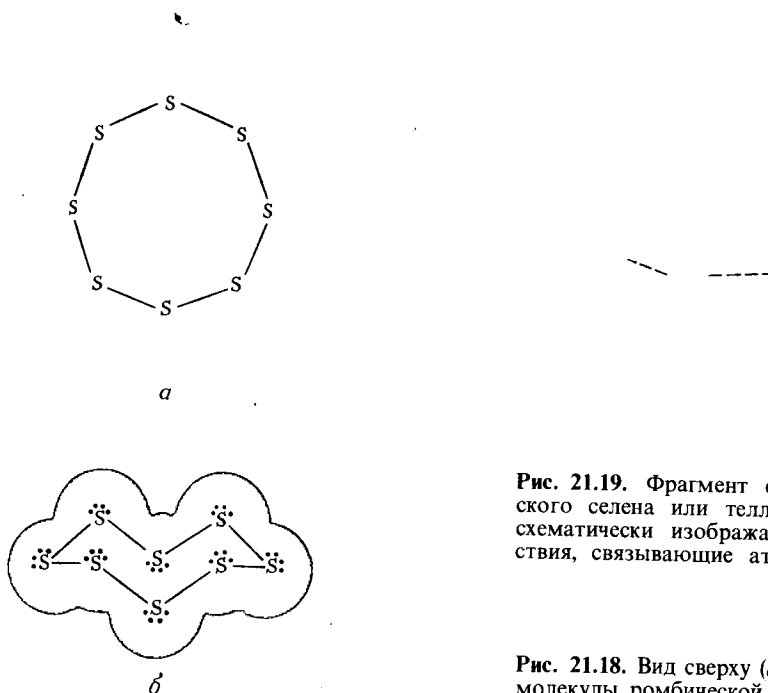


Рис. 21.19. Фрагмент структуры кристаллического селена или теллура. Штриховые линии схематически изображают слабые взаимодействия, связывающие атомы соседних цепочек

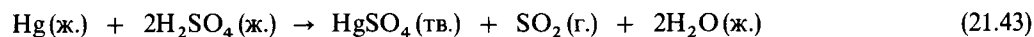
Рис. 21.18. Вид сверху (а) и сбоку (б) на модель молекулы ромбической серы.

и по-видимому между этими атомами происходит обобществление электронных пар, что на рис. 21.19 схематически показано пунктирными линиями. Электропроводность селена в темноте очень мала, но сильно повышается на свету. На этом свойстве селена основано устройство фотоэлементов и приборов для измерения интенсивности света наподобие фотоэкспонетров. Ксерокопирование также основано на использовании фотопроводимости селена.

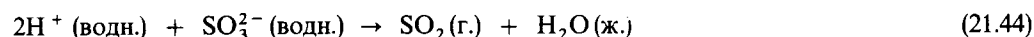
Сера широко распространена в биологических системах. Она входит в состав большинства белков в качестве компонента аминокислот цистеина и метионина (см. разд. 25.2). В отличие от нее селен редко встречается в биологических системах. Лишь недавно было обнаружено, что человеческий организм нуждается в потреблении некоторого количества этого элемента. Селен обнаружен в микроскопических количествах в большинстве овощей, особенно в шпинате. Количество селена, необходимое человеческому организму, ничтожно мало. В концентрациях, намного превышающих потребности человеческого организма, селен токсичен. Его соединения ядовиты, и если они оказываются летучими, то обычно обладают чрезвычайно неприятным запахом.

ОКСИДЫ И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ

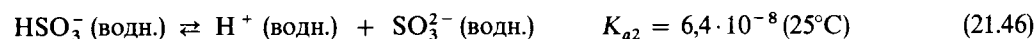
Диоксид серы впервые был открыт Джозефом Пристли в 1774 г., когда он нагревал ртуть с концентрированной серной кислотой. При этом происходит реакция



В лабораторных условиях SO_2 получают действием раствора кислоты на какой-либо сульфит:



Диоксид серы образуется при сжигании серы на воздухе; у него очень резкий запах и токсичные свойства. Этот газ особенно ядовит для низших организмов, в частности для грибов, и поэтому он используется для стерилизации сухофруктов. При давлении 1 атм и комнатной температуре SO_2 растворяется в воде в количестве до 45 объемов газа на один объем воды с образованием приблизительно 1,6 М раствора. Этот раствор обладает кислыми свойствами и обозначается как $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{водн.})$. Действительно, имеются данные, свидетельствующие, что большая часть диоксида серы находится в растворе в виде гидратированного SO_2 . При охлаждении насыщенного раствора из него выделяются кристаллы гидрата $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако удобно считать, что весь растворенный SO_2 находится в форме слабой кислоты H_2SO_3 , которая ионизируется согласно уравнению



Водный раствор диоксида серы может выступать в роли восстановителя, например, в реакции с иодат-ионом в кислом растворе:



Как мы уже знаем, сжигание серы на воздухе приводит главным образом к образованию SO_2 , но при этом также образуется небольшое количество SO_3 . Триоксид серы имеет большое промышленное значение, поскольку он представляет собой ангидрид

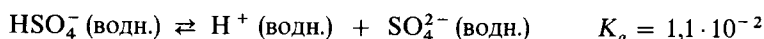
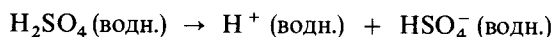
серной кислоты. В производстве серной кислоты первой стадией является получение SO_2 при сжигании серы. Затем SO_2 окисляют в SO_3 , используя для этого какой-либо катализатор, например V_2O_5 или платину. Полученный SO_3 растворяют в H_2SO_4 , поскольку его растворение в воде происходит слишком медленно. Эта реакция описывается уравнением (21.48). Образующееся в данной реакции соединение $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, называемое пирсерной кислотой, затем растворяют в воде, в результате чего образуется H_2SO_4 :



Техническая серная кислота обычно содержит 98% H_2SO_4 и кипит при 340°C . Она представляет собой бесцветную маслянистую жидкость. Серная кислота обладает целым рядом ценных свойств. Самое важное из них то, что она является сильной кислотой, хорошим обезвоживающим средством* и довольно сильным окислителем.

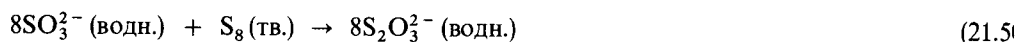
В промышленно развитых странах производство серной кислоты занимает первое место среди других химикатов и достигает только в Соединенных Штатах $3,0 \cdot 10^{10}$ т в год. Серная кислота используется в том или ином виде практически во всех областях производства. Поэтому ежегодный расход серной кислоты может служить мерой промышленной деятельности общества. Важнейшие сферы применения серной кислоты показаны на рис. 21.20.

При ионизации серной кислоты происходит полное отщепление только одного протона. Второй протон ионизируется лишь частично:



По этой причине серная кислота образует два ряда соединений — сульфаты и бисульфаты (или гидросульфаты).

Родственным сульфат-иону является тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, который образуется при кипячении щелочного раствора SO_3^{2-} с элементарной серой; реакция протекает по уравнению



Приставка «тио» указывает на замещение кислорода серой. Структуры сульфат- и тиосульфат-ионов сравниваются на рис. 21.21. В кислой среде тиосульфат-ион разлагается на серу и H_2SO_3 . Соль пентагидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ известна под названием «гипосульфит». Она используется в фотографии, где тиосульфат-ион выступает в роли комплексообразователя для иона серебра. Фотографическая пленка содержит эмульсию (взвесь) микрокристалликов AgBr в желатине. В тех частях пленки, которые подверглись воздействию света, AgBr переходит в «активированное» состояние. Это означает, что при последующей обработке пленки мягким восстановителем (который называется проявителем) подвергшийся действию света AgBr восстанавливается. В результате в слое фотоэмульсии, покрывающем пленку, образуется черное металлическое серебро, концентрация которого пропорциональна интенсивности света. После проявления пленку обрабатывают раствором тиосульфата натрия, чтобы

* При разбавлении серной кислоты водой выделяется значительное количество теплоты. Поэтому оно требует осторожности и соблюдения следующего правила: серную кислоту следует наливать в воду, чтобы выделяемая теплота распределялась по возможности равномерно и не вызывала разбрызгивания кислоты.

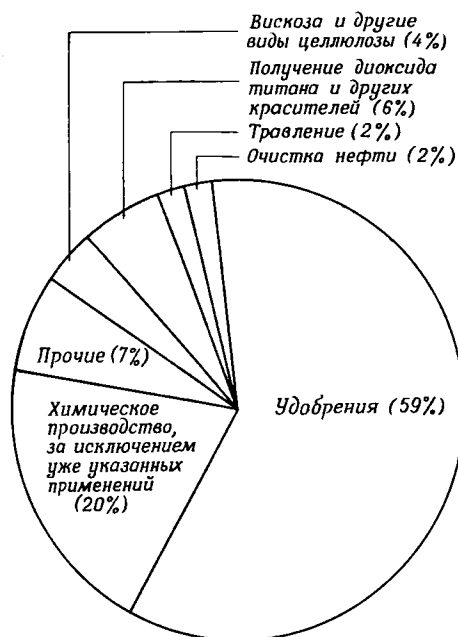
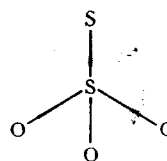
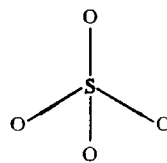
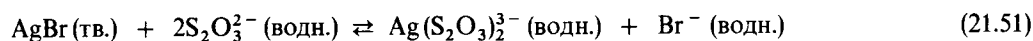


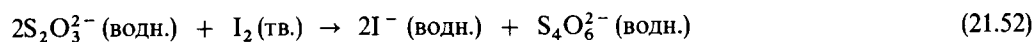
Рис. 21.20. Использование серной кислоты в США.

Рис. 21.21. Сравнение структур сульфат-иона SO_4^{2-} и тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

удалить оставшийся бромид серебра в результате образования растворимого комплекса тиосульфата серебра:



Эта стадия фотографического процесса называется «закреплением». Тиосульфат-ион используется также в количественном анализе в качестве окислителя иода:

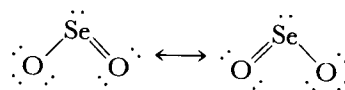


При горении как селена, так и теллура на воздухе или в кислороде образуются диоксиды. Диоксид селена хорошо растворим в воде; он образует кислый раствор, из которого можно получить кристаллическую селенистую кислоту H_2SeO_3 . При нейтрализации растворов селенистой кислоты образуются соли гидроселенит- или селенит-ионов, например NaHSeO_3 или Na_2SeO_3 . Диоксид теллура нерастворим в воде, поэтому водный раствор кислоты H_2TeO_3 неизвестен. Однако соли с теллурит-ионом удается получить, растворяя TeO_2 в водных растворах оснований.

УПРАЖНЕНИЕ 21.4

В паровой фазе SeO_2 существует в виде мономерных молекул. В твердом состоянии он состоит из зигзагообразных цепочек со связями $\text{Se}-\text{O}-\text{Se}-\text{O}$. Запишите льюисову (валентную) структуру каждой из форм SeO_2 и предскажите для каждой из них значения валентных углов между связями, образуемыми атомами селена.

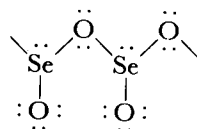
Решение. В газовой фазе SeO_2 должен иметь резонансные валентные структуры



Пользуясь методом ОВЭП (см. разд. 8.1, ч. 1), можно предсказать, что молекула SeO_2 имеет

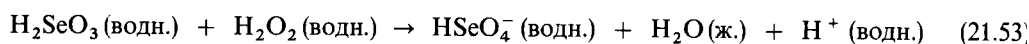
изогнутую форму с углом O—Se—O , несколько меньшим 120° .

Валентная структура твердого диоксида селена должна иметь следующий вид:



Согласно методу ОВЭП, четыре пары валентных электронов, окружающие атом Se, должны располагаться приблизительно по вершинам тетраэдра. Следовательно, три связи Se—O имеют тригонально-пирамидальное расположение; валентные углы O—Se—O должны быть несколько меньше 109° . (Установлено, что эти углы не одинаковы: угол O—Se—O с участием входящих в цепочку атомов кислорода равен 98° , а остальные два угла O—Se—O равны 90° .)

Триоксиды селена и теллура представляют собой ангидриды селеновой и теллуровой кислот, но получение этих кислот путем растворения соответствующих триоксидов в воде невозможно. Селеновую кислоту H_2SeO_4 можно получить окислением водного раствора SeO_2 30%-ным пероксидом водорода:



Отметим, что мы записываем $\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{водн.})$ в неионизованной форме; константы диссоциации H_2SeO_3 при 25°C равны: $K_{a1} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ и $K_{a2} = 5,3 \cdot 10^{-9}$. По-видимому, неионизованная кислота лучше всего соответствует частицам, присутствующим в растворе. В отличие от H_2SeO_3 селеновая кислота H_2SeO_4 является сильной кислотой относительно своей первичной диссоциации; вторая константа диссоциации этой кислоты K_{a2} имеет значение $2,2 \cdot 10^{-2}$ при 25°C . Таким образом, наиболее вероятными частицами в кислом растворе H_2SeO_4 должны быть SeO_4^{2-} или HSeO_4^- .

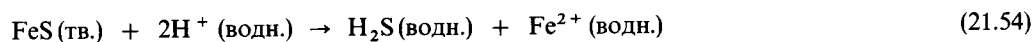
Теллуровая кислота образуется при окислении TeO_2 (тв.) различными водными окислителями. По аналогии с соответствующими кислотами серы и селена можно ожидать, что теллуровая кислота должна иметь формулу H_2TeO_4 . Однако кислота, выделяемая из раствора в виде белого кристаллического вещества, имеет эмпирическую формулу H_6TeO_6 . [Эту формулу можно также представить в виде $\text{Te}(\text{OH})_6$.] Данное вещество называется ортотеллуровой кислотой. Обратим внимание на близкое сходство теллура с иодом, который образует парапериодную кислоту H_5IO_6 . В обоих случаях большой размер центрального атома позволяет ему связывать шесть окружающих атомов кислорода. Ортотеллуровая кислота представляет собой слабую кислоту, способную к отщеплению двух протонов (при 25°C $K_{a1} = 2,4 \cdot 10^{-8}$, $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-11}$).

СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ И ТЕЛЛУРИДЫ

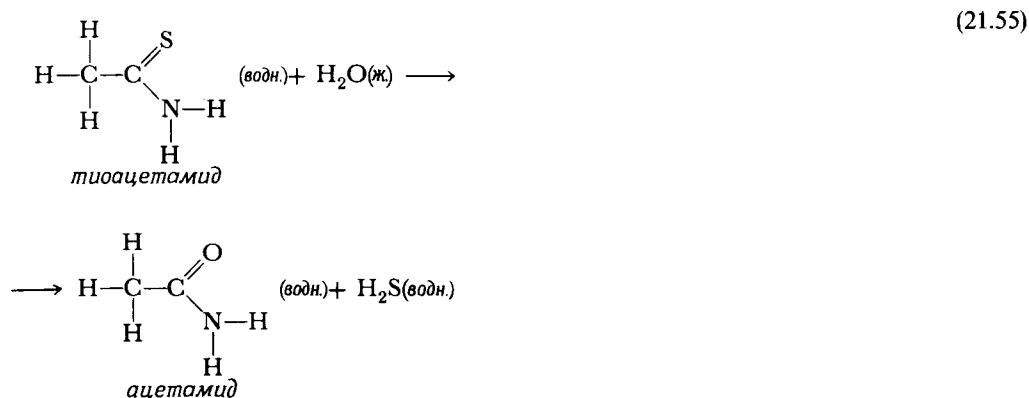
Сера непосредственно соединяется со многими элементами. Если элемент имеет меньшую электроотрицательность, чем сера, происходит образование сульфидов, содержащих ион S^{2-} . Например, сульфид железа(II) FeS образуется при непосредственном взаимодействии железа и серы. Многие металлические элементы встречаются в природе в виде сульфидных руд, например PbS (галенит, или свинцовый блеск) и HgS (киноварь). Существуют также руды, родственные сульфидным, которые содержат ион S_2^{2-} (аналог пероксид-иона) и называются *пиритами*. Пирит железа FeS_2 образует золотисто-желтые кубические кристаллы. Поскольку в старину золотоискатели иногда по ошибке принимали пирит железа за золото, он получил название «золотая обманка».

Одним из важнейших сульфидов является сероводород H_2S . Это вещество обычно не удается получить непосредственным взаимодействием составляющих его элемен-

тов, поскольку оно неустойчиво при повышенных температурах и разлагается на элементы. Как правило, его получают действием разбавленной серной кислоты на сульфид железа(II):



В лабораторных условиях H_2S обычно получают по реакции тиацетамида с водой:



Сероводород часто используется в лабораторной практике для качественного анализа на ионы некоторых металлов (см. разд. 16.6).

Одно из легче всего обнаруживаемых свойств сероводорода – его запах; неприятный запах протухших яиц обусловлен главным образом выделяющимся из них H_2S . Сероводород – довольно токсичное вещество; по токсичности он близок к циановодороду. Летучие гидриды H_2Se и H_2Te во многом обладают сходными свойствами с H_2S . Оба этих соединения имеют отвратительный, удушающий запах и токсичны. В водных растворах кислотность гидридов серы, селена и теллура возрастает в ряду $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$.

21.7. Общие свойства элементов группы 5A

К элементам группы 5A относятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Нам удобнее обсудить химические свойства азота и фосфора по отдельности, а затем кратко остановиться на химических свойствах всех более тяжелых элементов этой группы.

Элементы группы 5A имеют валентную конфигурацию атомов ns^2np^3 , где n принимает значения от 2 до 6. Они достигают конфигураций соответствующих благородных газов, присоединяя три электрона, и переходят в состояние окисления -3 . Однако ионные соединения этих элементов, содержащие ионы X^{3-} , неизвестны, за исключением солей наиболее активных металлов, как, например, Na_3N . Чаще всего элементы группы 5A приобретают октет электронов в результате образования ковалентных связей. В соединениях они имеют степень окисления от -3 до $+5$ в зависимости от того, атомы каких элементов и в каком количестве связываются с ними.

Азот и фосфор широко распространены в природе и являются важными составными частями нашего окружения. Азот, как известно, является главным компонентом земной атмосферы и в значительных количествах присутствует в биологических системах. Фосфор входит в состав некоторых минералов, например фосфатов; этот элемент тоже является важной составной частью биологических систем. Мышьяк, сурьма и висмут распространены гораздо меньше, но все же без особого труда добываются из некоторых минералов. Висмут занимает интересное место в химии. Единственный природный изотоп этого элемента ^{209}Bi имеет самый высокий атомный номер среди

ТАБЛИЦА 21.9. Некоторые свойства элементов группы 5A

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Атомный радиус, Å	0,75	1,10	1,22	1,43	—
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1402	1012	947	834	703
Сродство к электрону, кДж/моль	+6,8	—72	—77	—101	—106
Электроотрицательность	3,0	2,2	2,2	2,0	2,0
Энергия простой связи X—X ^a , кДж/моль	163	200	150	120	—
Энергия тройной связи X≡X, кДж/моль	941	480	380	295	192

^a Приближенные значения.

изотопов всех элементов, устойчивых к радиоактивному распаду. (Возможно, этот изотоп в действительности распадается, но, согласно имеющимся оценкам, период его полураспада должен быть не менее 10^{18} лет.)

В табл. 21.9 указан ряд важнейших свойств атомов элементов группы 5A. Наблюдаемые в этих свойствах общие закономерности подобны обсуждавшимся ранее для элементов групп 7A и 6A; с возрастанием атомного номера элемента в пределах группы происходит увеличение атомного радиуса и металлического характера. Отметим также, что в сравнении с соответствующими элементами групп 6A и 7A атомные радиусы элементов группы 5A больше, а энергии ионизации и электроотрицательности меньше.

В группе 5A свойства элементов изменяются гораздо сильнее, чем в группах 6A и 7A. Родоначальник группы, азот, существует в виде двухатомных молекул и проявляет типично неметаллические свойства. Завершает группу висмут — красновато-белое вещество металлического вида, большинство свойств которого характерно для металлов.

Особый интерес представляет сродство к электрону элементов группы 5A. В основном состоянии атомы элементов группы 5A обладают электронной конфигурацией ns^2np^1 . Другими словами, в соответствии с правилом Гунда все валентные p -орбитали этих атомов наполовину заполнены электронами, спины которых ориентированы в одинаковом направлении. Присоединение электрона к такой довольно устойчивой конфигурации энергетически невыгодно, и действительно, сродство к электрону азота близко к нулю или даже несколько положительно (см. разд. 6.6, ч. 1). Значения сродства к электрону для других элементов группы 5A отрицательны, но все же присоединение электрона к любому элементу группы 5A приводит к выделению значительно меньшей энергии, чем для элементов группы 6A или 7A. Наличие устойчивой, наполовину заполненной электронной подоболочки ответственно также за относительно высокие значения энергии ионизации элементов группы 5A, особенно в случае азота, который имеет более высокий потенциал ионизации, чем кислород.

Указанные в табл. 21.9 данные об энергиях простых связей X—X, к сожалению, не слишком надежны, поскольку получение таких данных из термодинамических экспериментов сопряжено с большими трудностями. Однако не вызывает сомнений общая закономерность: аномально низкая энергия простой связи N—N, затем резкое возрастание энергии связи у фосфора и, наконец, постепенное уменьшение ее у других элементов группы. Исследования элементов группы 5A в газовой фазе (во всех слу-

чаях, кроме N_2 , для этого необходимы высокие температуры) позволяют оценить энергию тройной связи $X \equiv X$; соответствующие значения также приведены в табл. 21.9. В этом случае обнаружена закономерность, совершенно отличная от наблюдаемой для простой связи $X-X$. Азот образует намного более прочную тройную связь, чем остальные элементы его группы, для которых наблюдается постепенное уменьшение энергии тройной связи. Эти данные позволяют понять, почему из элементов группы 5A лишь азот устойчив при $25^\circ C$ в виде двухатомных молекул. Все остальные элементы этой группы существуют при нормальных условиях в структурных формах, включающих только простые связи между атомами.

21.8. Азот

Азот является самым главным компонентом земной атмосферы. Он входит в нее в виде молекул N_2 , образующих бесцветный газ без запаха и вкуса, который кипит при $-196^\circ C$ и затвердевает при $-210^\circ C$. Земная атмосфера содержит 78% N_2 по объему. Азот отделяют от O_2 и остальных, менее значительных, компонентов атмосферы при помощи фракционной перегонки жидкого воздуха. Молекула N_2 обладает довольно низкой реакционной способностью благодаря прочной тройной связи между атомами азота. Однако электрический разряд в атмосфере может вызвать образование оксида азота NO:



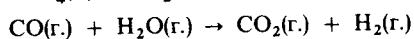
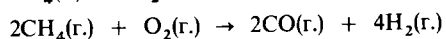
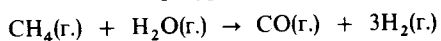
Данная реакция протекает вследствие того, что интенсивное выделение тепла и ионизация воздуха при разряде молний приводят к разрыву молекул N_2 . Эта простая реакция, включающая образование азотсодержащего соединения из N_2 , является примером связывания (фиксации) азота. Как было рассказано в гл. 14, первым промышленным способом связывания азота был процесс Габера. В процессе Габера N_2 из атмосферного воздуха и H_2 (последний обычно получают из CH_4 , входящего в состав природного газа *) соединяются с образованием NH_3 :



До разработки процесса Габера главным азотсодержащим сырьем для производства соединений азота служили залежи $NaNO_3$ в чилийской пустыне. В природных условиях связывание азота производят бактерии, живущие в клубнях корней бобовых растений, например гороха, фасоли, земляных орехов и люцерны, а также при разрядах молний [см. уравнение (21.56)].

Рост потребности в связанном азоте вызван в основном тем, что этот элемент необходим для поддержания плодородия почвы. Хотя мы живем на дне воздушного океана, состоящего главным образом из N_2 , наши ресурсы продуктов питания ограничены доступностью связанного азота в гораздо большей мере, чем какого-либо друго-

* Водород H_2 получают посредством такой совокупности реакций, протекающих при повышенных температурах:



Поскольку в качестве источника H_2 служит CH_4 , связывание азота самым непосредственным образом зависит от доступности природного газа. По мере возрастания стоимости природного газа начинают привлекать внимание другие источники водорода. В конечном счете все это приводит к повышению стоимости удобрений, а следовательно и продуктов питания.

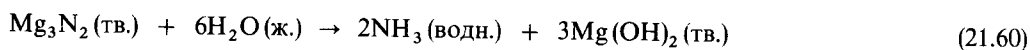
го компонента питания растений. Поэтому азот расходуется преимущественно на производство азотных удобрений. Кроме того, он находит применение в производстве взрывчатых веществ, пластических масс и многих важных химических веществ.

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С ВОДОРОДОМ

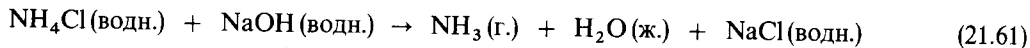
При горении веществ в атмосферном воздухе они обычно реагируют с кислородом, а не с азотом. Однако горение в воздухе активных металлов, например горение магниевой ленточки с образованием высокотемпературного белого пламени, сопровождается также реакцией с N_2 , которая приводит к образованию нитрида магния. Аналогичная реакция протекает с литием:



Эти реакции аналогичны реакциям металлов с кислородом, в которых происходит образование оксидов металлов. Образующийся в них нитрид-ион N^{3-} является сильным брэнстедовым основанием, подобно O^{2-} . Потому при взаимодействии с водой он образует аммиак:

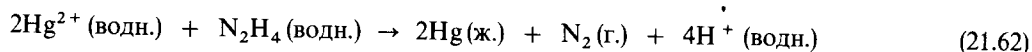


Аммиак является одним из наиболее важных соединений азота. Он представляет собой бесцветный токсичный газ с характерным раздражающим запахом. Аммиак кипит при $-33^\circ C$ и затвердевает при $-78^\circ C$. В лабораторной практике NH_3 получают действием $NaOH$ на какую-нибудь соль аммония, например:



Приблизительно 75% аммиака, производимого в Соединенных Штатах, используется для получения удобрений.

Гидразин N_2H_4 в сравнении с аммиаком аналогичен пероксиду водорода в сравнении с водой. Как видно из рис. 21.22, в молекуле гидразина имеется простая связь $N-N$. Чистый гидразин представляет собой маслянистую бесцветную жидкость с температурой плавления $1,5^\circ C$ и температурой кипения $113^\circ C$. В чистом виде он чрезвычайно опасен, так как взрывается при нагревании и является очень сильным восстановителем. Обычно его используют как восстановитель в водном растворе, где с ним легче иметь дело. Например, гидразин восстанавливает ртуть(II) до элементарного состояния:



Гидразин обычно окисляется до N_2 , как в данном примере.

На рис. 21.22 показана льюисова (валентная) структура гидроксилamina NH_2OH . Данное соединение можно рассматривать как промежуточное между гидразином и пе-

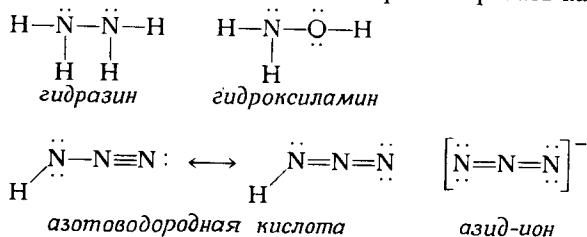


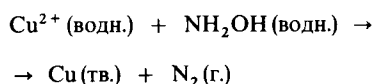
Рис. 21.22. Льюисовы (валентные) структуры некоторых неорганических соединений азота.

роксидом водорода. Подобно обоим этим веществам, оно обладает высокой реакционной способностью и довольно неустойчиво в чистом виде. Обычно гидроксилламин действует как восстановитель, образуя при этом N_2 . Однако он может окисляться некоторыми реагентами в N_2O или даже в NO_3^- .

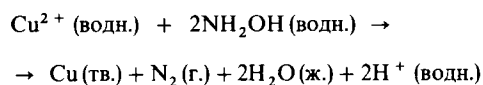
УПРАЖНЕНИЕ 21.5

Гидроксилламин восстанавливает медь(II) в кислой водной среде до свободного металла. Составьте полное ионное уравнение этой реакции, полагая, что продуктом окисления является N_2 .

Решение. Сначала напишем неполное уравнение реакции:



Степень окисления меди здесь изменяется от +2 до 0, а степень окисления азота от -1 до 0. (При подсчете степеней окисления принимают, что степень окисления OH - 1, а степень окисления H + 1.) Таким образом, на каждый ион меди должны приходиться две молекулы NH_2OH . Другими продуктами реакции должны быть $H_2O(\text{ж.})$ и $H^+(\text{водн.})$. Полное уравнение реакции, следовательно, имеет вид

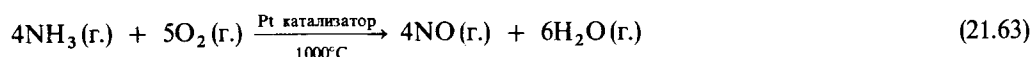


Азид водорода HN_3 является родоначальником ряда ковалентных и ионных азидов. Его можно получить реакцией азидата натрия NaN_3 с серной кислотой. Азид водорода, называемый также азотоводородной кислотой, является чрезвычайно опасной жидкостью, которая имеет температуру кипения 36°C и разлагается со взрывом на свободные элементы. Водный раствор HN_3 представляет собой слабую кислоту ($K_a = 1,9 \cdot 10^{-5}$). Для описания электронного строения этой кислоты приходится привлекать представление о резонансе двух валентных структур, как показано на рис. 21.22. Связи N—N в молекуле HN_3 неэквивалентны; наблюдаемые длины внутренней и концевой связей N—N равны 1,24 и 1,13 Å соответственно. Азид-ион N_3^- изоэлектронен CO_2 , и поэтому следует ожидать, что он содержит две двойные связи $N=N$, как показано на рис. 21.22. Расстояние $N=N$ в N_3^- равно 1,15 Å. При нагревании азидов тяжелых металлов или при ударе они разлагаются со взрывом на N_2 и свободный металл. Азид свинца широко используется для изготовления взрывателей к боеприпасам.

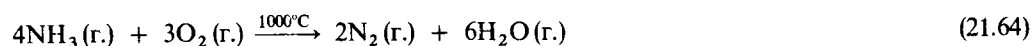
СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С КИСЛОРОДОМ

Азот уступает по электроотрицательности только кислороду и фтору. Поэтому он проявляет положительные степени окисления только в соединениях с этими двумя элементами. В оксидах и оксианионах степень окисления азота принимает значения от +1 до +5.

Аммиак можно превратить в монооксид азота окислением при повышенных температурах в присутствии платинового (Pt) катализатора:



В отсутствие катализатора NH_3 превращается в N_2 вместо NO:

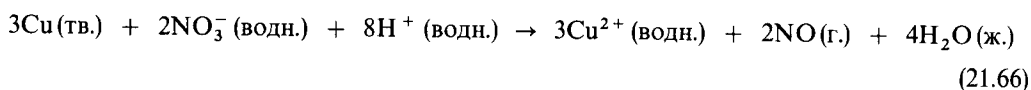


Каталитическое превращение NH_3 в NO лежит в основе промышленного способа получения кислородсодержащих соединений азота и является одной из стадий так называемого **процесса Оствальда** *. Подобно процессу Габера, этот процесс был разработан в Германии накануне первой мировой войны. Он позволил превращать NH_3 в азотную кислоту для производства взрывчатых веществ.

Моноксид азота – один из трех наиболее распространенных оксидов азота. Двумя остальными являются N_2O (закись азота) и NO_2 (диоксид азота). Все три оксида – газообразные вещества. Закись азота известна также под названием веселящего газа, поскольку после вдыхания даже небольшого ее количества появляется легкое головокружение. Этот бесцветный газ был первым веществом, которое использовали в качестве общего анестезирующего средства. В настоящее время N_2O в сжатом виде находит применение в качестве распылителя некоторых аэрозолей и пенообразователя. Его можно получить в лабораторных условиях осторожным нагреванием нитрата аммония приблизительно до 200°C :



Моноксид азота также представляет собой бесцветный газ, но в отличие от N_2O он слегка токсичен. В лабораторных условиях его можно получить восстановлением разбавленной азотной кислоты, используя в качестве восстановителя медь или железо:

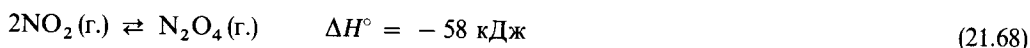


NO образуется также при непосредственном взаимодействии N_2 и O_2 при повышенных температурах. Как мы видели в разд. 10.5, ч. 1, такая реакция служит важным источником загрязнения атмосферного воздуха монооксидом азота, образующимся при реакциях горения в воздухе. Однако непосредственное взаимодействие N_2 и O_2 в настоящее время не используется для промышленного получения NO , поскольку эта реакция имеет низкий выход; как отмечалось в разд. 14.6, ее константа равновесия K_c при 2400 К равна всего 0,05.

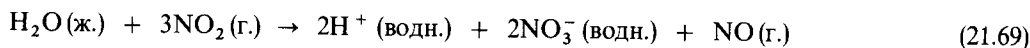
Одним из важных свойств NO является его способность легко реагировать с O_2 , образуя при контакте с воздухом NO_2 :



Диоксид азота – коричнево-бурый газ. Он ядовит и имеет неприятный запах. При низких температурах диоксид азота самопроизвольно превращается в бесцветный оксид N_2O_4 :



При растворении в воде NO_2 образует азотную кислоту HNO_3 :



Отметим, что азот в этой реакции одновременно окисляется и восстанавливается (диспропорционирует). Получающийся в реакции NO при взаимодействии с воздухом может быть снова превращен в NO_2 , который затем можно растворить в воде для получения дополнительного количества HNO_3 .

* В процессе Оствальда из аммиака получают азотную кислоту по реакциям, описываемым уравнениями (21.63), (21.67) и (21.69).

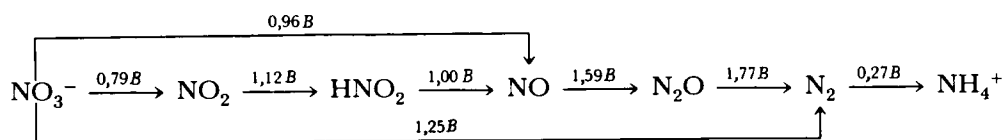
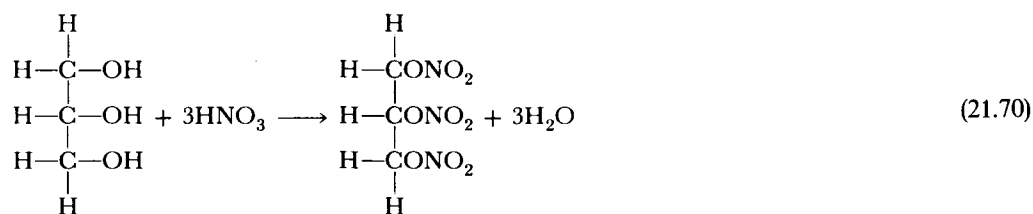
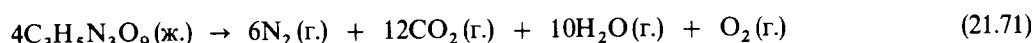


Рис. 21.23. Стандартные восстановительные потенциалы соединений азота в различных степенях окисления в кислом растворе.

Азотная кислота – бесцветная едкая жидкость, являющаяся сильной кислотой и хорошим окислителем. На рис. 21.23 указаны стандартные восстановительные потенциалы превращений нитрат-иона в соединения с более низкими степенями окисления азота, происходящих в кислом растворе. На этом рисунке такие же обозначения, как и на рис. 21.10, относящиеся к химии кислородсодержащих соединений хлора. Большие положительные значения указанных на этой диаграмме потенциалов свидетельствуют, что оксиды азота и образуемые из них анионы являются сильными окислителями. Азотная кислота имеет температуру кипения 86°C и температуру замерзания -42°C . Она используется в производстве пластмасс, лекарственных веществ, азотных удобрений и взрывчатых веществ. Разработка процессов Габера и Оствальда накануне первой мировой войны позволила Германии производить боеприпасы, несмотря на морскую блокаду, препятствовавшую доставке традиционных видов сырья для получения нитратов. К числу взрывчатых веществ, получаемых из азотной кислоты, относятся нитроглицерин, тринитротолуол (ТНТ) и нитроцеллюлоза. Реакция азотной кислоты и глицерина с образованием нитроглицерина протекает следующим образом:



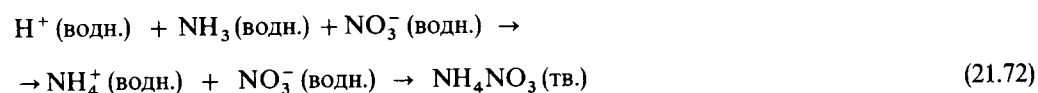
При взрыве нитроглицерина происходит реакция



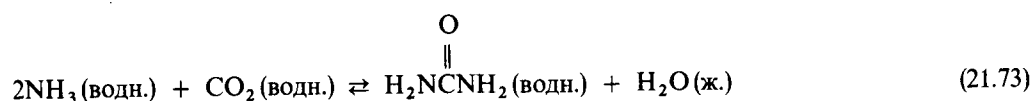
В этой реакции жидкое вещество разлагается на большое число газообразных продуктов. Внезапное образование газов и их расширение вследствие выделения теплоты реакции приводит к взрыву.

КРУГООБОРОТ АЗОТА В ПРИРОДЕ

Растения способны поглощать азот в нескольких химических формах, главным образом в виде NH_3 , NH_4^+ и NO_3^- . Поэтому наиболее распространенные искусственные удобрения включают жидкий аммиак, нитрат аммония и мочевины. Нитрат аммония NH_4NO_3 получают реакцией между аммиаком и азотной кислотой:

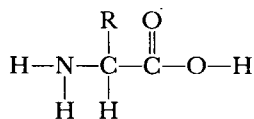


Мочевину получают реакцией между аммиаком и диоксидом углерода:



Мочевина, реагируя в почве с водой, медленно выделяет NH_3 .

Растения используют азот для синтеза нескольких азотсодержащих соединений в том числе белков. Белки образуются из аминокислот, представляющих собой соединения такого типа:



где R — это H или какая-либо из углеродсодержащих групп, в том числе CH_3 . Эти соединения будут рассмотрены в гл. 25. Растительные белки служат пищей для животных, в организме которых они расщепляются на аминокислоты и превращаются в животные белки или выводятся с экскрементами. Существуют микроорганизмы, способные превращать эти экскременты снова в N_2 . Таким образом происходит круговорот азота в природе. Как и для кругооборота кислорода, при этом должна затрачиваться солнечная энергия. На рис. 21.24 показана упрощенная схема кругооборота азота в природе.

Широкое применение связывающих азот бобовых культур и его промышленна

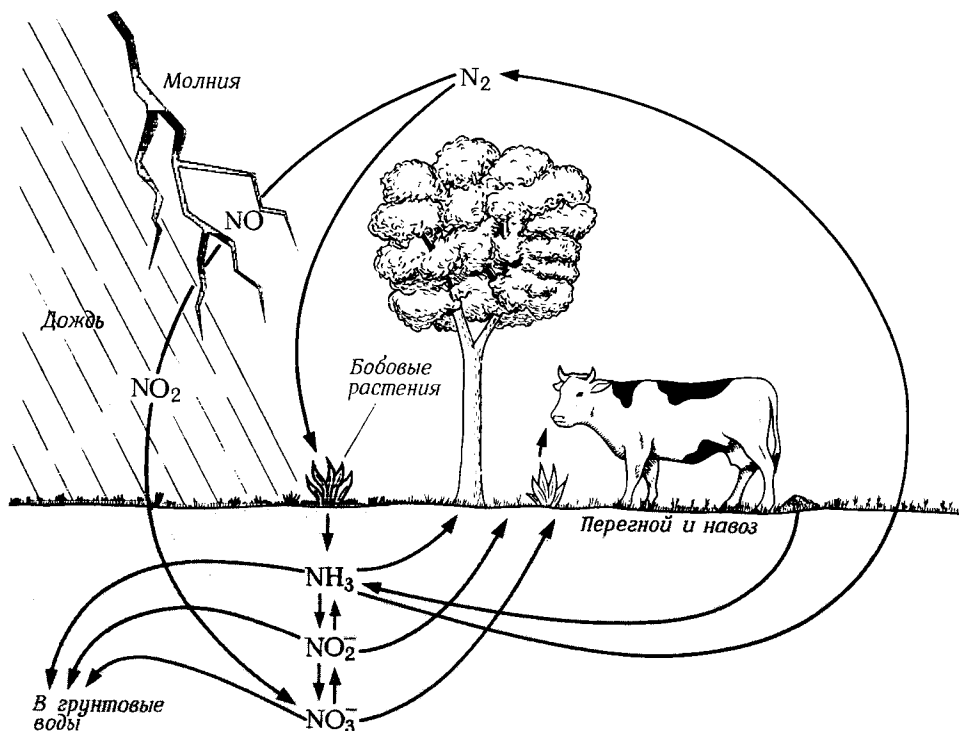


Рис. 21.24. Упрощенная схема кругооборота азота в природе с указанием некоторых важнейших реакций с участием азота. Основным источником азота является земная атмосфера, где он содержится в виде N_2 . Атмосферный азот переходит в связанное состояние при разряде молний во время грозы и в результате жизнедеятельности бобовых растений. Соединения азота накапливаются в почве в виде NH_3 (или NH_4^+), NO_2^- и NO_3^- . Все они растворимы в воде и могут вымываться из почвы грунтовыми водами. Эти соединения азота используются растениями в процессе роста и переходят в организмы животных, поедающих растения. Экскременты животных, а также мертвые растения и животные под воздействием некоторых бактерий разлагаются с выделением N_2 в атмосферу, чем и завершается круговорот азота в природе.

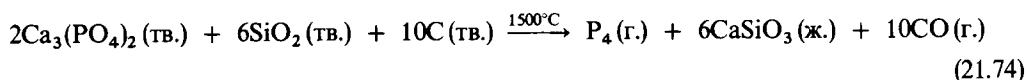
фиксация повысили количество связанного азота в биосфере. Одним из побочных эффектов этого вмешательства в кругооборот азота явилось повышенное загрязнение воды. Большая часть связанного азота в конце концов накапливается в почве в виде нитратов. Эти соединения очень хорошо растворяются в воде. Поэтому они легко вымываются из почвы и попадают в водоемы. Лишь часть вносимых в почву удобрений в конечном итоге усваивается растениями, для которых они предназначались. Попадая в водоем, нитраты стимулируют в нем рост растений, способствуя, например, быстрому разрастанию водорослей. После того как эти растения отмирают, их разложение приводит к поглощению O_2 из воды. Обеднение воды кислородом приводит к гибели рыб и других нуждающихся в кислороде организмов. Более того, после истощения запасов кислорода в воде начинается анаэробное разложение органического вещества. Этот процесс сопровождается выделением дурно пахнущих газов. Неразложившиеся растительные вещества опускаются на дно водоема, тем самым постепенно превращая его в болото, а затем в луговую низину. Описанный процесс насыщения водоемов удобрениями, приводящий к их перерождению, носит название **эвтрофикации**. Естественное протекание подобных процессов старения длится тысячелетиями. Различные виды человеческой деятельности приводят к попаданию питательных веществ в воду и тем самым существенно ускоряют процесс старения. Азот – не единственное питательное вещество, вызывающее эвтрофикацию. В следующем разделе мы обсудим еще один важный компонент питания растений – фосфор.

21.9. Фосфор

Фосфор имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^23p^3$. Подобно азоту, он проявляет степени окисления, начиная от -3 и кончая $+5$. Благодаря более низкой электроотрицательности фосфор чаще, чем азот, встречается в положительных состояниях окисления. Более того, соединения, в которых фосфор имеет степень окисления $+5$, не являются сильными окислителями, как соответствующие соединения азота. Соединения, в которых фосфор находится в состоянии окисления -3 , гораздо более сильные восстановители, чем соответствующие соединения азота.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

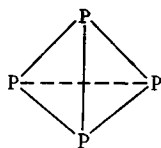
Фосфор встречается в природе главным образом в виде фосфатных минералов. Главным источником получения фосфора служит апатит, содержащий фосфат преимущественно в виде $Ca_3(PO_4)_2$. Залежи апатита находятся главным образом во Флориде, в западной части США, в Северной Африке и в СССР. Промышленное получение фосфора основано на восстановлении фосфата коксом* в присутствии SiO_2 :



В результате этой реакции получается аллотропная форма фосфора, называемая белым фосфором. Эта аллотропная форма отделяется от реакционной смеси перегонкой по мере протекания реакции.

Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул P_4 , схематически изображенных на рис. 21.25. Как было отмечено в разд. 8.7, ч. 1, валентные углы по 60° , как в молекуле P_4 , довольно редко встречаются в других молекулах. Они свидетельствуют о наличии очень напряженных связей, что согласуется с высокой реакционной способ-

* Коксом называют форму углерода, получаемую нагреванием угля без доступа воздуха.

P₄Рис. 21.25. Структура молекулы белого фосфора P₄.

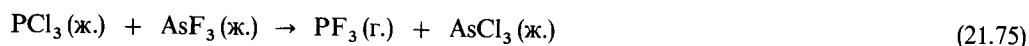
ностью белого фосфора. Эта аллотропная форма фосфора самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Она представляет собой белое воскообразное твердое вещество, которое плавится при 44,2°C и кипит при 280°C. При нагревании без доступа воздуха приблизительно до 400°C эта форма переходит в более устойчивую аллотропную форму, называемую красным фосфором. Красный фосфор не воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Кроме того, он значительно менее токсичен, чем белый. По-видимому, красный фосфор имеет цепную структуру, показанную на рис. 21.26.

ГАЛОГЕНИДЫ ФОСФОРА

Фосфор образует целый ряд соединений с галогенами. В табл. 21.10 перечислены некоторые свойства наиболее важных соединений фосфора с галогенами.

Мы уже обсуждали в других местах учебника электронное и геометрическое строение молекул галогенидов фосфора (см. разд. 7.5 и 7.6, ч. 1). Дипольные моменты (см. разд. 8.2, ч. 1) этих соединений, указанные в табл. 21.10, находятся в соответствии с их геометрическим строением. Соединения PX₃ обладают пирамидальной формой (см. рис. 21.4), и полный дипольный момент этих молекул зависит от полярности связей P—X. Можно заключить, что полярность связей P—X уменьшается в ряду P—F > P—Cl > P—Br > P—I. Этот ряд согласуется с разностью электроотрицательностей между фосфором и галогенами. Молекулы PF₅ обладают тригонально-бипирамидальной структурой (см. рис. 21.4), причем центральный атом фосфора обобществляет пять электронных пар с пятью атомами X. Дипольные моменты пяти связей P—X взаимно компенсируются, и полный молекулярный дипольный момент во всех случаях оказывается равным нулю.

Трифторид фосфора получают реакцией между другими фторидами:



Движущей силой этой реакции является большая прочность связи между фосфором и фтором по сравнению со всеми остальными связями других участников реакции (490 кДж/моль для P—F и 406 кДж/моль для As—F, 326 кДж/моль для P—Cl и 322 кДж/моль для As—Cl). Пентафторид фосфора можно получить непосредственным взаимодействием исходных элементов, а также взаимодействием PCl₅ и

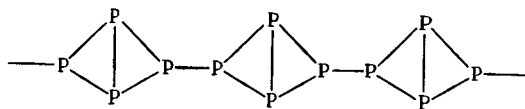


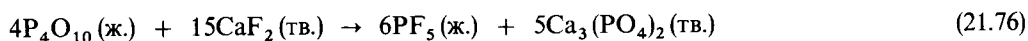
Рис. 21.26. Полимерная структура красного фосфора (модель; точные данные относительно этой структуры еще не установлены).

ТАБЛИЦА 21.10. Свойства соединений фосфора с галогенами

Свойство	PF ₃	PF ₅	PCl ₃	PCl ₅	PBr ₃	PBr ₅	PI ₃
Температура плавления, °C	-160	-94	-112	167	-40	—	61
Температура кипения, °C	-95	-85	76	— ^a	173	106	120 ^b
Дипольный момент, Д	1,0	0	0,78	0	0,5	0	0

^a Возгоняется при давлении 1 атм и 163 °C.^b При давлении 15 мм рт. ст.

AsF₃ или нагреванием P₄O₁₀ с CaF₂ в запаянной ампуле:

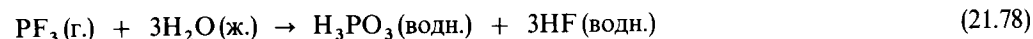


Трихлорид фосфора получают, пропуская поток сухого газообразного хлора над белым или красным фосфором. В избытке Cl₂ происходит дальнейшая реакция PCl₃ с образованием PCl₅. При взаимодействии жидкого брома с красным фосфором образуется трибромид фосфора. Добавление избытка брома приводит к образованию PBr₅. Однако в газообразном состоянии это соединение легко диссоциирует:



Триодид фосфора можно получать реакцией между белым фосфором и иодом в подходящем растворителе.

Галогениды фосфора гидролизуются при взаимодействии с водой. Эта реакция протекает легко, и поэтому большинство галогенидов фосфора дымит на воздухе, реагируя с водяными парами. В избытке воды такие реакции приводят к образованию соответствующей кислородсодержащей кислоты фосфора и галогеноводорода, например:

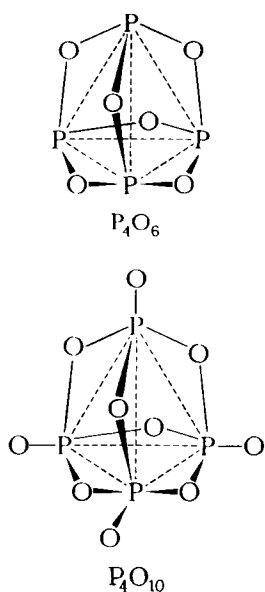
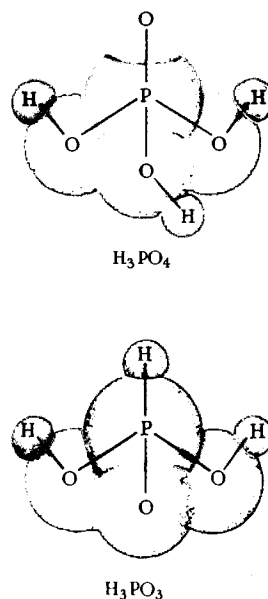


В условиях недостатка воды может образовываться газообразный галогеноводород, поэтому подобные реакции являются удобным способом получения галогеноводородов в лабораториях.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

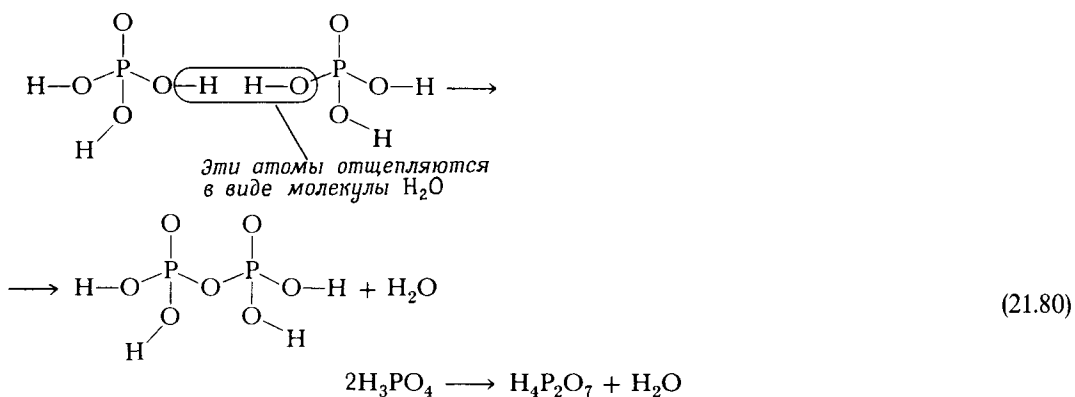
По-видимому, наиболее важными соединениями фосфора являются те, в которых он каким-либо образом связан с кислородом. Оксид фосфора(III) P₄O₆ получают при окислении белого фосфора в условиях недостатка кислорода. При окислении в условиях избытка кислорода образуется оксид фосфора(V) P₄O₁₀. Это соединение также легко получается при окислении P₄O₆. Оксид фосфора(III) иначе называют триоксидом фосфора по его эмпирической формуле; подобно этому, оксид фосфора(V) часто называют пентоксидом фосфора и пользуются его эмпирической формулой P₂O₅. В этих оксидах фосфор выступает в двух своих наиболее распространенных состояниях окисления, +3 и +5. На рис. 21.27 показана взаимосвязь между структурами молекул P₄O₆ и P₄O₁₀. Следует обратить внимание на сходство между этими молекулами и молекулой P₄, изображенной на рис. 21.25.

Оксид фосфора(V) является ангидридом слабой трехосновной фосфорной кислоты

Рис. 21.27. Структуры P_4O_6 и P_4O_{10} .Рис. 21.28. Структуры H_3PO_4 и H_3PO_3 .

H_3PO_4 . Действительно, P_4O_{10} имеет очень большое сродство к воде и поэтому используется как обезвреживающее средство. Оксид фосфора(III) является ангидридом фосфористой кислоты H_3PO_3 , которая представляет собой слабую двухосновную кислоту. На рис. 21.28 показаны структуры H_3PO_4 и H_3PO_3 . Атом водорода, который в молекуле H_3PO_3 присоединен непосредственно к атому фосфора, не является кислотным.

Одним из характерных свойств фосфорной и фосфористой кислот является их способность при нагревании вступать в реакции конденсации. Реакцией конденсации называется связывание двух или нескольких молекул с образованием более крупных молекул, которое сопровождается отщеплением небольшой молекулы, например H_2O . Именно так протекает реакция, в которой соединяются две молекулы H_3PO_4 с одновременным отщеплением одной молекулы H_2O :



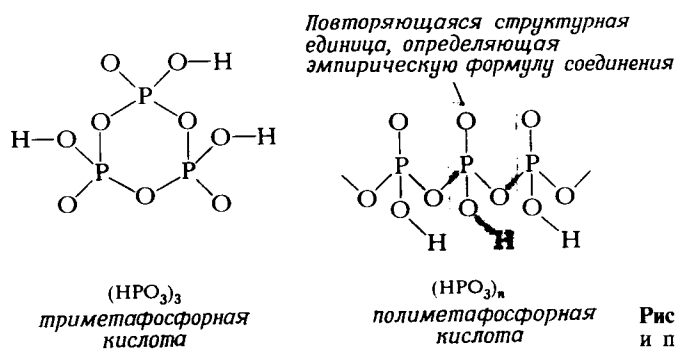


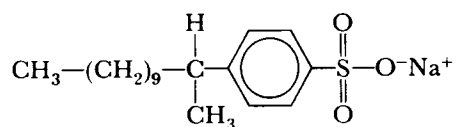
Рис. 21.29. Структуры триметафосфорной и полиметафосфорной кислот.

Дальнейшая конденсация приводит к образованию фосфатов с эмпирической формулой HPO_3 :



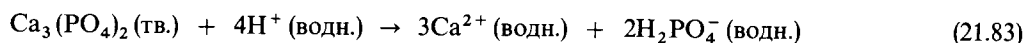
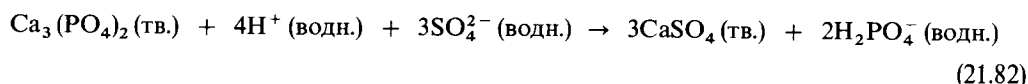
На рис. 21.29 показаны два фосфата с такой эмпирической формулой; один из них имеет циклическое строение, а другой полимерное. Все три кислоты, H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $(\text{HPO}_3)_n$, содержат фосфор со степенью окисления +5 и поэтому называются фосфорными кислотами. Чтобы различить их, пользуются приставками *орто*-, *пиро*- и *мета*-: H_3PO_4 называют ортофосфорной кислотой, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — пирофосфорной кислотой и HPO_3 — метафосфорной кислотой.

Фосфорная кислота и ее соли находят наиболее важное применение в производстве синтетических моющих средств и удобрений. В синтетических моющих средствах фосфаты часто находятся в форме триполифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (см. разд. 23.2). Типичный состав синтетического моющего средства таков: 47% фосфата, 16% отбеливателей, парфюмерных веществ и абразивов и 37% линейного поверхностно-активного алкилсульфоната наподобие показанного ниже:



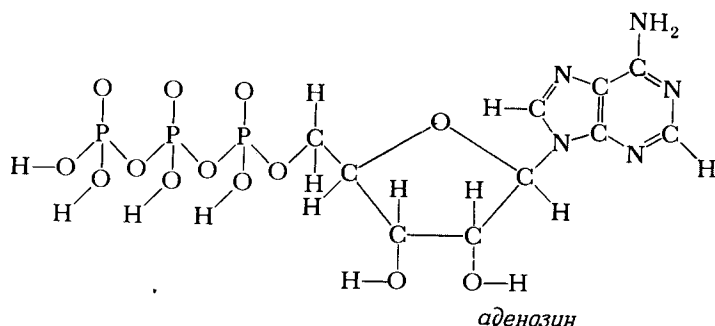
(Здесь использовано обозначение бензольного цикла, введенное в разд. 8.4, ч. 1.) Моющее действие подобных молекул описано в разд. 12.7, ч. 1. Фосфат-ионы образуют связи с ионами металлов, придающими жесткость воде. Это предотвращает ослабляющее действие таких ионов на поверхностно-активное вещество. Наличие фосфата, кроме того, повышает pH среды и таким образом предотвращает протонирование молекул поверхностно-активного вещества (присоединение к ним ионов H^+).

Большая часть добываемого апатита перерабатывается в удобрения. Добываемый из залежей апатит содержит большое количество песка и глины. На перерабатывающей фабрике из сырой руды удаляют песок, глину и органические вещества. Полученный концентрат транспортируют на заводы, где его превращают в фосфорную кислоту или в водорастворимые фосфатные удобрения. Входящий в состав апатита фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворим в воде ($\text{ПР} = 2,0 \cdot 10^{-29}$). Поэтому для использования в качестве удобрения его приходится переводить в растворимую форму. Это осуществляется обработкой апатитного концентрата серной или фосфорной кислотой:

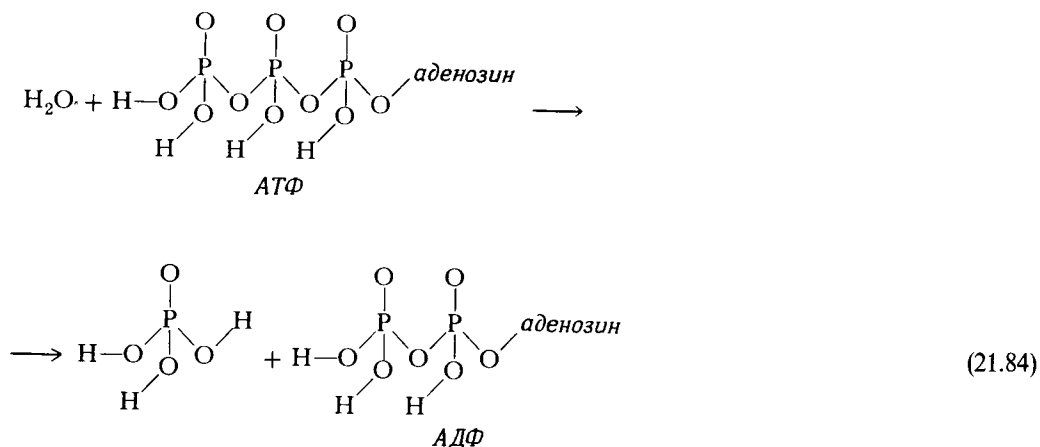


Смесь, получаемую при обработке размолотого апатита серной кислотой, после высушивания превращают в порошок и называют суперфосфатом. Образующийся в процессе получения суперфосфата CaSO_4 мало расходуется в почве, за исключением почв, обедненных кальцием или серой. Кроме того, CaSO_4 снижает концентрацию фосфора, который является основным компонентом удобрения. При обработке апатита фосфорной кислотой продукт не содержит CaSO_4 и обладает повышенным содержанием фосфора. Такой продукт называют тройным суперфосфатом. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ имеет достаточно большую растворимость, чтобы растения могли усваивать его, но по этой же причине он легко вымывается из почвы и попадает в водоемы, усиливая их эвтрофикацию.

Соединения фосфора играют важную роль в биологических системах. Этот элемент входит, например, в состав фосфатных групп молекул РНК и ДНК, ответственных за биосинтез белков и передачу наследственной информации. Он входит также в состав молекул аденозинтрифосфата (АТФ), при помощи которых запасается энергия в биологических клетках:



Связь $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ концевой фосфатной группы разрывается при гидролизе, в результате чего образуется аденозиндифосфат (АДФ). Эта реакция сопровождается выделением 33 кДж энергии:

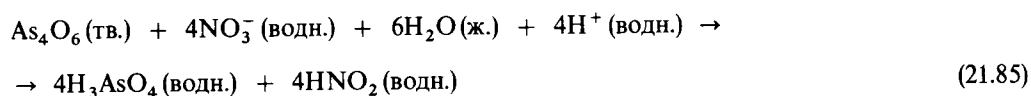


Выделяемая энергия используется для выполнения механической работы мышечного сокращения и во многих других биохимических реакциях (см. разд. 15.7 и рис. 18.8). О биологических свойствах фосфорсодержащих соединений более подробно рассказывается в гл. 25.

21.10. Мышьяк, сурьма и висмут

Мышьяк, сурьма и висмут встречаются в природе в форме сульфидных руд, As_4S_4 , As_2S_3 , Sb_2S_3 и Bi_2S_3 . Кроме того, эти элементы присутствуют в виде небольших примесей в рудах различных металлов, например Cu, Pb, Ag и Hg. Мышьяк и сурьма, подобно фосфору, проявляют аллотропию. Если быстро охлаждать нагретые до высокой температуры пары соответствующего элемента, оба элемента могут быть получены в виде мягких, желтых твердых веществ с неметаллическими свойствами. В такой аллотропной форме, аналогичной белому фосфору, эти элементы состоят из тетраэдрических молекул As_4 или Sb_4 . В результате нагревания или под воздействием света они переходят в серые формы с большим проявлением металлических свойств и теперь уже состоят не из молекул, а из атомных слоев. Для висмута более распространенной формой является красновато-белая, внешне похожая на металлическую. Этот элемент образует сплавы со многими металлическими элементами. Сплавы свинца, висмута и олова идут на изготовление легкоплавких заглушек в автоматических огнетушителях. При возникновении очага пожара заглушка расплавляется, и вода под давлением начинает разбрызгиваться в горящее помещение.

Мышьяк и сурьма по большинству химических свойств напоминают фосфор. Например, оба эти элемента образуют галогениды состава MX_3 и MX_5 , структура и химические свойства которых близки соответствующим галогенидам фосфора. Соединения этих элементов с кислородом также очень сходны с соответствующими соединениями фосфора, однако они не так легко достигают своей высшей степени окисления. Так, при горении мышьяка в кислороде образуется продукт формулы As_4O_6 , а не As_4O_{10} . Высший оксид мышьяка можно получить окислением As_4O_6 каким-либо сильным окислителем, например азотной кислотой:



С точки зрения критериев, обсуждавшихся в начале данной главы, висмут следует считать скорее металлом, чем неметаллом. Висмут обычно обнаруживает степень окисления +3 и мало склонен проявлять высшее состояние окисления +5, столь обычное для фосфора. Наиболее распространенным оксидом висмута является Bi_2O_3 . Это вещество нерастворимо в воде или в основном растворе, но растворяется в кислом растворе. Поэтому его относят к основным ангидридам. Как мы уже знаем, оксиды металлов характеризуются тем, что ведут себя как основные ангидриды.

21.11. Углерод, кремний и бор

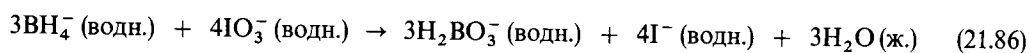
Из неметаллических элементов нам осталось рассмотреть только углерод, кремний и бор. Структуры углерода и кремния мы уже обсуждали в разд. 8.7, ч. 1. Углерод образует большое число соединений с водородом; многие из них упоминались в предыдущих главах. Систематическое изложение химии этих соединений составляет предмет органической химии и биохимии и проводится в гл. 24 и 25. Важнейшими не-

органическими соединениями углерода являются два его оксида, CO и CO₂. Оба эти вещества неоднократно упоминались в учебнике – их структура рассматривалась в гл. 7 и 8, ч. 1, а роль в окружающей нас среде в гл. 10, ч. 1. Кроме того, в гл. 15 и 16 обсуждались кислотные свойства водных растворов CO₂.

Напомним, что, как отмечалось в разд. 21.1, оксиды углерода и кремния значительно различаются по своим свойствам. Важнейшими соединениями кремния являются силикаты, которые можно рассматривать как производные кремнезема SiO₂. Химические свойства и строение силикатов, а также их роль в природе описаны в гл. 22.

Бор – единственный элемент группы 3A, который может считаться неметаллическим. Этот элемент в твердом состоянии имеет протяженную каркасную структуру. Температура плавления бора, 2300°C, является промежуточной между температурами плавления углерода, 3550°C, и кремния, 1410°C. Атом бора имеет электронную конфигурацию [He]2s²2p¹. Этот элемент во всех своих обычно встречающихся соединениях трехвалентен. Мы уже упоминали в разд. 7.7, ч. 1, что электронное окружение атома бора в его галогенидах является исключением из правила октета, поскольку в валентной оболочке бора имеется всего шесть электронов. По этой причине галогениды бора являются сильными льюисовыми кислотами (см. разд. 15.10).

Соли, содержащие боргидрид-ион BH₄⁻, широко используются как восстановители. Этот ион можно рассматривать как изоэлектронный аналог CH₄ или NH₄⁺. Меньший заряд центрального атома в BH₄⁻ означает, что атомы водорода в BH₄⁻ имеют «гидридный» характер, т.е. обладают некоторым отрицательным зарядом. Поэтому нет ничего удивительного в том, что боргидриды хорошие восстановители, как это иллюстрируется следующей реакцией:



Единственным заслуживающим внимания оксидом бора является B₂O₃. Это вещество представляет собой ангидрид борной кислоты, которая описывается формулой H₃BO₃ или B(OH)₃. Борная кислота является настолько слабой кислотой, что ее растворы используются для промывания глаз. При нагревании до 100°C ортоборная кислота отщепляет воду в результате реакции конденсации, подобно описанной в разд. 21.9. В этой реакции образуется метаборная кислота, полимерное вещество, имеющее формулу HBO₂:



При нагревании метаборной кислоты происходит дальнейшее отщепление воды:



Кислота H₂B₄O₇ называется тетраборной. Натриевая соль этой кислоты, содержащая гидратную воду Na₂B₄O₇ · 10H₂O (бура), встречается в виде залежей на дне высохших озер (например, в Калифорнии); ее нетрудно получить из других боратных минералов. Растворы буры обладают щелочными свойствами; это вещество включают в состав многих моющих и чистящих средств.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

Металлические и неметаллические элементы различаются по своим физическим и химическим свойствам. Неметаллические элементы не имеют характерных для металлов блеска, ковкости и пластичности, а также хорошей электро- и теплопроводности. В структуре твердых неметаллических элементов атомы окружены сравнительно небольшим числом ближайших соседей и связаны друг с другом ковалентными связями. Неметаллические элементы характеризуются более высокими энергиями ионизации и электроотрицательностями, чем металлические элементы. Растворимые оксиды неметаллических элементов обычно образуют водные растворы, обладающие кислотными свойствами; по этой причине неметаллические оксиды называют **кислотными ангидридами**. В отличие от них растворимые оксиды металлов образуют основные растворы, и поэтому называются **основными ангидридами**.

У элементов любой отдельно взятой группы с возрастанием атомного номера происходит увеличение атомного радиуса и соответственно уменьшение электроотрицательности и энергии ионизации. Металлический характер элементов изменяется в зависимости от их электроотрицательности. В семействах неметаллических элементов первый член каждого семейства значительно отличается от остальных его членов. Во-первых, он образует не более четырех связей с другими атомами (т.е. число электронов в валентной оболочке его атома ограничено октетом). Кроме того, он обнаруживает намного большую способность к образованию π -связей, чем более тяжелые элементы той же группы.

Химия элементов, образующих группу благородных газов, довольно ограничена, поскольку эти элементы обладают чрезвычайно устойчивыми электронными конфигурациями. Единственными примерами, свидетельствующими о наличии реакционной способности у благородных газов, являются фториды и оксиды ксенона, а также KrF_2 .

Элементы семейства галогенов в свободном состоянии существуют в виде двухатомных молекул. Эти элементы, каждый в своем периоде, обладают наиболее высокой электроотрицательностью. Степени окисления всех галогенов, за исключением фтора, изменяются от -1 до $+7$. Фтор, будучи самым электроотрицательным среди всех элементов периодической системы, ограничен степенями окисления 0 и -1 . В семействе галогенов способность свободного элемента переходить в состояние окисления -1 (другими словами, окислительная способность элемента) уменьшается с возрастанием атомного номера. Галогены образуют друг с другом так называемые **интергалогенные соединения**. У высших интергалогенных соединений XX'_n в качестве элемента X могут выступать Cl , Br или I , а в качестве X' — почти всегда только F ; индекс n может принимать значения 3 , 5 или 7 .

Кислородсодержащие кислоты и оксианионы таких элементов, как Cl , Br и I , являются сильными окислителями и широко используются в качестве отбеливающих средств и окислителей. Окислительная способность кислородсодержащих кислот галогенов уменьшается с возрастанием степени окисления галогена.

Группа элементов $6A$ начинается с очень распространенного и типично неметаллического элемента кислорода, а завершается мало распространенным и довольно металлическим по характеру элементом теллуром. Для элементов группы $6A$ в целом характерны более низкие электроотрицательности, чем для соседних с ними по периоду элементов группы галогенов. За исключением кислорода, для элементов группы $6A$ известны степени окисления от -2 до $+6$. Кислород обычно проявляет в своих соединениях степень окисления -2 , но в **пероксидах**, содержащих связь $\text{O}-\text{O}$, он обнаруживает степень окисления -1 . Кислород — наиболее распространенный и широко используемый окислитель. Его аллотропная форма озон (O_3) обладает еще более сильными окисли-

тельными свойствами, чем обычный кислород (O_2).

Сера в элементарном состоянии существует в нескольких аллотропных формах; наиболее устойчивая из них состоит из циклических молекул S_8 . Этот элемент обнаружен в больших подземных отложениях, из которых его извлекают, применяя **процесс Фраша**. Сера проявляет в своих соединениях степени окисления от $+6$ до -2 . Наиболее важным ее соединением является серная кислота, обладающая свойствами сильной кислоты. Серная кислота представляет собой хорошее обезвоживающее средство и имеет высокую температуру кипения. Эта кислота – наиболее широко применяемый промышленный химикат.

Сера широко распространена в природе в виде сульфидных руд, которые вместе с тем являются важным сырьем для получения целого ряда металлов. По химическим свойствам селен и теллур во многом сходны с серой, в особенности в том, что касается образования оксидов и оксианионов.

Элементы группы 5A проявляют самые разнообразные свойства, от сильно неметаллических у азота до явно металлических у висмута. Азот и фосфор обнаруживают степени окисления от $+5$ до -3 . Фосфор, не столь электроотрицательный, как азот, чаще, чем азот, встречается в состояниях с положительными степенями окисления. Важнейшим источником азота служит земная атмосфера, в которой он существует в виде молекул N_2 . Наиболее важным промышленным процессом связывания N_2 в соединения является процесс получения аммиака по методу Габера. Другой важный промышленный процесс, **процесс Оствальда**, используется для превращения NH_3 в азотную кислоту HNO_3 . Это сильная кислота и одновременно хороший окислитель. Соединения азота применяются как важные сельскохозяйственные удобрения.

Фосфор, соединения которого также служат важными удобрениями, встречается в природе в виде ряда фосфатных минералов. Этот элемент существует в нескольких аллотропных формах, в том числе в форме так называемого «белого» фосфора, для

которого характерны высокая реакционная способность и тетраэдрические молекулы P_4 . Фосфор образует с галогенами соединения формульного состава PX_3 и PX_5 . При гидролизе этих соединений образуются соответствующие кислородсодержащие кислоты фосфора и галогеноводороды. Фосфор образует два оксида, P_4O_6 и P_4O_{10} . Соответствующие им кислоты, фосфорная и фосфористая, при нагревании вступают в реакции конденсации. Мышьяк и сурьма по химическим свойствам очень напоминают фосфор. Закономерное усиление металлического характера элементов одной группы при возрастании атомного номера хорошо заметно на свойствах висмута, который чаще всего встречается в состоянии окисления $+3$.

Бор обычно проявляет степень окисления $+3$, как, например, в оксиде бора B_2O_3 и в борной кислоте H_3BO_3 . Эта кислота легко вступает в реакции конденсации.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Основываясь на положении данного элемента в периодической таблице или на его свойствах, относить этот элемент к металлам, полуметаллам или неметаллам.
2. Приводить примеры, показывающие различия в свойствах первого члена каждого семейства неметаллических элементов и остальных элементов той же группы, и объяснять эти различия.
3. Объяснять, чем отличаются структуры металлических и неметаллических элементов.
4. Объяснять смысл терминов «основные ангидриды» и «кислотные ангидриды» и приводить соответствующие примеры.
5. Предсказывать относительную электроотрицательность и металлический характер любых двух членов какой-либо группы или периода.
6. Предсказывать максимальную и минимальную степень окисления любого неметаллического элемента из числа обсуждавшихся в данной главе. Приво-

- дить примеры соединений, содержащих рассматриваемый элемент, в каждом из этих состояний окисления.
7. Указывать, где чаще всего встречается каждый неметаллический элемент, описанный в данной главе. (Например, кислород встречается в атмосфере, фтор в CaF_2 и т.д.)
 8. Указывать наиболее распространенную молекулярную форму каждого неметаллического элемента, обсуждавшегося в данной главе. (Например, кислород встречается в форме O_2 , селен образует цепочки атомов Se и т.п.)
 9. Объяснять, почему ксенон образует несколько соединений с фтором и кислородом, криптон образует только KrF_2 , а более легкие элементы семейства благородных газов не способны, насколько это известно до сих пор, образовывать соединения.
 10. Записывать формулы известных фторидов, оксифторидов и оксидов ксенона и описывать относительную устойчивость оксидов ксенона по сравнению с его фторидами.
 11. Описывать электронное и геометрическое строение известных соединений ксенона.
 12. Составлять полные химические уравнения хотя бы для одного способа получения каждого галогена из его природных источников.
 13. Рассказывать по крайней мере об одном важном применении каждого из элементов группы галогенов.
 14. Составлять полное химическое уравнение, описывающее получение каждого из галогеноводородов.
 15. Приводить примеры двухатомных и высших интергалогенных соединений и описывать их электронное и геометрическое строение.
 16. Называть кислородсодержащие кислоты галогенов или их оксианионы по заданной химической формуле, или наоборот.
 17. Описывать, как изменяется кислотность и окислительная способность в ряду кислородсодержащих кислот хлора.
 18. Описывать химические и физические свойства пероксида водорода и метод его получения.
 19. Указывать формулы наиболее распространенных оксидов серы и свойства их водных растворов.
 20. Составлять полные химические уравнения образования серной кислоты из серы и описывать важнейшие свойства этой кислоты.
 21. Проводить сравнение между химическими свойствами селена и теллура и свойствами серы (указывать распространенные степени окисления, а также формулы оксидов и кислородсодержащих кислот).
 22. Приводить хотя бы по одному примеру каждого из соединений азота, в которых он находится в состояниях окисления -3 , -1 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, или $+5$.
 23. Составлять полные уравнения получения азотной кислоты по процессу Оствальда, исходным веществом для которого является NH_3 .
 24. Описывать получение элементного фосфора из его руд, составляя полные уравнения реакций.
 25. Приводить формулы и описывать строение устойчивых галогенидов и оксидов фосфора.
 26. Составлять полные уравнения реакций между галогенидами или оксидами фосфора с водой.
 27. Описывать реакцию конденсации и приводить примеры протекания такой реакции с участием соединений фосфора и бора.

Важнейшие понятия

К важнейшим понятиям и выражениям, впервые введенным в данной главе, относятся следующие:

Интергалогенное соединение (разд. 21.3) образуется двумя различными галогенами, например IBr , BrF_3 и ICl_3 .

Кислотный ангидрид (разд. 21.1) — оксид, при растворении которого в воде образуется кислота; растворимые оксиды неметаллов являются кислотными ангидридами.

Основной ангидрид (разд. 21.1) — оксид, при растворении которого в воде образует-

ся основание; растворимые оксиды металлов являются основными ангидридами.

Процесс Оствальда (разд. 21.8) – используется для получения азотной кислоты из аммиака. В этом процессе NH_3 каталитически окисляется кислородом O_2 в NO , затем NO окисляется на воздухе в NO_2 , и,

наконец, растворением NO_2 в воде получают HNO_3 .

Реакция конденсации (разд. 21.9) – связывание двух или нескольких молекул с образованием более крупных молекул, сопровождающееся отщеплением каких-либо и больших молекул, например H_2O .

ЗАДАЧИ

Периодические закономерности

21.1. Укажите два химических и два физических свойства, по которым какой-либо неметаллический элемент отличается от металлического.

21.2. На основе материала данной главы и предшествующих глав учебника (воспользуйтесь предметным указателем в конце книги) составьте перечень физических и химических свойств элементов кислорода и цинка. Каким образом эти свойства оправдывают то, что один из них относят к неметаллам, а другой к металлам?

21.3*. Какие особенности общего характера отличают оксиды металлических элементов от оксидов неметаллических элементов?

21.4. Укажите на примере CaO и SO_3 , по каким свойствам оксиды металлических элементов отличаются от оксидов неметаллических элементов. В случае необходимости напишите полные уравнения реакций.

21.5*. Какой элемент группы 5A должен сильнее всего проявлять металлический характер? Укажите два свойства элементов, по которым можно сравнивать металлический характер элементов в пределах группы.

21.6*. Из каждой перечисленной ниже пары веществ выберите то, которое имеет более полярные связи: а) NF_3 и IF_3 ; б) N_2O_3 и Bi_2O_3 ; в) BN и BF_3 ; г) HF и H_2Te ; д) CO_2 и SnO_2 . В каждом случае обоснуйте свой выбор.

21.7. Высшее соединение азота с фтором имеет формулу NF_3 , тогда как фосфор и мышьяк легко образуют такие фториды, как PF_5 и AsF_5 . Объясните причину этого различия в свойствах азота по сравнению с фосфором и мышьяком.

21.8. Каким образом с помощью данных об атомном строении элементов группы 5A (см. разд. 8.7, ч. 1) можно объяснить важное различие в способности образовывать химические связи у самого легкого элемента этой группы по сравнению со всеми остальными ее элементами?

21.9. Дайте краткое объяснение каждого из

следующих экспериментальных фактов: а) AsF более сильный восстановитель, чем NH ; б) HNO_3 более сильный окислитель, чем H_3PO_4 ; в) Cl_2 способен окислять серу, превращая ее в H_2S .

[21.10]. Электроотрицательность любого элемента можно считать зависящей от его степени окисления. Какой именно должна быть зависимость электроотрицательности от степени окисления элемента? Хотя марганец (Mn) как элемент по своим свойствам совершенно отличается от хлора, свойства оксианиона MnO_4^- сходны со свойствами ClO_4^- . Укажите по крайней мере два примера, иллюстрирующие это сходство (возможно, вам придется заглянуть в справочники; обратите при этом внимание к таким свойствам, как кислотно-основные характеристики, окислительно-восстановительные свойства, растворимость и т.п.), и обсудите установленные вами факты с учетом электроотрицательности центрального атома в каждом оксионе.

Галогены и благородные газы

21.11*. Напишите химическую формулу для каждого из перечисленных ниже соединений и укажите в каждом из них степень окисления атома галогена или благородного газа: а) хлорноватая кислота; б) трифторид брома; в) оксид тетрафторид ксенона; г) иодная кислота; д) иодат-ион; е) хлорит калия; ж) бромноватистая кислота; з) трийодид калия, и) иодид фосфора(III).

21.12. Напишите полное химическое уравнение промышленного получения каждого элемента семейства галогенов.

21.13*. Вычислите молярную концентрацию водного раствора фтористоводородной (плавиковой) кислоты, содержащего 50,0 вес.% HF и имеющего плотность $1,155 \text{ г/см}^3$.

21.14. Объясните закономерности в изменении первой энергии ионизации среди галогенов с учетом изменений их атомного радиуса.

21.15. Почему нельзя получить элементный

фтор из водного раствора? В каких отношениях процесс получения фтора напоминает процесс получения элементного хлора в электролизере Даунса (см. разд. 19.6)? Чем отличаются эти процессы?

21.16*. Составьте полное химическое уравнение, описывающее способы получения каждого из следующих веществ: а) HF ; б) I_2 ; в) XeF_4 ; г) $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$; д) SF_6 ; е) HIO_3 .

21.17. Установлено, что кислотность оксианов галогенов в водном растворе при одинаковой степени окисления центрального атома уменьшается в ряду $\text{хлор} > \text{бром} > \text{йод}$. Объясните эту закономерность.

21.18. Составьте и уравняйте чисто ионные уравнения реакций между каждым из следующих веществ и водой: а) PBr_3 ; б) IF_3 ; в) BrCl ; г) Br_2 ; д) ClO_2 (продуктом этой реакции является хлорноватая кислота); е) HI .

21.19*0 Интергалогенное соединение BrF_3 (ж.) реагирует с фторидом мышьяка(V) по типу льюисовых кислотно-основных реакций с образованием соли $(\text{BrF}_2)(\text{SbF}_6)$. Напишите льюисову (валентную) структуру как для катиона, так и для аниона в этом веществе и опишите их предполагаемое геометрическое строение.

21.20. Укажите важнейшие причины того, что йод образует молекулы IF_7 , тогда как хлор образует устойчивые молекулы ClF_3 , неустойчивые молекулы ClF_5 и, насколько установлено до сих пор, не образует молекул ClF_7 .

21.21*. Составьте полные химические уравнения для каждой из перечисленных ниже реакций (некоторые из них аналогичны реакциям, рассмотренным в тексте данной главы, но не совпадают с ними): а) бром образует гипобромит-ион при взаимодействии с водным раствором основания; б) бром реагирует с водным раствором пероксида водорода, и при этом выделяется O_2 ; в) бромоводород образуется при нагревании бромида кальция с фосфорной кислотой; г) бромоводород образуется при гидролизе бромида алюминия; д) водный раствор фтороводорода реагирует с твердым карбонатом кальция, образуя водонерастворимый фторид кальция.

21.22*. Составьте полную сбалансированную полуреакцию восстановления ClO_3^- до Cl_2 и полное уравнение восстановления ClO_3^- до Cl_2 при помощи Fe^{2+} (водн.), который окисляется в Fe^{3+} (водн.). Вычислите стандартный потенциал этой реакции (воспользуйтесь приложением Е и рис. 21.10).

21.23. Составьте сбалансированные уравнения полуреакций и полное уравнение реакции восстановления ClO_3^- до Cl_2 хлорид-ионом в водном растворе. Вычислите стандартный потенциал этой реакции.

[21.24]. Составьте сбалансированную полу-

реакцию для а) восстановления HClO_2 до Cl_2 ; б) окисления Cl^- в HClO_2 . В каждом случае вычислите стандартный потенциал реакции по восстановительным потенциалам, указанным на рис. 21.10.

Элементы группы 6А

21.25*. Напишите формулу каждого из перечисленных ниже соединений и укажите для него степень окисления центрального атома, являющегося элементом группы 6А: а) сероводород; б) селенистая кислота; в) триоксид теллура; г) гидросульфит калия; д) пероксид кальция; е) сульфид алюминия(III); ж) ортотеллуровая кислота; з) селенат-ион; и) тиосульфат-ион.

21.26. Назовите следующие соединения или ионы: а) K_2SeO_4 ; б) H_2Te ; в) HSO_4^- ; г) O_3 ; д) FeS_2 ; е) SeF_6 ; ж) NaHSO_4 .

21.27. Напишите полное химическое уравнение реакции получения каждого из следующих веществ: а) Se ; б) H_2Te ; в) H_2SeO_3 ; г) S_8 ; д) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$; е) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

21.28*. Каким свойством атомов главным образом объясняется изменение электроотрицательности элементов группы 6А?

21.29. Сравните сродство к электрону элементов группы 6А и соседних с ними по периодам галогенов. Чем объясняется меньшее сродство к электрону элементов группы 6А?

21.30*. Какой объем SO_2 (г.) при 200°C и давлении 10 мм рт.ст. образуется при сжигании 600 г H_2S ?

21.31. Хотя присоединение одного электрона к атому любого элемента группы 6А является экзотермической реакцией (см. табл. 21.8), присоединение второго электрона с образованием X^{2-} (г.) для всех этих элементов – сильно эндотермическая реакция [например, $\text{S}^-(\text{г.}) + e^- \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{г.}), \Delta H = +590 \text{ кДж/моль}$]. С учетом этого объясните, почему в твердых соединениях серы с металлами она находится не в виде иона S^- , а в виде иона S^{2-} (например, почему существует соединение Na_2S , а не NaS).

21.32*. Напишите полные уравнения для каждой из следующих реакций: а) растворение диоксида селена в воде; б) реакция гипероксида натрия с водой; в) реакция твердого сульфида цинка с соляной кислотой; г) реакция серной кислоты с твердым иодидом калия; д) разложение водного раствора пероксида водорода.

21.33. Элементарная сера способна реагировать при соответствующих условиях с Fe , F_2 , O_2 и H_2 . Напишите для каждой из этих реакций полное уравнение. В каких из этих реакций сера выступает в роли восстановителя, а в каких – в роли окислителя?

21.34*. Один из методов, предложенных для удаления SO_2 из отходящих газов теплоэлек-

тростанций, заключается в реакции SO_2 с водным раствором H_2S . В результате этой реакции должна образовываться элементарная сера. Напишите полное уравнение этой реакции. Какой объем H_2S при 27°C и 740 мм рт.ст. должен потребоваться для удаления SO_2 , образующегося при сжигании 1 тонны угля, в котором содержится 3,5 вес.% серы? Какое количество элементарной серы будет получено при этом? Расчеты проводите в предположении о 100%-ной эффективности всех обсуждаемых реакций.

21.35. Напишите льюисовы (валентные) структуры для перечисленных ниже соединений и укажите для каждого из них предполагаемое геометрическое строение: а) TeO_2 (г.); б) SeO_4^{2-} ; в) S_2Cl_2 ; г) хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl ; д) H_6TeO_6 .

21.36*. Водный раствор SO_2 служит восстановителем для восстановления а) водного раствора KMnO_4 до MnSO_4 (тв.); б) кислого водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до водного раствора иона Cr^{3+} ; в) водного раствора нитрата ртути(II) в металлическую ртуть. Напишите полное уравнение каждой из этих реакций.

21.37. В кислом растворе феррицианид-ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ окисляется при помощи H_2O_2 в феррицианид-ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. В основном растворе феррицианид-ион восстанавливается под действием H_2O_2 в ферроцианид-ион. Напишите сбалансированные чисто ионные уравнения каждой из этих двух реакций.

Элементы группы 5A

21.38. Напишите формулы каждого из перечисленных ниже соединений и укажите в них степень окисления элемента группы 5A: а) азотистая кислота; б) фосфит калия; в) оксид фосфора(III); г) гидразин; д) дигидрофосфат кальция; е) азид калия; ж) мышьяковая кислота; з) сульфид сурьмы(III).

21.39*. Напишите полные уравнения или последовательность уравнений, описывающие простые или сложные процессы промышленного получения каждого из следующих веществ: а) белый фосфор; б) аммиак; в) азотная кислота; г) суперфосфат.

21.40. Напишите льюисовы (валентные) структуры каждой из следующих молекулярных частиц: а) NH_4^+ ; б) HNO_3 ; в) NO_2 ; г) P_4S_{10} ; д) HPO_4^{2-} ; е) N_2H_5^+ .

21.41*. Какое из указанных ниже соединений при растворении в воде должно образовывать кислый раствор, а какое — основной: а) NH_4Br ; б) P_4O_6 ; в) NO_2 ; г) N_2H_4 ; д) Na_3AsO_4 ?

21.42. Сравните энергии связи $\text{X}-\text{X}$ в азоте, кислороде и фторе в их устойчивых состояниях при нормальных условиях; объясните закономерности в изменении энергий связи $\text{X}-\text{X}$.

21.43. Почему фосфор не образует при комнатной температуре двухатомных молекул F_2 в отличие от азота N_2 ?

21.44*. По указанным ниже теплотам образования вычислите ΔH равновесия $\text{P}_4(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{P}_2(\text{г.})$. Для $\text{P}_2(\text{г.})$ $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = +146$ кДж/моль; для $\text{P}_4(\text{тв.})$ $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = +17$ кДж/моль; для $\text{P}_4(\text{тв.})$ $\Delta H(\text{сублимации}) = +112$ кДж/моль.

21.45. Сравните значения первой энергии ионизации фосфора и серы (см. табл. 21.8 и 21.9) и объясните различие между ними с учетом электронного строения их атомов.

21.46*. Напишите сбалансированные чисто ионные уравнения каждой из следующих реакций: а) сжигание гидразина в избытке газообразного фтора (продуктом является NF_3); б) восстановление гидразином водного раствора селенита натрия до металлического селена (продуктом окисления гидразина является N_2); в) окисление гидроксиламина в N_2 в водном растворе при помощи иона Cu^{2+} (который восстанавливается до металлической меди); г) реакция водного раствора азид-иона с хлором в результате которой образуется N_2 .

21.47. Напишите сбалансированное чисто ионное уравнение каждой из следующих реакций: а) реакция разбавленного раствора азотной кислоты с металлическим цинком, в результате которой образуется закись азота; б) реакция концентрированной азотной кислоты и серы с образованием NO_2 ; в) окисление SO_2 концентрированной азотной кислотой с образованием оксида азота; г) реакция мочевины и воды с образованием аммиака и CO_2 .

21.48*. Сельскохозяйственное удобрение для подкормки газонов содержит 18 вес.% азота. Весь этот азот входит в удобрение в виде мочевины. Каково содержание (в весовых процентах) мочевины в удобрении?

21.49. Объясните, почему азотная кислота является сильной кислотой, а фосфорная кислота — слабой кислотой.

21.50*. Пентахлорид фосфора в твердом состоянии имеет одну модификацию с ионной решеткой, состоящей из ионов PCl_4^+ и PCl_6^- . Напишите льюисовы (валентные) структуры эти ионов и предскажите их геометрическое строение. Какая гибридизация орбиталей используется атомом фосфора в каждом из этих ионов для образования связей с атомами хлора? Почему PCl_5 в твердом состоянии существует в виде ионного соединения, тогда как в газовой фазе его устойчивой формой являются нейтральные молекулы?

21.51*. Напишите полные сбалансированные уравнения каждой из следующих полуреакций: а) восстановление нитрат-иона до NO в кислом растворе; б) окисление N_2O в NO в кислом рас-

творе. Определите стандартный потенциал каждой из этих полуреакций. (Воспользуйтесь для этого рис. 21.23.)

[21.52]. Напишите сбалансированные уравнения каждой из следующих полуреакций: а) восстановление NO_2 до NO в кислом растворе; б) окисление NH_4^+ в NO_3^- в кислом растворе. Определите стандартный потенциал каждой из этих полуреакций. (Воспользуйтесь с этой целью рис. 21.23.)

Дополнительные задачи

21.53. Триоксид ксенона в сильно основном растворе диспропорционирует с образованием термически устойчивого перксенат-иона XeO_6^{4-} . Как описать химическую связь в этом ионе с учетом гибридизации валентных орбиталей ксенона? Какое геометрическое строение должен иметь этот ион?

21.54. Хлорид-ион в водном растворе окисляется в Cl_2 (водн.) каждым из следующих реагентов: а) MnO_2 (тв.); б) MnO_4^- (водн.); в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (водн.). Напишите для каждого случая сбалансированное чисто ионное уравнение реакции.

21.55. Дайте правдоподобное объяснение каждого из следующих фактов: а) белый фосфор, в отличие от красного, обладает довольно большой летучестью; б) добавление SF_4 к воде приводит к образованию кислого раствора; в) гексафторид ксенона является устойчивым соединением, тогда как гексафторид криптона неизвестен; г) азот широко распространен в природе в виде свободного элемента, тогда как фосфор встречается только в соединениях.

21.56*. Каковы главные причины того, что ксенон образует целый ряд устойчивых фторидов, а аргон, насколько это известно, не обладает аналогичной реакционной способностью?

21.57. Какой вывод следует сделать из того факта, что энтальпии образования оксидов ксенона положительны?

[21.58]. Пользуясь термохимическими данными из табл. 21.2 и приложения Г, вычислите средние энергии связи $\text{Xe}-\text{F}$ в XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 . К какому выводу приводит закономерность, наблюдаемая в этих энергиях?

21.59*. Напишите сбалансированные химические уравнения, позволяющие объяснить указанные ниже факты (если в данной главе не окажется сходных реакций, правильные выводы вам удастся сделать, основываясь на аналогиях в продуктах реакций). а) При внесении горящего металлического натрия в атмосферу чистого HCl горение металла продолжается. б) Продувание газообразного SO_2 через жидкий бром, покрытый слоем воды, приводит к образованию

раствора с большой кислотностью. После его перегонки получают водный раствор HBr . Оставшаяся жидкость по-прежнему имеет высокую кислотность. в) При добавлении брома к основному раствору гипохлорита калия образуется нерастворимый бромат калия. г) При реакции между бромноватой кислотой и SO_2 образуется Br_2 (водн.). д) Действие ClF_3 на хлорид урана (IV) приводит к образованию фторида урана (VI).

21.60*. Напишите формулу ангидрида каждой из следующих кислот: а) H_3PO_3 ; б) HClO_4 ; в) H_3AsO_4 ; г) H_3BO_3 ; д) H_2SO_4 ; е) H_2CO_3 .

21.61. При взаимодействии SF_4 (г.) с фторидами больших катионов, например CsF (тв.), образуется ион SF_5^- . Напишите льюисову (валентную) структуру SF_5^- и предскажите геометрическое строение этого иона.

21.62. Напишите сбалансированные уравнения каждой из описанных ниже реакций (вам придется догадаться, какими должны быть те или иные продукты этих реакций, но, основываясь на материале данной главы, вы в состоянии сделать правильные выводы). а) Восстановление селенистой кислоты гидразином в водном растворе с образованием элементарного селена. б) Нагревание ортотеллуровой кислоты до 200°C с образованием ангидрида этой кислоты. в) Получение селеноводорода действием водного раствора кислоты на селенид алюминия. г) Реакция озона с водным раствором иодида, среди продуктов которой находятся O_2 и OH^- . д) Термическое разложение нитрата свинца(II) приблизительно при 400°C на оксид свинца(II) и NO_2 .

21.63*. Вычислите массу иодида натрия, который при реакции с избытком фосфорной кислоты образует такое количество HI , чтобы можно было получить 2,50 л 4,80 М раствора.

21.64. Какое давление создает газ, выделяющийся при полном разложении 0,654 г XeO_3 на свободные элементы при 48°C в объеме 0,452 л?

21.65. В кислом водном растворе сероводород восстанавливает: а) Fe^{3+} до Fe^{2+} ; б) Br_2 до Br^- ; в) MnO_4^- до Mn^{2+} ; г) HNO_3 до NO_2 . Во всех случаях при надлежащих условиях продуктом реакции является элементарная сера. Напишите для каждого случая сбалансированное чисто ионное уравнение реакции.

21.66*. Для составления растворов гипосульфита, применяемого в фотографическом процессе, часто используют тиосульфат аммония. Какое количество тиосульфата аммония необходимо для приготовления 10,8 л 0,28 М раствора?

21.67*. Пероксид водорода способен окислять а) K_2S в S ; б) SO_2 в SO_4^{2-} ; в) NO_2^- в NO_3^- ; г) As_2O_3 в AsO_4^{3-} ; д) Fe^{2+} в Fe^{3+} . На-

пишите сбалансированные чисто ионные уравнения этих реакций окисления в водном растворе.

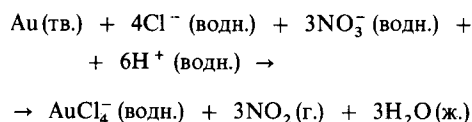
21.68. Пероксид водорода способен восстанавливать а) MnO_4^- до Mn^{2+} ; б) Cl_2 до Cl^- ; в) Ce^{4+} до Ce^{3+} ; г) O_3 до H_2O . Напишите сбалансированные чисто ионные уравнения этих реакций восстановления в кислых водных растворах.

21.69. Традиционный лабораторный способ получения газообразного азота заключается в термическом разложении нитрита аммония. Напишите полное уравнение этой реакции. Вычислите объем газообразного азота, собранного над поверхностью воды при 22°C и давлении 1 атм в результате разложения 3,26 г NH_4NO_2 .

21.70*. Производство азотной кислоты в США составляет приблизительно $7,3 \cdot 10^9$ кг. Какой объем аммиака при давлении 45 атм и 25°C необходим для получения этого количества HNO_3 в процессе Оствальда, если исходить из того, что его общая эффективность достигает 92%?

21.71. Напишите полные уравнения реакций каждого из перечисленных ниже веществ с водой: а) оксид фосфора(V); б) бромид фосфора(III); в) оксид мышьяка(III); г) нитрид лития; д) диоксид азота.

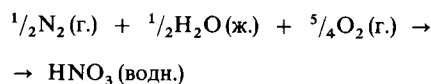
21.72. Смесь, состоящая из трех частей (по объему) концентрированной соляной кислоты и одной части азотной кислоты, называется «царской водкой». Эта смесь кислот растворяет золото, согласно реакции



Какая масса NO_2 образуется при реакции избытка царской водки с 0,365 г Au?

21.73. Как объяснить, что сродство к элементарному азоту (см. табл. 21.9) намного положительнее, чем у других элементов группы 5A. Как объяснить, что оно положительнее, чем у углерода (-122 кДж/моль) или у кислорода (-144 кДж/моль)?

[21.74]. При 25°C HNO_3 (водн.) характеризуется следующими термодинамическими данными: $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -207,3$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{\text{обр}} = -111,3$ кДж/моль. Вычислите ΔH° и ΔG° реакции



Высказывалось предположение, что при наличии соответствующего катализатора атмосферные газы могли бы реагировать друг с другом, превращая океаны в разбавленный раствор азотной кислоты. Возможен ли такой процесс с точки зрения термодинамических представлений?

21.75*. Изобразите льюисовы (валентные) структуры веществ, образующихся в каждой из следующих реакций конденсации: а) взаимодействие двух молекул H_2SO_4 с отщеплением молекулы воды; б) образование тремя молекулами H_3PO_4 циклической структуры с отщеплением трех молекул воды; в) взаимодействии двух молекул борной кислоты с отщеплением молекулы воды; г) образование цепной структуры с отщеплением одной молекулы воды в расчете на каждую молекулу борной кислоты

22

ЛИТОСФЕРА: ГЕОХИМИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ

Ранее мы уже обсуждали свойства атмосферы Земли и ее вод. В данной главе будут рассмотрены свойства литосферы, земной тверди под нашими ногами. Именно литосфера снабжает нас многим из того, что мы едим, во что одеваемся, чем защищаем себя от непогоды и холода, с помощью чего перемещаемся и развиваем практическую деятельность.

Хотя толща Земли на очень большую глубину состоит из твердого вещества, мы проникли пока еще на очень небольшое расстояние под ее поверхность. Самая глубокая скважина пробурена всего на глубину 7,7 км, а самая глубокая шахта достигает глубины лишь 3,4 км. Для сравнения укажем, что радиус Земли равен 6370 км. Мы увидим, что многие крайне необходимые нам вещества не слишком распространены в доступной части литосферы. Кроме того, большинство этих веществ встречается в неудобной для использования химической форме. Как правило, необходимые нам соединения или элементы приходится отделять от большого количества ненужных веществ, а затем подвергать химической обработке, чтобы сделать их пригодными для применения. Извлекая и перерабатывая огромные количества веществ, залегающих вблизи поверхности Земли, мы буквально изменяем облик Земли (рис. 22.1). Согласно имеющимся оценкам, в Соединенных Штатах ежегодно извлекается из литосферы и обрабатывается приблизительно $2,3 \cdot 10^4$ кг, или около 23 т, различных веществ в расчете на душу населения. Ожидается, что общее количество добываемых полезных ископаемых будет постоянно увеличиваться из-за прироста населения и возрастающих потребностей общества. Кроме того, поскольку самые богатые залежи постепенно истощаются, в будущем придется перерабатывать большие объемы сырья худшего качества. Это означает, что извлечение необходимых нам соединений и элементов будет связано с большим расходом энергии и более сильным воздействием на окружающую среду.

22.1. Строение и состав Земли

Нам удалось проникнуть в глубь Земли не слишком далеко, но на основании косвенных данных мы можем создать общую картину ее строения и состава. Одно из соображений относительно состава Земли основано на сравнении средней плотности вещества всей планеты ($5,5 \text{ г/см}^3$) со средней плотностью горных пород на ее поверхности ($2,8 \text{ г/см}^3$). Из этого сравнения следует, что внутри Земля должна иметь большую плотность, чем на поверхности. Дальнейшие сведения о строении Земли основаны на наблюдениях за распространением в ней сейсмических волн, возникающих в результате землетрясений. Из подобных исследований можно сделать вывод, что Земля состоит из четырех значительно различающихся по свойствам слоев: коры, мантии, наружного ядра и внутреннего ядра. Эти слои Земли показаны на рис. 22.2.



Рис. 22.1. Большой карьер для добычи руды открытым способом.

Наружный слой Земли, **кора**, включает приблизительно лишь 0,4% ее общей массы. Толщина земной коры в среднем составляет 17 км, но в разных местах она колеблется от 4 до 70 км. Термин «кора» возник в те времена, когда полагали, что вся внутренняя часть нашей планеты находится в расплавленном состоянии. **Мантия**, расположенная непосредственно под корой, в настоящее время считается почти полностью твердой. Она простирается на глубину примерно 3000 км и включает 68,2% всей массы Земли.

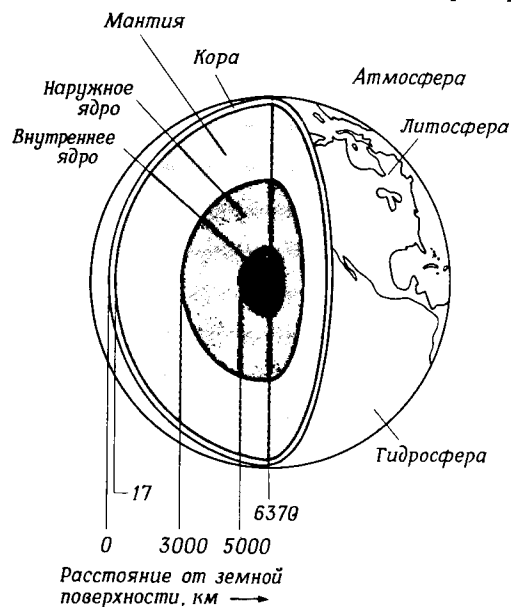


Рис. 22.2. Схематический разрез Земли и ее структура.

ТАБЛИЦА 22.1. Двенадцать наиболее распространенных элементов земной коры

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Кислород	50	Калий	2,4
Кремний	26	Марганец	1,9
Алюминий	7,5	Водород	0,9
Железо	4,7	Титан	0,6
Кальций	3,4	Хлор	0,2
Натрий	2,6	Фосфор	0,1

Хотя человек еще не проник в мантию Земли, полагают, что она более чем на 90% состоит из четырех элементов – магния, железа, кремния и кислорода. Поскольку вещество, из которого состоит мантия, находится при более высоких давлениях и температурах, чем вещество коры, химические формы существования элементов в мантии могут значительно отличаться от их форм существования в коре. Самые внутренние слои Земли называются ее внутренним ядром и наружным ядром. Полагают, что эти слои содержат до 80% железа. Согласно современным представлениям, наружное ядро должно находиться в расплавленном состоянии, а более плотное внутреннее ядро – в твердом состоянии.

В земной коре встречается 28 элементов; 12 из них, перечисленные в табл. 22.1, образуют 99,5% всей массы коры*. Однако если подвергнуть анализу просто комковатой грязи, то ее состав не будет соответствовать указанному в табл. 22.1. Химические элементы распределены в земной коре отнюдь не равномерно.

Интересно сравнить относительную распространенность элементов с оценками их потребления в мировой экономике, представленными в табл. 22.2. Последовательности расположения элементов в этих двух таблицах, соответствующие относительной роли различных элементов в земной коре и в мировой экономике, не совпадают для указанных элементов; так, некоторые элементы мало распространены, но широко используются человеком. Это показывает, какое значение имеют распространенность и распределение концентрированных залежей некоторых элементов в литосфере. Разумеет-

ТАБЛИЦА 22.2. Ежегодное потребление элементов в мировом масштабе (по оценкам)

Элементы	Уровень ежегодного потребления, кг
C	10^{12} – 10^{13}
Na, Fe	10^{11} – 10^{12}
N, O, S, K, Ca	10^{10} – 10^{11}
H, F, Mg, Al, P, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb	10^9 – 10^{10}
B, Ti, Ni, Zr, Sn	10^8 – 10^9
Ag, Co, As, Mo, Sb, W, U	10^7 – 10^8
Li, V, Se, Sr, Nb, Ag, Cd, I, редкоземельные, Au, Hg, Bi	10^6 – 10^7
He, Be, Te, Ta	10^5 – 10^6

* Суммарная масса верхнего слоя земной коры толщиной 1 км составляет приблизительно 10^{21} кг.

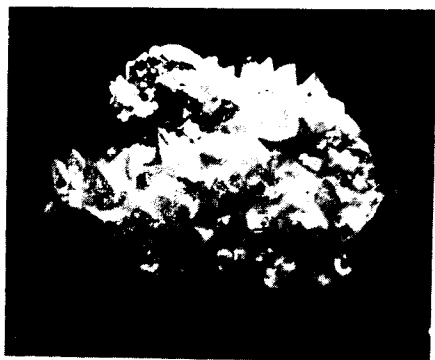
ся, поскольку современное общество с высоким уровнем развития техники нуждается в самых разнообразных материалах, например металлах, распределение полезных ископаемых может стать важным фактором международной политики.

22.2. Минералы

Многие элементы встречаются в земной коре в виде соединений с другими элементами. Все твердые вещества, встречающиеся в земной коре, называют **минералами**. В табл. 22.3 указаны наиболее распространенные минералы. Некоторые из них показаны на рис. 22.3. Минералы чаще всего носят тривиальные названия; их редко назы-

ТАБЛИЦА 22.3. Некоторые распространенные минералы

Название минерала	Химическая формула	Название минерала	Химическая формула
Кальцит	CaCO_3	Гематит	Fe_2O_3
Халькопирит	CuFeS_2	Малахит	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Киноварь	HgS	Пирит	FeS_2
Корунд	Al_2O_3	Перовскит	CaTiO_3
Флюорит	CaF_2	Кварц	SiO_2
Галенит	PbS	Тальк	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бирюза	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Галит	NaCl	Вульфенит	PbMoO_4



а



б



в

Рис. 22.3. Три распространенных минерала: а – кальцит; б – флюорит; в – вульфенит. Обратите внимание на разнообразие огранки кристаллов.

ТАБЛИЦА 22.4. Типы минералов

Общее название	Примеры
Свободные элементы	Cu, Ag, Au, Bi, Pt, Pd, S
Силикаты	ZrSiO ₄ , Be ₃ AlSi ₆ O ₁₈
Несиликатные минералы	
оксиды	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cu ₂ O, TiO ₂
гидроксиды	Mg(OH) ₂
карбонаты	CaCO ₃ , MgCO ₃ , PbCO ₃ , ZnCO ₃
сульфаты	BaSO ₄ , PbSO ₄ , CaSO ₄
сульфиды	Ag ₂ S, Cu ₂ S, HgS, ZnS
галогениды	NaCl, MgCl ₂
фосфаты	Ca ₃ (PO ₄) ₂

вают по химическому составу. Нередко название минералов связано с именем открывшего их человека. Хотя систематической основы для номенклатуры минералов не существует, их названия часто имеют окончание *-ит*. Минералы нередко имеют переменный состав из-за замещения одного элемента другим в твердом веществе (см. разд. 22.5). Тем не менее каждый из минералов характеризуется вполне определенной кристаллической структурой. То, что называют *горными породами*, представляет собой не что иное, как агрегаты из различных минералов.

Минералы подразделяют на три группы: свободные элементы, силикаты и несиликатные минералы. Примеры минералов каждой группы приведены в табл. 22.4. К числу металлов, встречающихся в виде свободных элементов, относятся серебро, золото, палладий, платина, рутений, родий, осмий и иридий. Металлы, расположенные в периодической таблице в группах 8В и 1В, называют благородными из-за их низкой реакционной способности. Все они характеризуются очень высокими стандартными восстановительными потенциалами и, следовательно, с большим трудом поддаются окислению.

22.3. Силикаты

Наиболее распространенную группу минералов образуют **силикаты**. Согласно имеющимся оценкам, более 90% земной коры состоит из силикатов, если в их число включать кварц SiO₂. Допустим, что вы выбрали кусок самого обычного гранита*, подобного показанному на рис. 22.4, и определили его элементный состав. Вы обнаружите, что гранит содержит приблизительно 50 вес.% кислорода и 25 вес.% кремния. Кроме того, он содержит поразительно много разных важных металлов. В 100 кг гранита содержится приблизительно 8 кг алюминия, 5 кг железа, 90 г марганца, 20 г никеля и 10 г меди. Однако несмотря на эти цифры, силикаты в настоящее время не могут рассматриваться как экономически выгодные сырьевые источники указанных выше и других металлов. Дело в том, что силикаты являются чрезвычайно устойчивыми химическими соединениями; для извлечения из них металлов необходимы слишком большие затраты энергии. Тем не менее они представляют немалый интерес для экономики и используются, например, для получения цемента и стекла.

Чтобы понять, почему силикаты обладают столь высокой устойчивостью, следует разобраться в их строении. Основной структурной единицей силикатов является так

* Гранит представляет собой смесь мелких кристалликов слюды, кварца и полевого шпата. Эти минералы обсуждаются ниже в данном разделе.

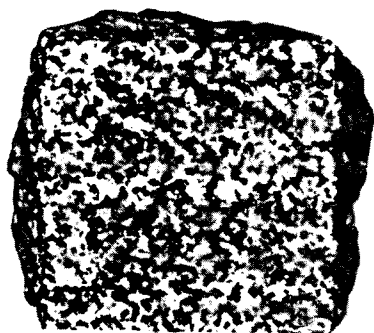
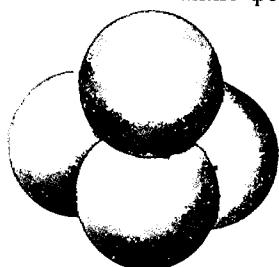
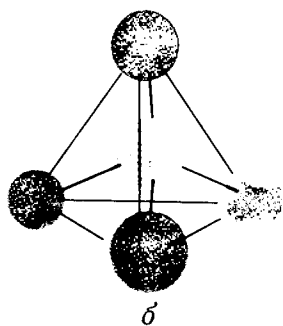


Рис. 22.4. Кусок гранита.

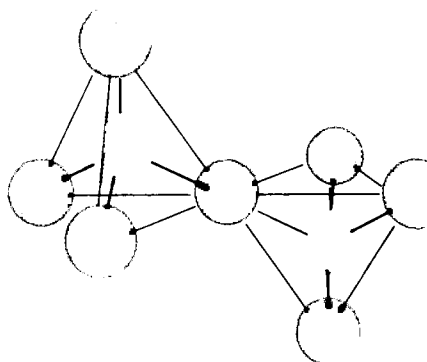
называемый силикатный тетраэдр—атом кремния в тетраэдрическом окружении связанных с ним четырех атомов кислорода, показанный на рис. 22.5*. Эта структурная единица может существовать в виде ортосиликат-иона SiO_4^{4-} . Однако этот простой ион обнаружен лишь в немногих минералах. Обычно кремнекислородные тетраэдры связаны общими атомами кислорода, образующими связи Si—O—Si . При таком соединении двух силикатных тетраэдров, имеющих общий атом кислорода, получается ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, изображенный на рис. 22.6. Связывание силикатных тетраэдров аналогично связыванию фосфатных тетраэдров, которое обсуждалось в разд. 21.9. В результате



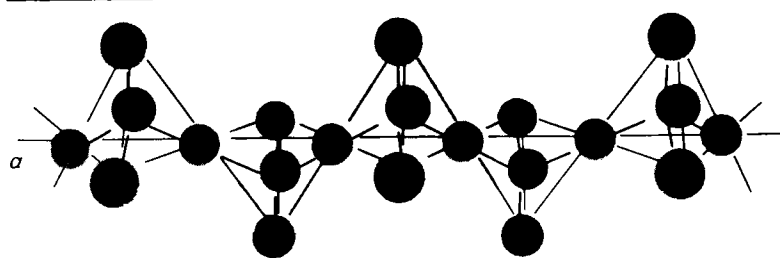
а



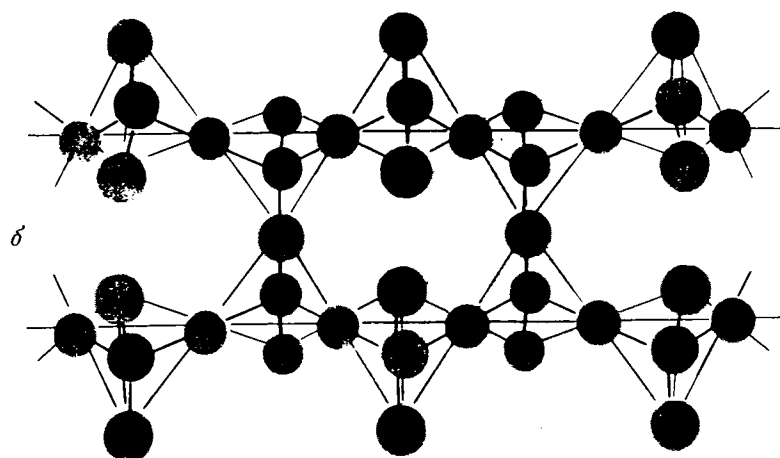
б

Рис. 22.6. Геометрическая структура иона $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, образующегося в результате обобществления атома кислорода двумя атомами кремния. Этот ион встречается в минерале гардистоните $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$.Рис. 22.5. Два способа изображения простого силикатного тетраэдра SiO_4^{4-} , встречающегося в минерале цирконе ZrSiO_4 : а—маленький атом Si(IV) окружен четырьмя ионами O^{2-} , как это могло бы выглядеть, если бы мы действительно видели силикатный тетраэдр; б—геометрическая структура силикатного тетраэдра, указывающая взаимную ориентацию атомов.

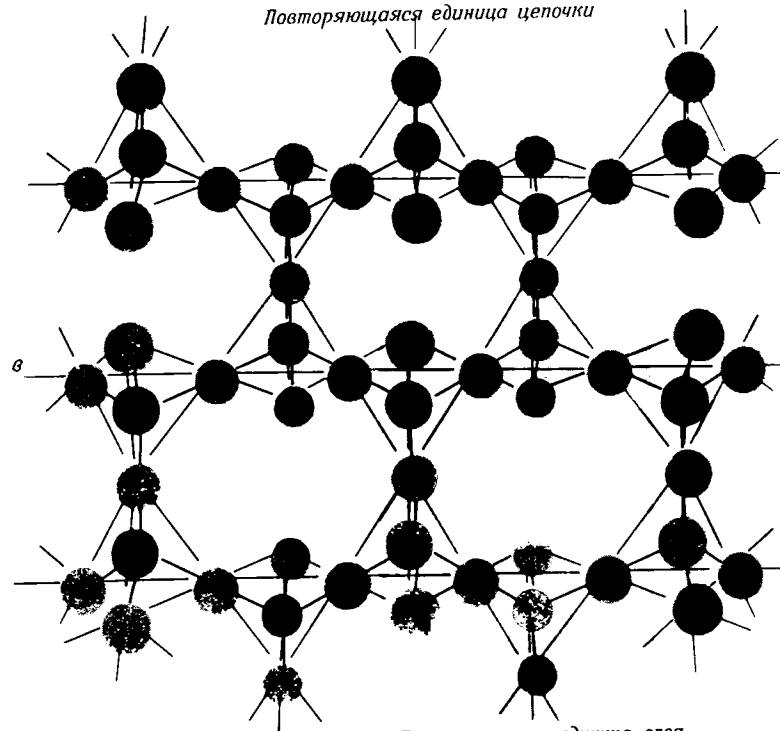
* В очень жестких условиях возникают силикатные структуры с иным расположением атомов кислорода вокруг атома кремния. Например, при высоких температурах и давлениях можно получить силикат, в котором каждый атом кремния окружен шестью атомами кислорода. Подобные структуры обнаружены среди соединений, образовавшихся в ударных кратерах метеоритов. Высказываются предположения, что подобные силикаты могут находиться в мантии Земли.



Повторяющаяся единица цепочки



Повторяющаяся единица цепочки



Повторяющаяся единица слоя

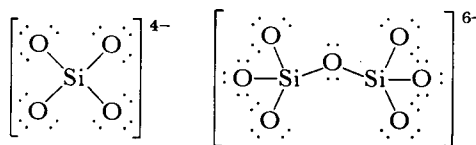
Рис. 22.7. Схематическое изображение силикатных цепочек и слоев, образованных в результате связывания силикатных тетраэдров: а — одноатомный силикат эмпирической формулы SiO_3^{2-} , как, например, в минерале энстатите $\text{Mg}(\text{SiO}_3)$; б — двухатомная силикатная цепочка эмпирической формулы $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$, как, например, в минерале тремолите $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$; в — слоистый силикат эмпирической формулы $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, как, например, в минерале тальке $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Обратите внимание на то, что в структуре (а) повторяющаяся структурная единица содержит вдвое больше атомов, чем эмпирическая формула силиката.

обобществления атомов кислорода силикатные тетраэдры могут образовывать протяженные цепочки, слоистые или каркасные структуры. На рис. 22.7 показаны две цепочечные структуры и одна слоистая структура, встречающиеся в силикатах. Обратите внимание на эмпирическую формулу, соответствующую каждой такой структуре.

УПРАЖНЕНИЕ 22.1

Напишите льюисовы структуры с указанием всех валентных электронов для ионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Укажите, как соотносятся между собой ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ и ион SiO_4^{4-} .

Решение. В ионе SiO_4^{4-} суммарное число валентных электронов равно 32 (сюда входят и 4 электрона, образующие ионный заряд -4). Суммарное число валентных электронов в ионе $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ равно 56. При размещении этих электронов вокруг связанных между собой атомов, как показано на рис. 22.5 и 22.6, получают следующие льюисовы структуры:



Отметим, что мостиковый атом кислорода в ионе $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ окружен не тремя, а только двумя неподеленными электронными парами. Можно представить себе, что ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ образуется в результате полного удаления иона O^{2-} из одного иона SiO_4^{4-} , после чего один из атомов кислорода второго иона SiO_4^{4-} поставляет пару электронов на вакансию, возникшую при удалении иона O^{2-} .

Интересно, что структура силикат-ионов оказывает определяющее влияние на такое механическое свойство силикатов, как сопротивление разрушению. Среди силикатов имеется группа асбестов с характерным волокнистым строением (см. рис. 22.8); эти минералы имеют двухтяжевую цепочечную структуру или структуру, в которой листы свиты в цепи. Волокнистая текстура минералов группы асбестов обусловлена тем, что электростатические силы взаимодействия между цепочками намного слабее, чем ковалентные связи внутри цепочек. Тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ имеет структуру, образованную плоскими листами. Относительно слабые силы взаимодействия между листами позволяют им скользить друг по другу подобно тому, как скользят друг по дру-



Рис. 22.9. Кристаллы кварца (Американский музей истории естествознания).

Рис. 22.8. Волокна серпентин-асбеста.

гу чешуйки графита. Поэтому порошок талька кажется скользким на ощупь. Если силикатные тетраэдры простираются в пространстве в трех измерениях, так что каждый атом кислорода образует мостик между двумя атомами кремния, возникает структура кварца SiO_2 , кристаллы которого показаны на рис. 22.9. Поскольку силикатные тетраэдры в этой структуре жестко связаны друг с другом в трехмерный каркас, подобно атомам в кристаллической решетке алмаза, кварц обладает более высокой механической прочностью, чем волокнистые или слоистые силикаты.

Асбестами называют целую группу силикатов волокнистого строения. Асбесты широко используются главным образом как теплоизоляционные материалы. Их применяют, например, для теплоизоляции печей и паровых труб и даже при изготовлении защитной одежды для ра-

боты при высоких температурах. Некоторые сорта асбеста представляют опасность для здоровья. Их тончайшие нити легко внедряются в легочные ткани и в пищеварительный тракт, что способствует возникновению онкологических заболеваний.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Во многих силикатных минералах ионы Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах замещены ионами Al^{3+} . Такое замещение приводит к образованию алюмосиликатов. Для соблюдения принципа электронейтральности каждое из таких замещений должно сопровождаться присоединением дополнительного катиона K^+ . Примером алюмосиликата является минерал слюда, называемый мусковитом* $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Замещение четвертой части атомов кремния в слоистом силикате $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ атомами алюминия приводит к образованию слоистых структур состава $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$, входящих



Рис. 22.10. Кусок слюды и отщепленные от него тонкие пластинки.

* Алюминий входит в этот минерал в двух различных окружениях. Первые два иона Al^{3+} расположены между алюмосиликатными слоями. Атом алюминия, который стоит в эмпирической формуле соединения в скобках, находится внутри слоев. Он замещает атом кремния и поэтому входит в состав тетраэдра AlO_4 .



Рис. 22.11. Ортоклаз KAlSi_3O_8 – минерал, входящий в состав горной породы, называемой полевым шпатом.

в состав этого минерала. В слоистых силикатах и алюмосиликатах катионы расположены между слоями и компенсируют их заряд. Электростатическое притяжение между этими катионами и слоями в алюмосиликатах больше, чем в силикатах, поскольку в первых слоях имеют более высокий отрицательный заряд. Поэтому в отличие от легко скользящих друг по другу слоев силиката талька слои алюмосиликата слюды гораздо прочнее связаны друг с другом. Но все же слюду можно легко расщеплять на тонкие слои, как это показано на рис. 22.10.

Если алюминий замещает до половины атомов кремния в SiO_2 , то такие минералы называют полевыми шпатами (см. рис. 22.11). Избыточный отрицательный заряд, возникающий вследствие такого замещения, обычно компенсируется катионами Na^+ , K^+ или Ca^{2+} . Полевые шпаты являются наиболее распространенными силикатами, образующими горные породы; они составляют приблизительно 54% всех минералов земной коры.

УПРАЖНЕНИЕ 22.2

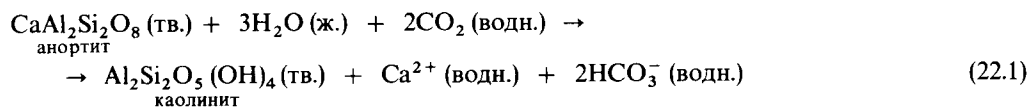
Минерал анортит, относящийся к полевым шпатам, образован замещением половины атомов кремния в SiO_2 алюминием: избыточный заряд в нем нейтрализуется катионами Ca^{2+} . Какова простейшая формула этого минерала?

Решение. Если записать SiO_2 в виде Si_2O_4 , замещение половины ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} приводит к структурной единице AlSiO_4^- . Для компенсации заряда на один ион Ca^{2+} должны приходиться две структурные единицы AlSiO_4^- ; следовательно, эмпирическая формула анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

ГЛИНА

Минералы, называемые глинами, представляют собой гидратированные алюмосиликаты слоистой структуры. Предполагают, что они образуются в процессе выветривания горных пород, при медленном воздействии H_2O и CO_2 на полевые шпаты. Например, действие H_2O и CO_2 на относящийся к полевым шпатам минерал анортит

приводит к образованию глинистого минерала, называемого каолинитом:



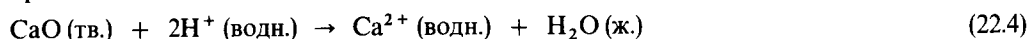
Ионы, образующиеся при выветривании, могут усваиваться растениями, входить в состав других минералов или уноситься водой в океаны. Глинистые минералы состоят из небольших частичек и, следовательно, имеют большую удельную поверхность. Они способны адсорбировать на своих поверхностях различные катионы. Таким образом, в них накапливаются необходимые растениям питательные вещества, например ионы K^+ . Эти питательные вещества становятся доступными для растений в результате смещения равновесия:



Ионы некоторых металлов способны замещать другие ионы в кристаллической решетке глины и таким путем накапливаться в ней. Нередко ионы металлов замещают протоны, принадлежащие группам OH на поверхности частичек глины:



В таких случаях возникают равновесия, зависящие от pH среды. Заметим, что, чем выше концентрация H^+ (водн.), тем сильнее смещено влево указанное равновесие. Если почва имеет основную, или щелочную, реакцию, равновесие смещено вправо и растения не могут извлечь из почвы M^+ (водн.). Следовательно, pH почвы оказывает большое влияние на ее плодородие (точнее, на способность почвы снабжать растения необходимыми для них питательными веществами). Большинство растений лучше растет в почве, pH которой находится в пределах 6–7, т. е. в слабокислой почве. Основные, или щелочные, почвы распространены в засушливых или плохо осушенных местностях. Однако чаще встречаются слишком кислые, а не слишком щелочные почвы. Для уменьшения кислотности почвы в нее обычно добавляют негашеную известь CaO , которая регулирует pH почвы. Этот процесс называется известкованием почвы. CaO представляет собой основной ангидрид и поэтому вступает с H^+ (водн.) в реакцию:



СТЕКЛО

Как мы уже указывали в разд. 11.5, кварц плавится приблизительно при 1600°C , образуя тягучую жидкость. При плавлении кварца происходит разрушение многих кремнекислородных связей. Если быстро остудить расплавленный кварц, связи между атомами кремния и кислорода восстанавливаются раньше, чем эти атомы успевают принять регулярное расположение. В результате образуется аморфное вещество, называемое кварцевым или силикатным стеклом (см. рис. 11.28, ч. 1). Добавление к SiO_2 многих веществ понижает его температуру плавления. Обычное стекло, из которого изготавливают оконные стекла и бутылки, называется известково-содовым стеклом. Помимо SiO_2 в форме песка, оно содержит CaO и Na_2O ; последние получают нагреванием двух недорогих химикатов — известняка CaCO_3 и кальцинированной соды Na_2CO_3 . При повышенных температурах эти вещества разлагаются:



В известково-содовое стекло можно добавлять другие вещества, что придает ему определенную окраску или изменяет те или иные его свойства. Например, добавление

ТАБЛИЦА 22.5. Состав, свойства и применения различных типов стекла

Тип стекла	Состав, вес. %	Свойства и применение
Известково-содовое	12 Na ₂ O, 12 CaO, 76 SiO ₂	Для изготовления оконного стекла бутылок
Алюмосиликатное	5 B ₂ O ₃ , 15 MgO, 15 CaO, 20 Al ₂ O ₃ , 55 SiO ₂	Тугоплавкость; для изготовления кухонной посуды
Свинцовое	10 Na ₂ O, 20 PbO, 70 SiO ₂	Высокий показатель преломления для изготовления оптических линз и декоративного стекла
Боросиликатное	5 Na ₂ O, 3 CaO, 16 B ₂ O ₃ , 76 SiO ₂	Низкий коэффициент теплового расширения; для изготовления лабораторной и кухонной посуды
Биостекло	24 Na ₂ O, 24 CaO, 6 P ₂ O ₅ , 46 SiO ₂	Совместимо с костной тканью; как покрытие для хирургических имплантатов

CoO придает стеклу темно-синий цвет («кобальтовое стекло»). Замена Na₂O на K₂O позволяет получать более твердое стекло с высокой температурой плавления. Замена CaO на PbO приводит к образованию стекла с высокой плотностью и большим показателем преломления. Добавление в шихту оксидов некоторых неметаллов, например B₂O₃ или P₂O₅, образующих каркасные структуры, родственные силикатам, также изменяет свойства стекла. Например, добавление B₂O₃ позволяет получить стекло с более высокой температурой плавления и более низким коэффициентом теплового расширения. Такие стекла, поступающие в продажу под фирменными названиями пирекс или каймакс, используются в тех случаях, когда изделия из стекла должны быть устойчивы к резким перепадам температур, как, например, лабораторная посуда. В табл. 22.5 указаны составы и свойства некоторых распространенных сортов стекла.

Недавно появились и приобрели большую популярность солнцезащитные очки из «фотохромного» стекла, которое темнеет на солнце и возвращается в первоначальное состояние в помещении с невысокой освещенностью. Такое стекло содержит коллоидальную взвесь AgCl или AgBr. Эти вещества чувствительны к свету и разлагаются под его воздействием на атомы серебра и галогенов. Мелкодисперсное серебро имеет черный цвет. Атомы серебра и галогенов удерживаются стеклянной матрицей в непосредственной близости друг от друга и в темноте снова образуют AgCl или AgBr:



ЦЕМЕНТ

Портландцемент, используемый как вяжущий материал при изготовлении бетона, по структуре подобен стеклу, но представляет собой алюмосиликат. Его получают нагреванием измельченной в порошок смеси известняка CaCO₃, песка SiO₂ и глины в обжиговой печи приблизительно при 1500°C. После измельчения полученной массы в порошок в нее добавляют небольшое количество гипса CaSO₄ · 2H₂O. Состав портландцемента указан в табл. 22.6. При затвердевании цемента протекают сложные реакции, в том числе реакции с водой и CO₂. Подобно другим материалам, содержащим связи Si—O, бетон обладает большим сопротивлением сжатию, но низкой проч-

ТАБЛИЦА 22.6. Состав портландцемента

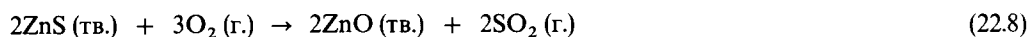
Компоненты ^а	Содержание, %	Компоненты ^а	Содержание, %
CaO	60–64	Fe ₂ O ₃	2–4
SiO ₂	18–26	MgO	1–4
Al ₂ O ₃	4–12	Прочие	2

^а Анализ цемента проводили так, как если бы он был смесью оксидов. Однако цемент представляет собой не просто смесь оксидов, а сложную смесь алюмосиликатов и оксидов.

ностью на растяжение*. На важную роль цемента и бетона в экономике указывает тот факт, что ежегодные расходы на получение сырья для производства этих материалов существенно превышают расходы на получение металлических руд.

22.4. Несиликатные минералы

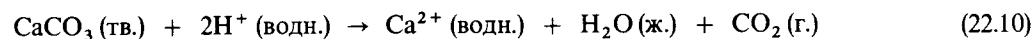
Хотя несиликатные минералы менее распространены в природе, чем силикаты, они являются важным сырьем для получения металлов. Самое большое количество металлов получают в промышленных масштабах из оксидов, сульфидов и карбонатов; в важнейших процессах для получения металлов используются их оксиды. Сульфидные и карбонатные минералы легко превратить в оксиды при нагревании на воздухе, например:



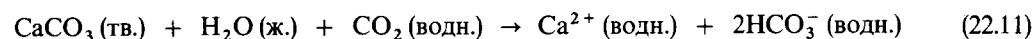
Восстановление оксидов металлов обсуждается в разд. 22.6.

КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Наиболее распространенный несиликатный минерал – это кальцит CaCO_3 , изображенный на рис. 22.3. Он является главной составной частью горной породы, называемой известняком, а также важнейшей составной частью мрамора, мела, жемчуга, кораллов и раковин моллюсков. CaCO_3 не растворяется в чистой воде, но растворим в кислых растворах:



Поскольку содержащая CO_2 вода имеет небольшую кислотность (см. разд. 17.1), в ее среде происходит медленное растворение CaCO_3 :



Эта реакция осуществляется в природе при просачивании воды с поверхности земли через залежи известняка. Если растворяющийся известняк залегает под сравнительно тонким слоем земли, на ее поверхности образуются провалы, подобные изображенному на рис. 22.12. Если же залежи известняка находятся на большой глубине, их растворение приводит к образованию подземных (так называемых карстовых) пещер; в Соединенных Штатах наибольшей известностью пользуются карстовые пещеры в шт.

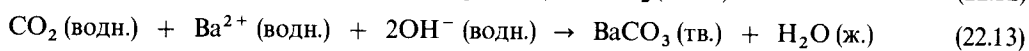
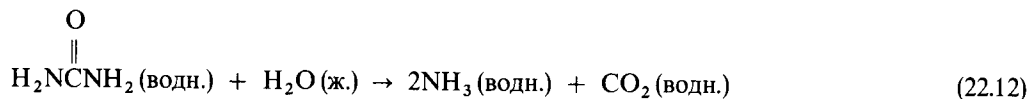
* Прочность на растяжение измеряют усилием, прикладываемым к растягиваемому стержню в момент его разрыва.



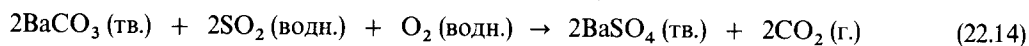
Рис. 22.12. Карстовое углубление, заполненное водой (U.S. Geological Survey).

Кентукки и Нью-Мексико. При просачивании раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ через трещины в куполе пещеры в результате понижения давления происходит улетучивание CO_2 и испарение H_2O . Выделение этих веществ смещает влево равновесие, описываемое уравнением (22.11), и в результате происходит отложение CaCO_3 . Подобные отложения, свисающие в виде гигантских сосулек со свода подземной пещеры, называются сталактитами, навстречу им со дна пещеры поднимаются колонны причудливой формы, называемые сталагмитами. На рис. 22.13 показан вид карстовой известняковой пещеры с хорошо различимыми сталактитами и сталагмитами.

Химическая реакция между CaCO_3 и кислыми растворами, образующимися при растворении в воде CO_2 , ответственна за эрозию скульптур из мрамора и известняка (см. рис. 10.7, ч. 1). Если воздух загрязнен примесью SO_2 , то процесс эрозии ускоряется (об этом рассказано в разд. 10.5, ч. 1). Чтобы замедлить эрозию архитектурных памятников и, следовательно, продлить их жизнь, некоторые из них обрабатывают смесью $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Эти вещества реагируют друг с другом, образуя на поверхности скульптуры слой BaCO_3 :



Карбонат бария имеет $\text{ПР} = 5,1 \cdot 10^{-9}$, т.е. приблизительно такую же растворимость, как и карбонат кальция ($\text{ПР} = 2,8 \cdot 10^{-9}$). Однако, когда он реагирует с SO_2 , образуется гораздо менее растворимое соединение BaSO_4 :



Для BaSO_4 $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, что намного меньше, чем для CaSO_4 ($9,1 \cdot 10^{-6}$).

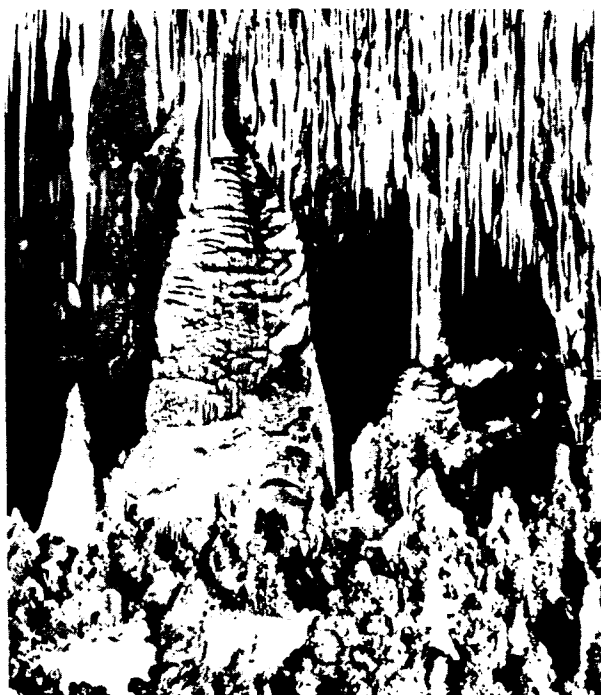
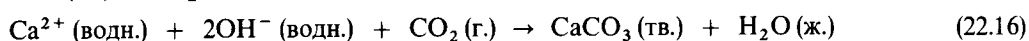
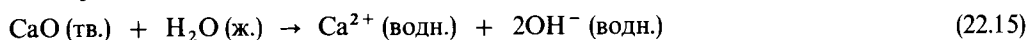


Рис. 22.13. Известняковая пещера со сталактитовыми и сталагмитовыми образованиями (U.S. National Park Service).

Разложение CaCO_3 на CaO и CO_2 при высоких температурах является одной из его важнейших реакций [уравнение (22.5)]. В США ежегодно расходуется более $2 \cdot 10^{10}$ кг оксида кальция, называемого негашеной известью. Способность оксида кальция при взаимодействии с водой образовывать Ca(OH)_2 делает его промышленно важным основанием. В данной главе уже обсуждалось использование CaO в производстве стекла и цемента, а также для нейтрализации кислых почв (разд. 22.3); в разд. 22.6 будет рассмотрено его применение в процессе восстановления металлических руд при высоких температурах. Оксид кальция используется также для приготовления строительного известкового раствора – смеси песка, воды и CaO – для скрепления кирпичей, блоков или камней. CaO реагирует с водой и растворенным в ней CO_2 , образуя CaCO_3 , который скрепляет песок, имеющийся в известковом растворе:



22.5. Кристаллическая структура минералов

Наличие в кристаллической решетке многих минералов и других ионных соединений больших ионов приводит к образованию плотноупакованных структур, аналогичных тем, которые обсуждались в разд. 11.4, ч. 1. Плотноупакованные сферы, независимо от того, является ли их упаковка гексагональной или кубической, занимают 74% общего объема всей структуры. Остальные 26% приходятся на долю пустот между сферами, заполненных более мелкими ионами кристаллической решетки. Например, кристаллическая решетка Fe_2O_3 состоит из кубической плотноупакованной структуры, образуемой кислородными ионами O^{2-} , в определенных пустотах которой размещаются ионы Fe^{3+} .

При внимательном рассмотрении плотноупакованных структур обнаруживается,

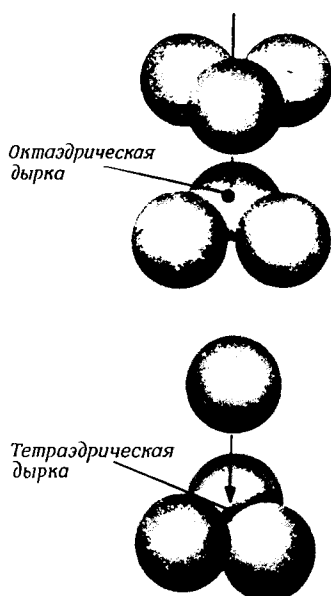


Рис. 22.14. Вид октаэдрической и тетраэдрической дырок, образующихся между двумя слоями плотноупакованных сфер.

что они включают пустоты двух типов, показанные на рис. 22.14. Пустоты первого типа образуются четырьмя большими сферами, расположенными в вершинах тетраэдра. Пустоты второго типа образуются шестью сферами, расположенными в вершинах октаэдра. Тригонометрические соображения показывают, что **тетраэдрическая дырка** имеет меньший объем, чем **октаэдрическая дырка**. В тетраэдрической дырке может поместиться меньшая сфера, радиус которой не превышает 0,225 радиуса большей сферы. В октаэдрической дырке может поместиться меньшая сфера, радиус которой не превышает 0,414 радиуса большей сферы. Меньшая сфера при указанных предельных значениях радиуса касается поверхности окружающих больших сфер.

Напомним, что, согласно изложенному в разд. 7.3, ч. 1, анионы, как правило, имеют большие радиусы, чем катионы. Поэтому можно представить себе кристаллическую решетку ионного вещества в виде плотноупакованной анионной структуры, в которой тот или иной тип дырок занят катионами. Относительные размеры катионов и анионов определяют тип дырок, занимаемых катионами. Наиболее устойчивая структура достигается при максимальном числе контактов между катионами и анионами, что соответствует наибольшей суммарной величине сил электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами в кристаллической решетке ионного вещества. Однако устойчивая структура не может существовать при наличии прямых контактов между анионами, которые привели бы к появлению слишком больших электростатических сил отталкивания. Рассмотрим подробнее различные возможные тетраэдрические дырки, образованные плотноупакованным расположением анионов. Как было указано, такая ситуация возникает при условии, что отношение радиусов катиона и аниона r_k/r_a равно 0,225. При таком условии катион касается четырех окружающих его анионов. Теперь посмотрим, что произойдет, если размер катиона начнет увеличиваться, так что станет выполняться условие $r_k/r_a > 0,225$. В таком случае анионы раздвигаются, что уменьшает дестабилизирующие контакты между ними, тогда как стабилизирующие структуру катионно-анионные контакты сохраняются. Однако, когда отношение радиусов r_k/r_a достигает значения 0,414, положение катиона в тетраэдрической дырке перестает быть устойчивым. Более устойчивым положением для катиона становится октаэдрическая дырка, находясь в которой он обеспечивает большее число

ТАБЛИЦА 22.7. Отношения ионных радиусов и положение катионов в плотноупакованной анионной решетке

Отношение ионных радиусов ^a r_k/r_a	Координационное число катиона	Расположение анионов вокруг катиона
0,225–0,414	4	Тетраэдрическое
0,414–0,732	6	Октаэдрическое
0,732–1,000	8	Кубическое

^a При $r_k > r_a$ отношение r_a/r_k определяет координационное число аниона и характер его катионного окружения.

стабилизирующих катионно-анионных контактов; при $r_k/r_a = 0,414$ катион соприкасается с шестью окружающими его анионами. При дальнейшем увеличении отношения радиусов катиона и аниона, т. е. при условии $r_k/r_a > 0,414$, анионы расталкиваются катионами, что уменьшает дестабилизирующие анионно-анионные контакты при одновременном сохранении стабилизирующих катионно-анионных контактов. В ионных кристаллических решетках, для которых отношение r_k/r_a находится в пределах от 0,414 до 0,732, катионы обычно находятся в октаэдрических дырках. Если отношение r_k/r_a превышает 0,732, то плотноупакованная структура анионов перестает быть устойчивой. Вместо этого более устойчивой становится простая кубическая структура. В такой структуре катион находится в контакте сразу с восемью анионами, что увеличивает число стабилизирующих катионно-анионных контактов. В табл. 22.7 указаны значения отношения r_k/r_a , по которым можно судить о наиболее вероятном размещении катионов в решетке из более крупных анионов.

УПРАЖНЕНИЕ 22.3

Минерал гематит Fe_2O_3 имеет кристаллическую решетку с кубической плотноупакованной структурой из оксид-ионов, в полостях которой размещены ионы Fe^{3+} . В каких дырках, тетраэдрических или октаэдрических, расположены ионы железа? (Радиус иона Fe^{3+} равен 0,65 Å, а радиус иона O^{2-} 1,45 Å.)

Решение. С учетом того, что

$$\frac{r_k}{r_a} = \frac{0,65 \text{ Å}}{1,45 \text{ Å}} = 0,45$$

следует заключить, что ионы Fe^{3+} должны размещаться в октаэдрических дырках между ионами O^{2-} . Это предположение подтверждается экспериментальными данными.

В первые 10 лет строительства ядерных реакторов в них использовался в качестве ядерного топлива металлический уран. Однако в процессе деления атомных ядер из каждого исходного атома образуются два других атома (см. разд. 20.3). Поэтому топливные элементы (рабочие стержни) постепенно расширяются. Под давлением, возникающим в результате образования новых атомов, оболочка стержней, удерживающая осколки деления ядер, может лопнуть. Впоследствии было установлено, что эту проблему можно решить, если использовать в каче-

стве топлива UO_2 . В UO_2 атомы урана образуют кубическую плотноупакованную структуру, а атомы кислорода находятся в ее тетраэдрических дырках. Такая структура является не вполне плотной, так как атомы кислорода несколько раздвигают атомы урана; действительно, расстояние между атомами урана в UO_2 на 42% больше, чем в металлическом уране. Соответственно октаэдрические дырки тоже больше, чем в металлическом уране, и поэтому в них могут внедряться продукты деления ядер.

Соображения, основанные на рассмотрении отношения ионных радиусов, находят важное применение в геологии. В минералах нередко происходит замещение ионов одного элемента ионами другого, имеющими близкие радиусы. Например, в минерале оливине Mg_2SiO_4 ионы Fe^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$) легко замещают ионы Mg^{2+} ($r = 0,65 \text{ \AA}$). Такое замещение объясняет, почему оливин и другие минералы часто оказываются **нестехиометрическими**, т. е. по составу отклоняются от идеальных, или простых, химических формул. Чаще всего замещение происходит при условии, что различие в размерах ионных радиусов не превышает 15%. Залежи многих промышленно важных руд состоят из минералов, образованных двумя или несколькими металлическими элементами в общей анионной решетке. Например, сульфидные и пиритные (содержащие ионы S_2^{2-}) никелевые руды часто включают железо, потому что ионный радиус Fe^{2+} ($0,61 \text{ \AA}$) близок к ионному радиусу Ni^{2+} ($0,70 \text{ \AA}$).

22.6. Металлургия

Мы уже указывали, что силикаты непригодны в качестве сырья для получения различных металлов, применяемых в современной технике. Однако сырье для получения металлов, например сульфидные или оксидные минералы, обычно находятся в природе в смеси с силикатами. Залежи, в которых какой-либо металл содержится в экономически оправданных концентрациях, называются **рудами**. Ненужные вещества, присутствующие в руде, называют **пустой породой**. По мере возрастания спроса на металлы на мировом рынке увеличивается добыча все менее богатых руд. Когда добыча руды из какого-либо удобного или богатого месторождения прекращается в результате его истощения или по причинам, связанным с международной политикой, приходится искать другие месторождения. Нередко они оказываются более бедными, и переработка руды требует больших затрат. Вопреки этим обстоятельствам цены на металлы остаются довольно низкими благодаря повышению эффективности добычи руд и извлечения из них металлов. Но все же цены на руды постепенно растут, что заставляет серьезнее относиться к необходимости повторного использования металлов. По-видимому, в будущем экономически выгодными источниками металлов станут городские мусорные свалки и свалки металлолома.

Доступность каждого металла и его стоимость зависят не только от его распространенности в природе. Они определяются также распространенностью богатых месторождений руд и легкостью извлечения из них металла. В тех случаях, когда какой-либо элемент обладает ценными свойствами, он может пользоваться большим спросом, несмотря на трудности, связанные с его получением. Повышенный спрос стимулирует поиски способов извлечения, делающих данный элемент более доступным. Как уже отмечалось выше (см. разд. 19.6), алюминий в первое время был очень дорогим металлом и демонстрировался как редкий элемент, хотя его соединения были всегда легкодоступными. К сожалению, большая часть алюминия связана в алюмосиликатах; кроме того, ион Al^{3+} трудно восстанавливается. Алюминий совершенно незаменим во многих областях благодаря таким его свойствам, как малая плотность и высокая электропроводность. В 1886 г. Чарлз М. Холл (США) и Поль Эру (Франция) независимо разработали новый метод электролитического получения алюминия из его оксида (см. разд. 19.6). С разработкой этого метода цены на алюминий упали настолько, что его стали широко применять во многих областях техники.

Область науки и техники и отрасль промышленности, связанные с извлечением металлов из руд и получением их в виде, пригодном для использования, называют **металлургией**. Metallургические процессы принято подразделять на три типа: 1) предварительная обработка, включающая обогащение руды; 2) восстановление руды с целью получения металла в элементном состоянии; 3) рафинирование (очистка) металла.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА

Обработка многих руд включает концентрирование металлического элемента путем удаления нежелательных компонентов руды, а часто и путем химической модификации минерала. Такое разделение может основываться на различиях в физических или химических свойствах минерала и пустой породы. Например, минералы золота отделяют от более легкой пустой породы путем встряхивания измельченной руды в потоке воды на наклонном лотке. Такой способ разделения в своей простейшей форме используют золотоискатели, промывая золото в ручьях.

Флотация – это процесс разделения, широко применяемый для обогащения сульфидных руд, в особенности сульфидов меди, цинка и свинца. В процессе флотации измельченную руду (пульпу) смешивают с маслом, водой и поверхностно-активными веществами, или флотационными реагентами. При продувании воздуха через смесь смоченные маслом минеральные частицы всплывают на поверхность воды в масляной пене, откуда их удаляют, как показано на рис. 22.15. Этот процесс очень экономичен и широко используется в металлургии.

Получение Al_2O_3 из бокситов по методу Байера служит иллюстрацией к использованию химических свойств при разделении. Этот метод, принцип которого обсуждался в разд. 16.5, основан на амфотерности гидроксида алюминия. Извлечение магния из морской воды, обсуждавшееся в разд. 17.2, – еще один пример разделения веществ по их химическим свойствам.

В некоторых случаях какой-либо компонент руды удаляют путем **выщелачивания**. При таком способе руду промывают раствором, избирательно растворяющим необходимые компоненты. Например, при промывании серебряных и золотых руд разбавленным раствором $NaCN$ из них выщелачиваются серебро и золото. Эти металлы при взаимодействии с цианидами образуют очень устойчивые растворимые ком-

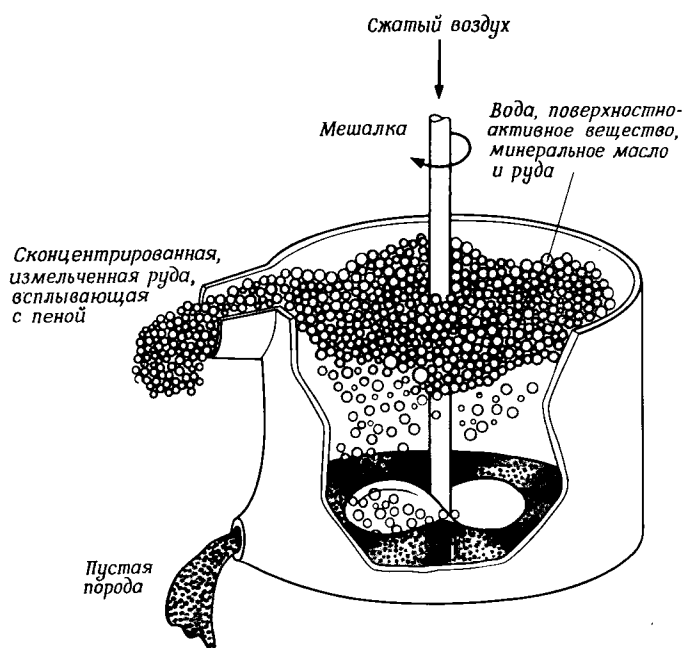
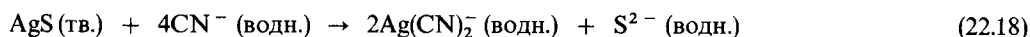
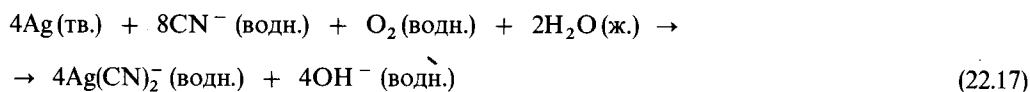


Рис. 22.15. Флотационное обогащение руды.

плексные ионы, как показано ниже на примере серебра:



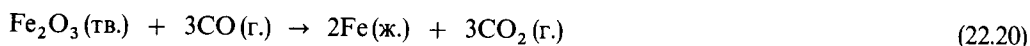
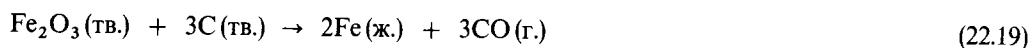
Обрабатываемые руды помещают на лещадь из бетона или листы пластика; это позволяет легко собрать растворы, которыми промывают руду, с целью последующей обработки и извлечения из них золота или серебра.

После предварительного удаления пустой породы многие руды **прокаливают** на воздухе. Этим способом из них удаляют летучие примеси, выжигают органические вещества и превращают карбонаты и сульфиды в оксиды, как это показано в уравнениях (22.8) и (22.9).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Металлы можно извлекать из их руд непосредственно электролитическим или химическим восстановлением. Электролитическое восстановление, которое уже обсуждалось в разд. 19.6, используется в промышленных масштабах для получения наиболее активных металлов: натрия, магния и алюминия. Менее активные металлы – медь, железо и цинк – получают в промышленных масштабах с помощью химического восстановления, причем большую часть менее активных металлов получают методом высокотемпературного восстановления в расплавленном состоянии. Поэтому такие процессы называются **выплавкой**.

Некоторые особенности типичного процесса выплавки можно проиллюстрировать на примере восстановления железа. Непрерывную выплавку железа производят в особом реакторе, называемом доменной печью; ее схематическое изображение приведено на рис. 22.16. Сверху в доменную печь загружают смесь кокса, известняка и измельченной руды, обычно содержащей Fe_2O_3 . (Кокс представляет собой твердый остаток, получаемый при коксовании природных топлив, главным образом каменного угля, с целью удаления из них летучих компонентов.) Снизу в печь нагнетают нагретый воздух, иногда обогащенный кислородом. Для получения 1 т железа необходимо примерно 2 т руды, 1 т кокса и 0,3 т известняка. Одна доменная печь позволяет получать до 2000 т железа в сутки. Нагнетаемый в печь воздух реагирует с углеродом, образуя CO . При этом выделяется такое количество тепла, что в нижней части печи развивается температура порядка 1500°C . Восстановление металлического железа можно описать реакциями



Моноксид углерода образуется не только в реакции между коксом и кислородом, но также и в реакции между коксом и CO_2 :



Диоксид углерода образуется при восстановлении оксида железа [уравнение (22.20)], а также при разложении известняка. Но известняк играет в выплавке железа не только роль поставщика диоксида углерода. Обычно в восстанавливаемой руде содержится

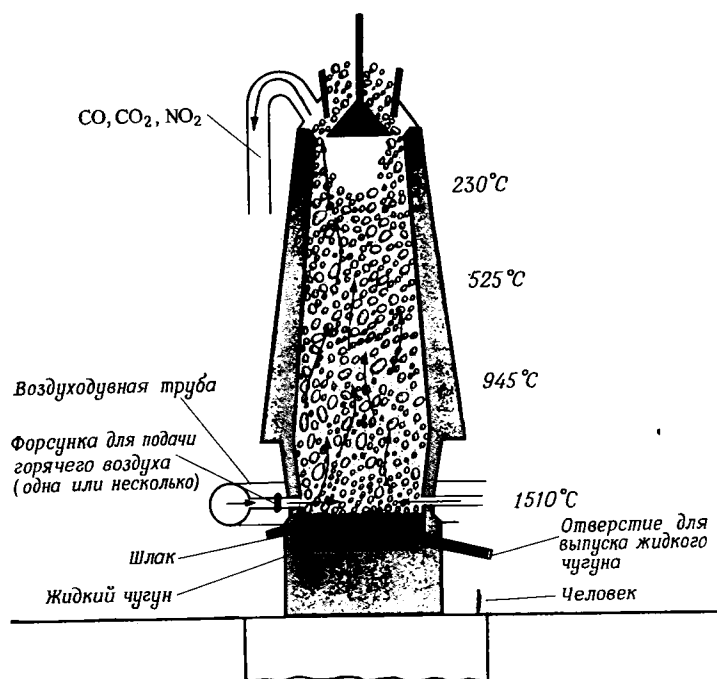


Рис. 22.16. Схематический разрез доменной печи для восстановления железной руды. Обратите внимание на температуру в различных зонах печи.

еще много пустой породы. Образующийся при разложении известняка CaO реагирует с пустой породой, образуя жидкость, называемую шлаком. Одна из наиболее важных реакций, протекающих при этом, описывается уравнением



При выплавке железа шлак плавает на поверхности расплавленного металла, защищая его от окисления поступающим воздухом. Из печи периодически удаляют образующиеся железо и шлак. Железо, получаемое в доменной печи, называется **чугуном** и содержит до 5% углерода и до 2% других примесей – кремния, фосфора и серы.

На рис. 22.17 графически представлены данные, позволяющие обсудить на термодинамической основе выплавку металлов с использованием кокса или CO . Как показывает этот график, при повышении температуры устойчивость оксидов металлов обычно уменьшается ($\Delta G_{\text{обр}}$ становится более положительной величиной). Такое поведение можно объяснить, исходя из уравнения $\Delta G_{\text{обр}} = \Delta H_{\text{обр}} - T\Delta S_{\text{обр}}$ (см. разд. 18.5). Образование оксида какого-либо металла из соответствующего металла и O_2 , описываемое уравнением общего вида



обычно сопровождается уменьшением степени беспорядка в расположении атомов, что обуславливает отрицательное значение $\Delta S_{\text{обр}}$. Поэтому член $-T\Delta S_{\text{обр}}$ в уравнении для $\Delta G_{\text{обр}}$ при повышении температуры становится более положительным. Из рис. 22.17 следует, что для CuO величина $\Delta G_{\text{обр}}$ достигает положительных значений приблизительно при 900°C . Это означает, что CuO самопроизвольно разлагается при более высоких температурах. При рассмотрении рис. 22.17 следует обратить внимание на отрицательный угол наклона графика для CO . Дело в том, что процесс образования CO из углерода и кислорода, описываемый уравнением (22.21),

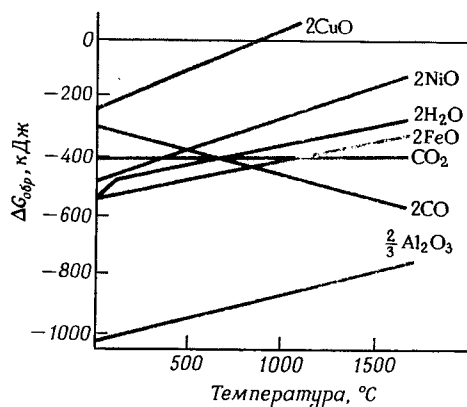
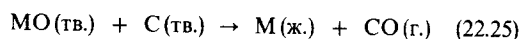
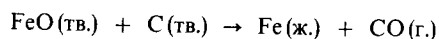


Рис. 22.17. Зависимость от температуры устойчивости некоторых оксидов (определяется величиной $\Delta G_{\text{обр}}$).

характеризуется положительным значением $\Delta S_{\text{обр}}$. Если восстановление металла из руды идет по реакции общего вида



то ΔG такой реакции представляет собой отрицательную величину. Реакция восстановления протекает самопроизвольно во всех случаях, когда график для CO расположен ниже графика устойчивости для оксида соответствующего металла. Чтобы пояснить сказанное, воспользуемся рис. 22.17 с целью оценки величины ΔG при 1500°C для реакции



Для этой реакции можно записать

$$\Delta G = \Delta G_{\text{обр}}(\text{CO}) - \Delta G_{\text{обр}}(\text{FeO})$$

Из рис. 22.17 находим, что при 1500°C

$$\Delta G_{\text{обр}}(\text{CO}) = \frac{-550}{2} \text{ кДж/моль}$$

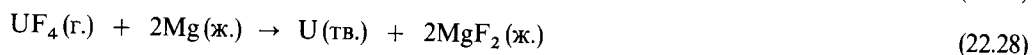
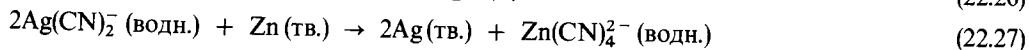
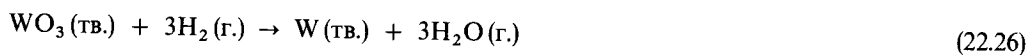
$$\text{и } \Delta G_{\text{обр}}(\text{FeO}) = \frac{-300}{2} \text{ кДж/моль}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G &= -275 \text{ кДж/моль} + 150 \text{ кДж/моль} = \\ &= -125 \text{ кДж/моль} \quad (\text{или } -120 \text{ кДж/моль} \\ &\quad \text{с точностью до двух значащих цифр}) \end{aligned}$$

Заметим, что при 1500°C график устойчивости для CO находится ниже графика устойчивости для FeO. Таким образом, величина ΔG отрицательна и реакция должна протекать самопроизвольно.

Кокс представляет собой довольно недорогой восстановитель. Но иногда его нельзя использовать, если, например, реакция не протекает самопроизвольно (как в случае Al_2O_3) или в металле нежелательны примеси углерода. При таких условиях приходится прибегать к электролитическому или химическому восстановлению с участием таких восстановителей, как водород или активные металлы, например натрий, магний или цинк. Эти восстановители обходятся, однако, дороже, чем углерод. Ниже показаны примеры химического восстановления с участием в качестве восстановителей не углерода, а других веществ:



РАФИНИРОВАНИЕ

После получения металла из руды может оказаться необходимой его дальнейшая очистка. Например, губчатая медь, получаемая выплавкой из медных руд, имеет чистоту приблизительно 99%. Она содержит небольшие примеси мышьяка, сурьмы, сере-

бра, золота и других металлов. Некоторые примеси существенно уменьшают электропроводность меди. Например, содержание всего 0,03% мышьяка снижает электропроводность меди на 14%. Поэтому медь для электротехнических целей должна быть очень чистой. Рафинирование меди осуществляется электролитическим способом; губчатую медь помещают в электролизер и делают анодом, как об этом рассказано в разд. 19.6.

Чугун также содержит множество примесей, которые придают ему высокую хрупкость и низкое сопротивление разрыву; поэтому чугун находит мало применений. Большую часть чугуна превращают в сталь, причем свыше половины этого количества — в кислородных конвертерах. В кислородно-конвертерном процессе в расплавленное железо добавляют известняк, который образует шлак, содержащий фосфор и кремний. При продувании через расплавленное железо кислорода под высоким давлением в нем выгорают примеси серы и углерода (схема кислородного конвертера показана на рис. 22.18). После этого в железо можно добавлять небольшие контролируемые количества углерода и других веществ в зависимости от того, какой сорт стали требуется получить. Небольшие примеси углерода повышают твердость и прочность стали.

Другие способы очистки, или рафинирования, металлов включают перегонку (рафинирование ртути), а также зонную плавку (очистка кремния или германия, используемых в полупроводниковой технике). Процесс зонной плавки заключается в том, что вдоль слитка (в форме стержня) подвергаемого очистке металла медленно перемещают спиральный нагреватель (рис. 22.19); при этом вдоль слитка перемещается расплавленная зона. При медленном перемещении расплавленной зоны вдоль слитка в ней концентрируются примеси, которые таким образом выводятся к концу слитка. Конец слитка с накопившимися в нем примесями отрезают, а оставшийся слиток оказывается свободным от примесей.

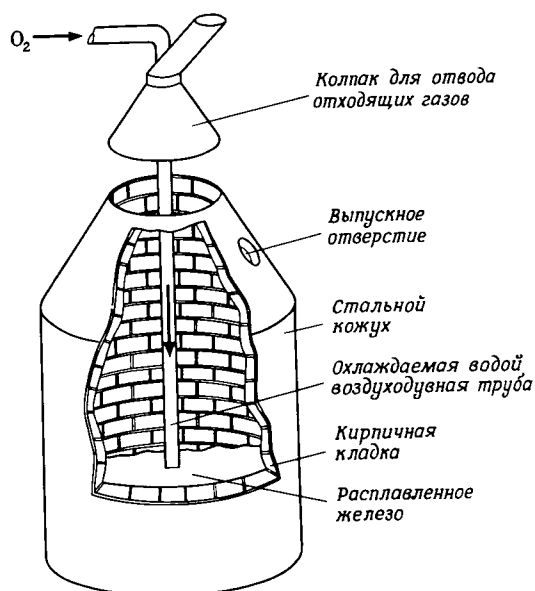


Рис. 22.18. Схематическое изображение кислородного конвертера для выплавки стали из чугуна. Конвертер обычно устанавливают таким образом, чтобы его можно было наклонять и выливать сталь из выпускного отверстия. В среднем такие конвертеры имеют диаметр 2,5–5 м и емкость 30–300 т.

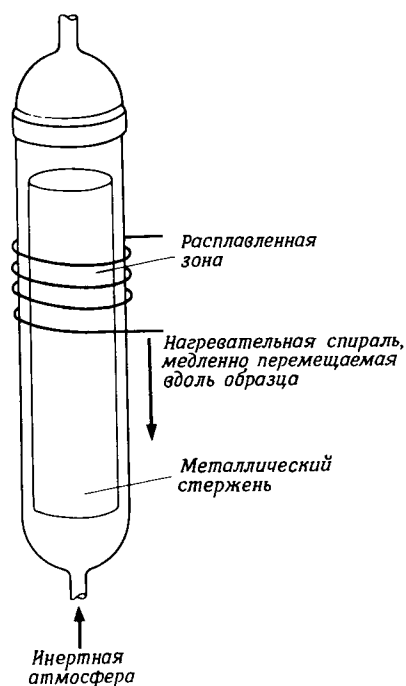


Рис. 22.19. Очистка металла зонной плавкой.

22.7. Электронное строение и физические свойства металлов

Мы уже неоднократно упоминали о различиях в физических и химических свойствах между металлами и неметаллами. В гл. 7 и 8 более или менее подробно обсуждались особенности ионной и ковалентной связей. Рассмотрим теперь подробнее характерные физические свойства металлов, а затем постараемся связать их с теорией химической связи в металлах.

Каждый, кто когда-нибудь имел дело с куском медной проволоки или железным болтом либо рассматривал свежестриженный кусок натрия, знает, что металлам присущи характерные физические свойства. Три только что упомянутых металла значительно отличаются друг от друга по своим физическим свойствам, однако во многом их свойства сходны. Наряду с характерным блеском металлы лучше всего характеризуются высокими электропроводностью и теплопроводностью. Если к куску металла приложено напряжение, в нем возникает электрический ток. Протекание тока через металлы не сопровождается перемещением их атомов. Электрический ток в металлах обусловлен перемещениями электронов. Электропроводные металлы характеризуются низким сопротивлением, возрастающим при повышении температуры.

Наша способность различать металлы на ощупь обусловлена их высокой теплопроводностью. Электропроводность и теплопроводность различных металлов изменяются в закономерной связи друг с другом. Например, серебро и медь, обладающие наиболее высокой электропроводностью среди металлов, характеризуются также и высокой теплопроводностью. Это заставляет предположить, что оба типа проводимости имеют одинаковую природу.

Свежеобработанная поверхность металла всегда имеет характерный блеск. Поверхность большинства металлов отражает свет всех длин волн. Окраска таких металлов, как золото и медь, обусловлена поглощением света в голубой (высокоэнергетической) области видимого спектра.

Большая часть металлов обладает высокой **ковкостью**, т.е. способностью расплющиваться в тонкие листы, а также **пластичностью**, т.е. способностью вытягиваться в проволоку. Эти свойства указывают на способность атомов кристаллической решетки металлов скользить друг по другу. Таким свойством не обладают ионные кристаллы, а также кристаллы большинства ковалентных соединений. Ионным и ковалентным кристаллам присущи хрупкость и способность легко раскалываться вдоль определенных плоскостей.

Металлы имеют кристаллические структуры, в которых атомы располагаются как плотноупакованные сферы или какими-либо сходными способами. Например, кристаллическая структура меди характеризуется плотнейшей упаковкой, которая называется кубической плотнейшей упаковкой (разд. 11.4, ч. 1); каждый атом меди находится в контакте с 12 другими атомами меди. Ни у одного из металлов атомы не имеют столько валентных электронов, чтобы образовывать локализованные двухэлектронные связи с таким большим числом соседних атомов. В качестве другого примера рассмотрим магний. Он имеет только два валентных электрона, однако также окружен 12 соседними атомами магния. Если каждый атом должен обобществлять связывающие электроны со всеми соседними атомами, то эти электроны должны быть способны перемещаться из одной области связывания в другие.

При обсуждении строения таких молекул, как бензол, мы убедились, что в некоторых случаях электроны могут делокализовываться, или распределяться, по нескольким ядерным центрам. Это происходит при условии, что атомные орбитали одного атома способны взаимодействовать с атомными орбиталями сразу нескольких других атомов. Как мы уже знаем из разд. 8.7, ч. 1, в графите электроны делокализуются в пределах целых атомных плоскостей. Целесообразно подойти к рассмотрению хими-

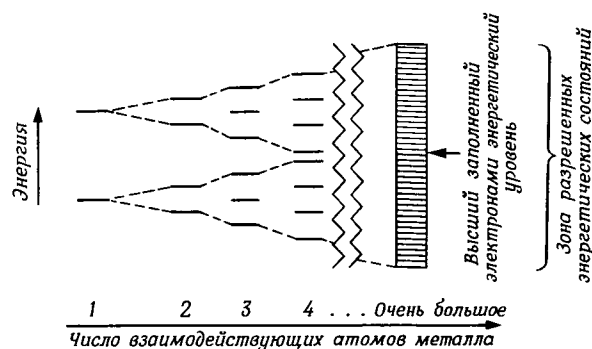


Рис. 22.20. Схематическое изображение взаимодействия орбиталей атомов металла, которое приводит к образованию в его кристаллической решетке делокализованных молекулярных орбиталей. Две атомные орбитали на каждом атоме металла в рассматриваемом примере могут соответствовать s - и p -орбиталям. Главное, на что следует обратить внимание, — это возникновение очень большого числа молекулярных орбиталей с очень близко расположенными энергетическими уровнями. Эти орбитали не полностью заполнены имеющимися в наличии электронами.

ческой связи в металлах со сходных позиций. Валентные атомные орбитали каждого атома металла перекрываются с орбиталями сразу нескольких ближайших соседей. Эти орбитали в свою очередь перекрываются с атомными орбиталями других атомов. В разд. 8.5, ч. 1, было показано, что перекрывание атомных орбиталей может приводить к образованию молекулярных орбиталей; число образующихся при этом молекулярных орбиталей равно числу перекрывающихся атомных орбиталей.

В металле число атомных орбиталей, участвующих в образовании отдельной молекулярной орбитали, чрезвычайно велико, поскольку каждая атомная орбиталь перекрывается сразу с несколькими другими. Поэтому число возникающих молекулярных орбиталей тоже оказывается очень большим. На рис. 22.20 схематически показано, что происходит при увеличении числа атомных орбиталей, перекрыванием которых создаются молекулярные орбитали. Разность энергий между самой высокой и самой низкой по энергии молекулярными орбиталями не превышает величины, характерной для обычной ковалентной связи, но число молекулярных орбиталей с энергиями, попадающими в этот диапазон, оказывается очень большим. Таким образом, взаимодействие всех валентных орбиталей атомов металла с валентными орбиталями соседних атомов приводит к образованию огромного числа чрезвычайно близко расположенных друг к другу по энергии молекулярных орбиталей, делокализованных по всей кристаллической решетке металла. Различия в энергии между отдельными орбиталями атомов металла настолько незначительны, что для всех практических целей можно считать, будто соответствующие уровни энергии образуют непрерывную зону разрешенных энергетических состояний, как показано на рис. 22.20. Валентные электроны металла неполностью заполняют эту зону. Можно упрощенно представить себе энергетическую зону металла как сосуд, частично наполненный электронами. Такое неполное заселение разрешенных уровней энергии электронами как раз и обуславливает характерные свойства металлов. Электронам, заселяющим орбитали самых верхних заполненных уровней, требуется очень небольшая избыточная энергия, чтобы возбудиться и перейти на орбитали более высоких незанятых уровней. При наличии любого источника возбуждения, как, например, внешнее электрическое поле или приток тепловой энергии, электроны возбуждаются и переходят на прежде незанятые энергетические уровни и таким образом могут свободно перемещаться по всей кристаллической решетке, что и обуславливает высокие электропроводность и теплопроводность металла.

Приведенное выше описание электронного строения металлов является предельно упрощенным. У переходных металлов благодаря участию в перекрывании s -, p - и d -орбиталей атомов возникает довольно сложная зонная структура энергетических уровней. Однако у всех металлических элементов в той или иной степени обнаруживаются такие характерные свойства, как высокие электропроводность и теплопроводность, металлический блеск, пластичность и ковкость. Физические свойства металлов зависят от

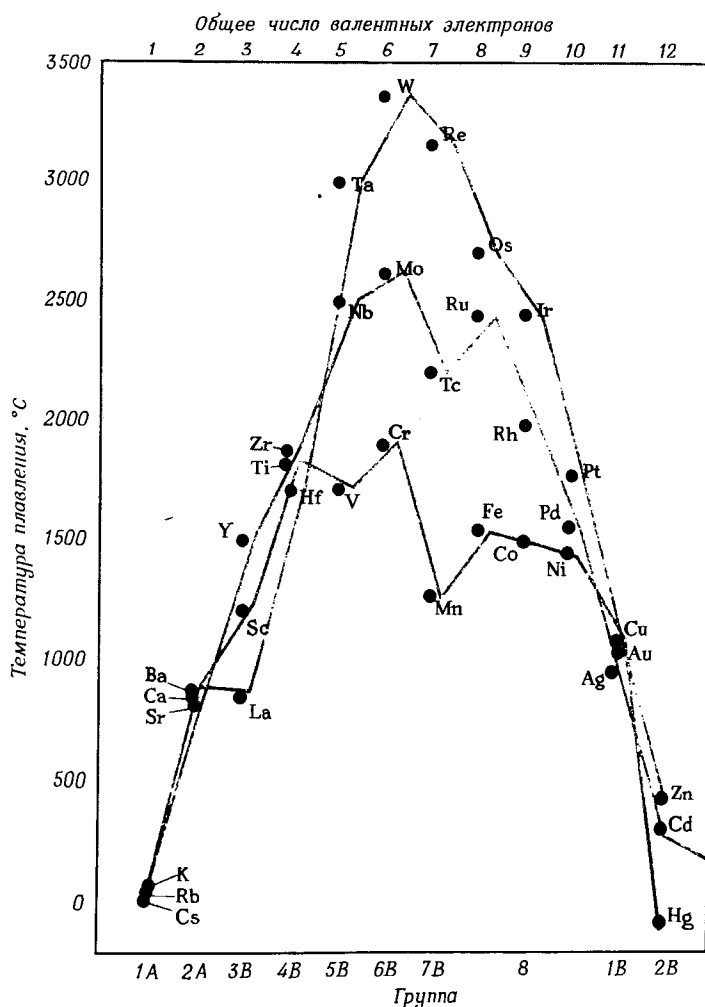


Рис. 22.21. Зависимость температуры плавления металлических элементов от их положения в периодической таблице и от числа валентных электронов.

строения их кристаллической решетки, наличия в ней нерегулярностей или дефектов, а также от прочности химической связи между атомами металла. На рис. 22.21 показано изменение температур плавления металлических элементов в переходных периодах. Отметим, что максимальная температура плавления в каждом периоде соответствует конфигурациям внешних электронов типа $(n-1)d^3(n)s^2$ или $(n-1)d^4(n)s^2$, в которых на пять или шесть электронов больше, чем в конфигурациях атомов инертных газов из соответствующих периодов. Кривые периодической зависимости температур кипения, теплот плавления, теплот испарения, твердости и плотности металлов имеют довольно сходный вид. Форму кривых, изображенных на рис. 22.21, можно качественно объяснить, если предположить, что в образовании металлической связи принимают участие только внешние s - и d -электроны. Поскольку каждому данному значению главного квантового числа соответствуют одна s -орбиталь и пять d -орбиталей, каждый атом металла вносит в образование молекулярных орбиталей металла всего шесть атомных орбиталей. Допустим, что все молекулярные орбитали, образованные в результате перекрывания атомных s - и d -орбиталей, образуют одну непрерывную зону разрешенных энергетических состояний, подобную изображенной на рис. 22.20. Нижнюю половину этих энергетических уровней (выделенную на рисунке цветной

окраской) можно рассматривать как уровни связывающих молекулярных орбиталей, а верхнюю половину – как уровни разрыхляющих орбиталей. При наличии у атома металла шести валентных электронов их числа как раз достаточно для того, чтобы заполнить молекулярные орбитали нижней части зоны, т.е. осуществить максимальное связывающее взаимодействие между атомами. Согласно таким соображениям, металлы с шестью валентными электронами должны образовывать наиболее прочные связи и, следовательно, иметь наиболее высокие температуры плавления. Конечно, приведенные рассуждения являются предельно упрощенными; в действительности следует также учитывать и такие факторы, как атомный радиус, заряд ядра и тип кристаллической решетки металла.

СПЛАВЫ

К **сплавам** относят материалы, состоящие из двух или нескольких элементов и обладающие характерными свойствами металлов. Получение сплавов металлов имеет огромное практическое значение, поскольку это один из главных способов изменения свойств чистых металлических элементов. Например, чистое золото – слишком мягкий металл, чтобы его можно было использовать в ювелирном деле, тогда как сплавы золота с серебром обладают достаточной твердостью. Чистое золото считается 24-каратным; в ювелирном деле обычно применяют 14-каратный сплав золота, который содержит 58% чистого золота ($14/24 \cdot 100 = 58\%$). Такой сплав может иметь желтый или белый цвет в зависимости от добавляемых в него элементов. В большинстве случаев в технике редко используют чистые металлы; как правило, технические металлы представляют собой сплавы. Примеры некоторых сплавов приведены в табл. 22.8.

ТАБЛИЦА 22.8. Некоторые распространенные сплавы

Основной элемент	Название сплава	Состав сплава, вес. %	Свойства сплава	Применение
Висмут	Сплав Вуда	50 Bi, 25 Pb, 2,5 Sn, 12,5 Cd	Низкая температура плавления (70°C)	Плавкие предохранители, автоматические огнетушители
Железо	Нержавеющая сталь	80,6 Fe, 0,4 C, 18 Cr, 1 Ni	Коррозионная стойкость	Столовые приборы
Медь	Желтая латунь	67 Cu, 33 Zn	Хорошая ковкость, полируемость	Скобяные товары
Серебро	Пробирное серебро	92,5 Ag, 7,5 Cu	Блестящая поверхность	Столовые приборы
Серебро	Зубная амальгама	70 Ag, 25 Pb, 3 Cu, 2 Hg	Легкость обработки	Зубные пломбы
Олово	Оловянный сплав	85 Sn, 6,8 Cu, 6 Bi, 1,7 Sb		Кухонная посуда
Свинец	Паяльный сплав	67 Pb, 33 Sn	Низкая температура плавления (275°C)	Паяные соединения

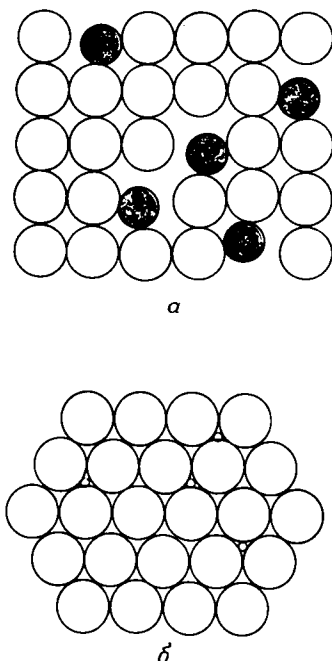


Рис. 22.22. Сплавы различных типов: а – сплавы замещения; б – сплавы внедрения. Светлые кружки соответствуют атомам основного металла в сплаве, цветные – атомам других компонентов сплава.

Сплавы подразделяют на твердые растворы, гетерогенные смеси и интерметаллические соединения. **Твердые растворы** представляют собой гомогенные смеси, компоненты которых хаотически и равномерно распределены в объеме сплава. Если атомы растворенного вещества занимают в кристаллической решетке таких сплавов положения, предназначенные для растворителя, образуются **сплавы замещения**, а если атомы растворенного вещества внедряются между атомами растворителя, образуются **сплавы внедрения**. Эти типы твердых растворов схематически изображены на рис. 22.22.

В сплавах внедрения атомы растворенного вещества образуют дополнительные связи с соседними атомами по сравнению с чистым растворителем, а это приводит к тому, что кристаллическая решетка сплава становится тверже, прочнее и менее пластичной. Например, железо, содержащее менее 3% углерода, намного тверже чистого железа и приобретает значительно большую прочность на растяжение, а также другие ценные физические свойства. Так называемые **мягкие (малоуглеродистые) стали** содержат менее 0,2% углерода; они обладают высокой пластичностью и ковкостью и используются для изготовления кабелей, гвоздей и цепей. **Средние (углеродистые) стали** содержат 0,2–0,6% углерода, они жестче мягких сталей и используются для изготовления балок и рельсов. **Высокоуглеродистые стали**, применяемые для изготовления ножей, режущих инструментов и пружин, содержат 0,6–1,5% углерода. При введении в стали других элементов получают различные **легированные стали**. Одним из наиболее известных сплавов такого типа является нержавеющая сталь, содержащая 0,4% углерода, 18% хрома и 1% никеля. Сплавы типа твердых растворов отличаются от обычных химических соединений тем, что имеют произвольный, а не постоянный состав. Отношение содержания неметаллических элементов к металлическим может варьировать в них в широких пределах, что позволяет придавать этим материалам самые разнообразные физические и химические свойства.

В **гетерогенных сплавах** компоненты сплава распределены по объему неравномерно. Например, одна из структурных форм стали, называемая перлитной, представляет

собой гетерогенную смесь железа и соединения Fe_3C , носящего название «цементит». Выше мы уже отмечали, что смеси обычно не имеют характерной температуры плавления. Однако в некоторых случаях у смесей отчетливо наблюдается переход в расплавленное состояние и, следовательно, характерная температура плавления. Например, чистый свинец плавится при 237°C , а чистое олово — при 232°C . Добавление свинца к олову вызывает понижение температуры плавления. Самая низкая температура плавления, 181°C , наблюдается для смеси, содержащей 64% олова. Смесь с минимальной температурой плавления называется **эвтектической**.

Интерметаллические соединения однородны по составу и имеют четко определенные свойства и состав. Например, медь и алюминий образуют соединение CuAl_2 , известное под названием «дюралюминий». Интерметаллические соединения редко используются в чистом виде; они часто распределены в гетерогенных сплавах, подобно тому как цементит распределен в некоторых сталях.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

В данной главе были рассмотрены строение и состав нашей планеты. Земной шар можно представить себе состоящим из четырех слоев: **коры, мантии, наружного ядра и внутреннего ядра**. Мы указали, что человеку пока доступна лишь небольшая часть его планеты, преимущественно ее поверхность. Доступный человеку твердый слой Земли носит название **литосфера**. Твердые соединения, встречающиеся в литосфере в естественном виде, называют **минералами**. Горные породы представляют собой твердые смеси минералов.

Минералы можно подразделить на три типа: **природные элементы, силикаты и несиликатные соединения**. Силикаты шире всего распространены в природе. Структурной основой этих минералов являются силикатные тетраэдры SiO_4 , которые путем обобществления атомов кислорода способны связываться друг с другом, образуя цепи, слои и каркасные структуры. Мы обсудили, каким образом макроскопические свойства некоторых силикатов, например способность к разрушению, отражают их молекулярное строение. Во многих минералах ионы Si^{4+} замещены ионами Al^{3+} , что приводит к образованию **алюмосиликатов**, к числу которых относятся **полевые шпаты**. Силикаты являются важными компонентами при получении стекла и цемента; процессы получения этих веществ кратко рассматриваются в тексте главы. Однако силикаты в настоящее время

нельзя рассматривать как экономически выгодные виды сырья для получения большинства металлов.

В отличие от этого несиликатные материалы представляют собой важные виды сырья для получения металлов. Наиболее распространенным в литосфере несиликатом является карбонат кальция CaCO_3 . Как CaCO_3 , так и получаемый при его обжиге CaO , используются во многих процессах, описанных в данной главе.

Многие ионные соединения обладают структурой, которую можно представить себе как плотноупакованное расположение анионов с катионами, внедренными в октаэдрические или тетраэдрические дырки. Чтобы определить, какой тип дырок в анионной структуре занимает конкретный катион, следует прежде всего принять во внимание отношение радиусов катиона и аниона. В минералах часто наблюдается замещение ионов одного типа ионами другого типа, если те и другие имеют близкие значения ионных радиусов и одинаковые заряды.

Экономически выгодные для эксплуатации смеси минералов называют **рудами**. Неиспользуемую часть руды называют **пустой породой**. Процесс извлечения металлов из руд и придания им желательных свойств называется **металлургией**. В металлургии различают три важнейших типа процессов: **обогащение** руды, ее **восстановление** и **рафинирование** металла. Методы обогащения включают **флотацию**, **выщелачивание**

чивание и обжиг. В большинстве случаев для восстановления руд используют углерод (в виде кокса), H_2 , активные металлы или электролитические методы. Методы рафинирования металлов бывают электролитическими и химическими; к ним относятся зонная плавка и перегонка. При обсуждении восстановления наше внимание было направлено в основном на железо, которое получают методом **выплавки**.

В твердом состоянии металлы обладают плотноупакованной или сходной структурой. Таким образом, каждый атом металла имеет несколько ближайших соседей. Атомные орбитали соседних атомов металла перекрываются, образуя молекулярные орбитали, которые простираются на всю кристаллическую решетку металла. Химическая связь приобретает максимальную прочность у металлов, каждый атом которых располагает шестью валентными s - и d -электронами. **Сплавы** обладают всеми характерными свойствами металлов, но состоят из двух или нескольких элементов.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив эту главу, вы должны уметь:

1. Описывать строение Земли в разрезе.
2. Перечислять пять наиболее распространенных химических элементов земной коры.
3. Описывать три главных типа минералов и приводить примеры для каждого.
4. Описывать возможные структуры силикатов и приводить их эмпирические формулы (например, силикатные тетраэдры могут соединяться посредством мостиковых атомов кислорода и образовывать силикатные цепочки эмпирической формулы SiO_3^{2-}).
5. Записывать льюисовы (валентные) структуры повторяющихся структурных единиц в таких силикатах, как асбесты, а также описывать их геометрическое строение.
6. Устанавливать взаимосвязь между физическими свойствами некоторых силикатов, как, например, асбестов, и их структурой.
7. Объяснять, как изменяются состав и свойства силикатов при замещении в их структуре ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} .
8. Объяснять, что обозначает термин «глинистый минерал».
9. Описывать роль глинистых минералов в плодородии почвы и влияние на pH почвы.
10. Описывать состав известково-содового стекла.
11. Описывать получение стекла и цемента.
12. Описывать поведение $CaCO_3$ в кислых растворах при высоких температурах.
13. Описывать различие между октаэдрическими и тетраэдрическими дырками в плотноупакованных ионных структурах и на основании соображений об относительных радиусах катиона и аниона предсказывать, дырки какого типа должны занимать тот или иной конкретный ион.
14. Приводить по крайней мере два примера каждого из основных металлургических процессов: обогащения и восстановления руды и рафинирования металла.
15. Описывать получение стали из руды, содержащей Fe_2O_3 .
16. Описывать электронное строение и химическую связь в металлах.
17. Описывать закономерность изменения химической связи в металлах в зависимости от конфигурации внешних ns - и $(n-1)d$ -электронов.
18. Объяснять, что обозначают термином «сплавы».
19. Называть различные типы сплавов и приводить примеры каждого из них.

Важнейшие понятия

К числу важнейших терминов и понятий впервые введенных в данной главе, относятся следующие:

Алюмосиликаты (разд. 22.3) – силикатные минералы, в которых часть ионов Si^{4+} замещена ионами Al^{3+} .

Выплавка (разд. 22.6) – процесс получения металла в расплавленном состоянии из какой-либо его руды путем высокотемпературного восстановления.

Глинистые минералы (разд. 22.3) – гидратированные алюмосиликаты.

Горная порода (разд. 22.2) – агрегат, состоящий из различных минералов.

Литосфера (разд. 22.1) – твердая часть нашего земного окружения.

Металлургия (разд. 22.6) – область науки и техники и отрасль промышленности, охватывающие процессы извлечения металлов из их руд и придания им заданных свойств.

Минералы (разд. 22.6) – встречающиеся в природе формы твердых элементов или соединений.

Октаэдрическая дырка (разд. 22.5) – внутренняя полость в плотноупакованной структуре атомов или ионов, образованная шестью атомами (ионами), которые расположены в вершинах октаэдра.

Руда (разд. 22.6) – экономически выгод-

ное сырье для получения металла.

Сплав (разд. 22.7) – материал, состоящий из двух или нескольких элементов и обладающий такими характерными свойствами металлов, как блеск и электропроводность.

Стекло (разд. 22.3) – аморфный твердый материал, получаемый плавлением из смеси SiO_2 , CaO и Na_2O . Для изготовления стекол с различными характеристиками могут использоваться также и другие оксиды.

Тетраэдрическая дырка (разд. 22.5) – внутренняя полость в плотноупакованной структуре атомов или ионов, образованная четырьмя атомами (ионами), которые расположены в вершинах тетраэдра.

ЗАДАЧИ

Минералы

22.1*. Среди металлических элементов, перечисленных в табл. 22.2, чаще всего встречаются Na и Fe. Назовите важнейшие природные виды сырья для получения этих элементов.

22.2. Опишите основную структурную единицу всех силикатов. Как изменяется эта структурная единица при переходе к алюмосиликатам?

22.3*. Укажите химический состав каждого из следующих веществ: а) негашеная известь; б) гипс; в) известняк; г) тальк.

22.4. Чем отличаются друг от друга а) минерал и руда; б) глина и стекло; в) кальцит и известняк; г) цемент и горная порода?

22.5. Какими важнейшими факторами определяется существование в природе какого-либо металлического элемента в свободном виде?

22.6. Нарисуйте льюисову (валентную) структуру циклического иона $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$.

22.7*. Какая эмпирическая формула отвечает каждой из следующих структур: а) изолированный тетраэдр SiO_4 ; б) цепочка из тетраэдров SiO_4 , соединенных друг с другом углами; в) структура, состоящая из соединенных углами тетраэдров SiO_4 , которые образуют шестичленный цикл из чередующихся атомов Si и O?

22.8. Почему углерод не образует широкого класса минералов, аналогичных силикатам, в которых вместо кремния содержится углерод?

22.9*. Какой из перечисленных ниже металлических элементов способен замещать ион Si^{4+}

в силикатах: а) алюминий; б) палладий; в) калий; г) титан? Укажите для каждого случая ожидаемую степень окисления металлического элемента, а также обоснуйте свой ответ.

22.10. Дайте краткое объяснение каждому из следующих наблюдений. а) Слюда легко расщепляется на тонкие листки. б) В щелочных почвах отщепление ионов металлов и, следовательно, их потребление растениями затруднены. в) Ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} легко замещают друг друга в минералах. г) Слоистые силикаты обладают большей мягкостью и легче расщепляются на слои, чем слоистые алюмосиликаты.

22.11. Какую роль (кислоты или основания) играет минерал анортит в реакции, описываемой уравнением (22.1)? Поясните свой ответ.

22.12*. Пользуясь весовыми соотношениями, указанными в табл. 22.5, укажите молярное отношение бора к кремнию в типичном боросиликатном стекле.

22.13. Смесь трех оксидов – Na_2O , SiO_2 и CaO – имеет минимальную температуру плавления, когда в ее состав входит 21,3% Na_2O , 5,2% CaO и 73,5% SiO_2 по весу. Вычислите относительные молярные количества Na, Ca и Si в указанной смеси.

22.14*. Напишите уравнения реакций, протекающих в каждом из следующих случаев: а) продувание газообразного CO_2 через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) получение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из известняка; в) нагревание твердого SrCO_3 .

22.15*. Железо часто встречается в виде минерала сидерита FeCO_3 вместе с карбонатом

кальция в известняковых отложениях. При прохождении через известняк грунтовых вод происходит частичное растворение FeCO_3 , что приводит к повышению жесткости воды. Растворимость FeCO_3 при 25°C равна 0,067 г/л раствора. Сравните это значение с растворимостью, вычисленной по ПР из приложения Г. Объясните, в чем причина расхождения данных.

22.16. Составьте полные уравнения химических реакций, протекающих при использовании известкового раствора для защиты архитектурных памятников от разрушения под действием кислых дождей.

22.17*. Укажите, какого типа дырки должен занимать каждый из перечисленных ниже катионов в решетке оксида (в скобках указан радиус катиона): а) Li^+ (0,68 Å); б) Ti^{4+} (0,53 Å); в) Ni^{2+} (0,70 Å); г) Ca^{2+} (0,94 Å).

22.18. Радиус сульфид-иона равен 1,90 Å. Полагая, что сульфиды можно рассматривать как плотноупакованные структуры из ионов S^{2-} , предскажите тип дырки, занимаемой каждым из следующих катионов (в скобках указан радиус катиона): а) Zn^{2+} (0,74 Å); б) V^{5+} (0,54 Å); в) Mg^{2+} (0,65 Å).

22.19. Ионный радиус Mn^{2+} равен 0,80 Å. Какой из катионов указанных в задачах 22.17 и 22.18, должен легко замещаться марганцем в минералах? Поясните свой ответ.

Металлургия, структура и свойства металлов

22.20. Опишите все стадии общего процесса получения чистого металла из сырья, извлекаемого из земных недр.

22.21*. Используя в качестве примера металлический кобальт и полагая, что он встречается в виде руды CoS_2 , напишите полные уравнения реакций, описывающих следующие процессы: а) обжиг (для получения оксида металла); б) выплавку; в) электролитическое рафинирование.

22.22. Какую роль играет каждое из перечисленных ниже веществ в химическом процессе, протекающем в доменной печи: а) кокс; б) воздух; в) известняк? Напишите полные уравнения реакций, иллюстрирующие ваши ответы.

22.23*. Медь получают в больших количествах из руд, содержащих халькопирит CuFeS_2 . Какое количество металлической меди можно получить из 1,00 кг этого минерала, полагая, что процесс характеризуется 100%-ной эффективностью?

22.24. Действие доменной печи основано на взаимной нерастворимости расплавленного железа и расплавленного шлака. Объясните их взаимную нерастворимость с учетом состава этих веществ, пользуясь представлениями, ко-

торые были развиты в гл. 11 и 12, ч. 1.

22.25. При рафинировании железа в печь до бавляют известняк, чтобы образовался шлак в который войдут имеющиеся в железе примеси фосфора и кремния. С учетом того, что в печи развивается высокая температура и создается обогащенная кислородом атмосфера, напишите полные уравнения реакций образования шлака (Указание. Шлак может быть смесью, состоящей из фосфатов и силикатов.)

22.26*. Напишите полные сбалансированные уравнения для каждого из следующих процессов: а) восстановление Co_3O_4 магнием; б) обжиг NiS_2 ; в) восстановление OsO_4 водородом; г) электролитическое получение Cs из CsCl .

22.27. Напишите полные сбалансированные уравнения реакций для каждого из следующих процессов: а) восстановление HfCl_4 натрием; б) обжиг HgCO_3 ; в) восстановление Re_2O_7 газообразным водородом; г) восстановление MnO_2 древесным углем.

22.28. Можно ли использовать для рафинирования меди такой же способ, как и для рафинирования железа в кислородном конвертере? Можно ли использовать подобный способ для рафинирования магния? Поясните свой ответ.

22.29. Допустим, что в вашем распоряжении имеются четыре стержня в форме карандашей, которые состоят соответственно из серы, магния, чистого железа и высокоуглеродистой стали. Как различаются эти стержни по следующим свойствам: а) внешний вид; б) гибкость; в) температура плавления; г) теплопроводность?

22.30. Хотя ковалентный радиус серебра принимают равным 1,34 Å, межатомное расстояние в металлическом серебре равно 2,88 Å. Объясните причину этого различия.

22.31*. Энтальпия сублимации металлического хрома при 25°C равна 397 кДж/моль, а для иода 62 кДж/моль. Объясните причину столь большого различия в энтальпиях сублимации.

22.32. Объясните, почему, согласно экспериментальным данным, температура плавления и твердость металлических элементов возрастают в ряду $\text{K} < \text{Ca} < \text{Sc}$.

22.33. Объясните, почему алмаз является диэлектриком, тогда как серебро, кристаллизующееся с образованием гранцентрированной кубической решетки (см. рис. 11.15, ч. 1), имеет очень высокую электропроводность.

22.34. Обработка поверхности железа аммиаком при высоких температурах приводит к азотированию, при котором атомы азота внедряются в решетку металла. Какого типа сплав образуется в этом случае? Как азотирование влияет на свойства металла?

22.35*. Вычислите молярное содержание каждого металлического элемента в следующих сплавах: а) латунь; б) паяльный припой; в) эвтектическая смесь олова со свинцом.

Дополнительные задачи

22.36. Укажите, какие из приведенных ниже утверждений неправильны, и исправьте их. а) Наиболее устойчивым типом дырки, занимаемой катионом в кристаллической решетке, является дырка, в которой он находится в контакте с максимальным числом анионов. б) Отложения известняка растворяются основными водными растворами. в) Добавление V_2O_5 к стеклообразующим смесям позволяет получить стекло с более высокой температурой плавления и более низким коэффициентом теплового расширения. г) В алюмосиликатах ионы Al^{3+} служат для компенсации заряда, создаваемого структурными единицами SiO_4^{4-} . д) Почти все металлы получают методом электролитического восстановления.

22.37. Каков общий состав всех асбестов? Каким образом структура этих минералов определяет их характерные свойства?

22.38*. Дайте удовлетворительное объяснение структуры каждого из следующих минералов: а) альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; б) лейцит CaSi_2O_6 ; в) циркон ZrSiO_4 ; г) сфен CaTiSiO_5 .

22.39. Железо часто встречается вместе с кальцитом в залежах известняка в виде минерала сидерита FeCO_3 . Сидерит растворяется в слабокислой воде приблизительно так же, как и карбонат кальция. Когда вода, содержащая ионы Fe^{2+} (водн.), соприкасается с воздухом, происходит частичное окисление этих ионов и отложение нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Этот процесс вызывает появление ржавой окраски на поверхности водосливных раковин и других резервуаров, постоянно находящихся в контакте с водой, содержащей ионы железа. Составьте полные ионные уравнения описанных выше реакций растворения и осаждения.

22.40. В процессе выветривания горных пород многие металлические элементы (например, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) переходят в раствор в виде гидрокарбонатов. Объясните причину этого явления.

22.41*. Если считать, что криолит Na_3SiF_6 имеет кристаллическую структуру, основой которой является плотнейшая упаковка фторид-ионов, то в полости каких типов могут внедриться ионы Al^{3+} и Na^+ в такой структуре (ионный радиус F^- 1,33 Å, Na^+ 0,98 Å, Al^{3+} 0,45 Å)?

22.42*. На заре развития металлургической промышленности в США оксид железа, который добывался в окрестности Верхнего Озера, восстанавливали в доменных печах, расположенных неподалеку от шахт, и таким образом получали чугун. В качестве восстановителя в доменных печах использовали древесный уголь, который получали из твердой древесины (этот способ был экономически выгоден из-за малых расходов на транспортировку). Какое количество чугуна, содержащего 3% углерода, можно было получить из каждого килограмма железной руды, если предположить, что ею был магнетит Fe_3O_4 , имевший чистоту 66%?

22.43. С помощью рис. 22.17 оцените величину ΔG при 1500°C для восстановления NiO (тв.) до Ni при использовании в качестве восстановителя углерода. Для какого продукта (CO или CO_2) величина ΔG более отрицательна?

22.44. В чем заключаются различия между CO_3^{2-} и SiO_3^{2-} ?

22.45. Допустим, что в какой-то стране имеются большие рудные запасы Fe_2O_3 , но нет залежей угля и нефти. Какими способами можно в таком случае получать железо из его руды?

22.46*. При электролитическом рафинировании цинка, аналогичном рафинированию меди (см. разд. 19.6), используется ток силой 25 А и напряжением 3,5 В. Исходя из предположения, что электролитический процесс имеет эффективность 80%, определите количество электрической энергии (в киловатт-часах), необходимое для получения $1,0 \cdot 10^7$ кг чистого цинка.

[22.47]. Пользуясь необходимыми данными из приложения Г, постройте график зависимости энтальпии сублимации элементов от К до Zn от их атомного номера. Какие характеристики металла отражает величина $\Delta H_{\text{субл}}$? Чем объяснить изменения $\Delta H_{\text{субл}}$ в зависимости от атомного номера элемента?

22.48. Какие соображения противоречат представлению о том, что химическая связь в металлах определяется локализованными парами электронов, обобществляемыми в связях между атомами металла?

22.49*. Сколько процентов золота содержится в 18-каратном золоте?

22.50. Объясните, почему медь иногда встречается в природе в металлическом состоянии, а алюминий никогда не встречается в виде свободного элемента.

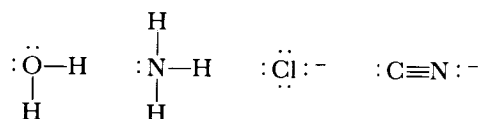
22.51*. Составьте полные уравнения реакций, описывающие извлечение свободного металлического цинка из следующих руд: а) ZnS ; б) ZnCO_3 .

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ: КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В предыдущих главах учебника уже отмечалось, что металлические элементы обладают характерным свойством – они теряют электроны в химических реакциях. Разумеется, образующиеся положительно заряженные ионы (катионы) не остаются изолированными, а существуют в окружении анионов, в результате чего сохраняется равновесие зарядов. Кроме того, катионы металлов обладают свойствами льюисовых кислот (см. разд. 15.10). Это означает, что они способны связываться с нейтральными молекулами либо анионами, если таковые обладают неподеленными парами электронов. Мы уже неоднократно упоминали о таких соединениях, в которых катион металла окружен группой анионов или нейтральных молекул. Например, о частице $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ мы говорили в разд. 22.6, где обсуждались проблемы металлургии; в разд. 10.5, ч. 1, где рассматривалась способность крови к переносу кислорода, упоминался гемоглобин, а в разд. 16.5 при обсуждении равновесий мы встречались с частицами $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Подобные частицы называются **комплексными ионами** или просто **комплексами**, а соединения, содержащие такие ионы, – **координационными соединениями**.

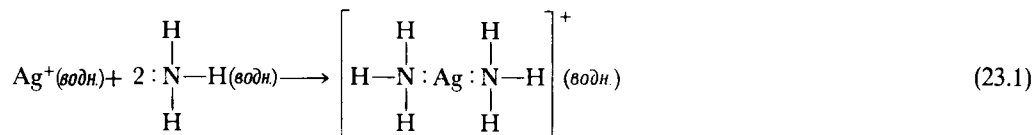
23.1. Структура комплексов

Молекулы или ионы, окружающие атом металла в комплексе, принято называть **лигандами** (от латинского слова *ligare* – связывать). Обычно в роли лигандов выступают анионы или полярные молекулы. В любом случае они имеют по крайней мере одну неподеленную пару валентных электронов, как это видно из следующих примеров:



В некоторых случаях образование связи между металлом и его лигандами можно объяснить электростатическим притяжением между положительным ионом и отрицательными ионами либо отрицательными концами полярных молекул. В соответствии с этим способность металлов образовывать комплексы обычно повышается с увеличением положительного заряда иона металла и с уменьшением его ионного радиуса. Щелочные металлы, например Na^+ и K^+ , с трудом образуют комплексы, в то время как двух- и трехзарядные положительные ионы переходных металлов весьма склонны к образованию комплексов. Ионы переходных металлов часто образуют комплексы с гораздо большей легкостью, чем можно предположить, судя только по их размеру и заряду. Например, ион Al^{3+} ($r = 0,45 \text{ \AA}$), если судить только по ионному радиусу,

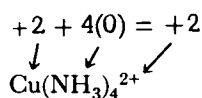
должен образовывать комплексы легче, чем более крупный ион Cr^{3+} ($r = 0,62 \text{ \AA}$). Однако ион Cr^{3+} образует более устойчивые комплексы, чем Al^{3+} . Таким образом, образование химической связи в этих комплексах нельзя объяснить просто электростатическим притяжением между ионом металла и лигандами. Поэтому образование химической связи в комплексах правильнее рассматривать в рамках представлений о ковалентной связи. Ионы металлов благодаря наличию у них пустых валентных орбиталей могут выступать в роли льюисовых кислот (акцепторов электронных пар). Поскольку лиганды обладают неподеленными парами электронов, они способны вести себя как льюисовы основания (доноры электронных пар). Такой подход позволяет рассматривать образование связи между ионом металла и лигандом как результат обобществления пары электронов, первоначально принадлежавшей лиганду:



О химической связи в комплексных ионах мы будем говорить подробнее в разд. 23.8.

Когда образуется комплексный ион, говорят, что лиганды координируются вокруг металла. Центральный ион металла и связанные с ним лиганды образуют **координационную сферу**. При записи химической формулы координационного соединения пользуются квадратными скобками, чтобы отделить группы внутрикоординационной сферы от других частей соединения. Например, формула $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ описывает координационное соединение, включающее ион $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и ион SO_4^{2-} . Четыре молекулы аммиака в этом соединении связаны непосредственно с ионом меди(II).

Заряд комплекса представляет собой сумму зарядов центрального иона металла и окружающих его лигандов. Определяя заряд комплексного иона в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, следует учитывать, что группа SO_4 представляет собой сульфат-ион, заряд которого соответственно равен -2 . Поскольку координационное соединение в целом электронейтрально, заряд входящего в него комплексного иона должен быть равен $+2$, т.е. этот ион записывается как $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Степень окисления меди в нем должна быть равна $+2$, поскольку группы NH_3 электронейтральны:



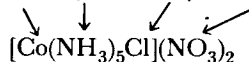
УПРАЖНЕНИЕ 23.1

Какова степень окисления центрального иона металла в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$?

Решение. Группа NO_3 представляет собой нитрат-анион, заряд которого равен -1 , NO_3^- . Лиганды NH_3 – нейтральные молекулы; Cl – координированный хлорид-ион, заряд которого, следовательно, равен -1 . Сумма всех заря-

дов в соединении должна быть равна нулю:

$$x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$



Таким образом, степень окисления кобальта должна быть равна $+3$.

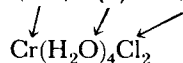
УПРАЖНЕНИЕ 23.2

Запишите формулу комплексного иона, если известно, что он содержит ион хрома(III), связанный с четырьмя молекулами воды и двумя хлорид-ионами.

Решение. Атом металла находится в состоянии окисления $+3$, вода входит в комплекс как нейтральная молекула, а заряд хлора равен -1 .

Следовательно,

$$+3 + 4(0) + 2(-1) = +1$$



Таким образом, заряд на комплексном ионе должен быть равен $+1$ и его формула имеет вид $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

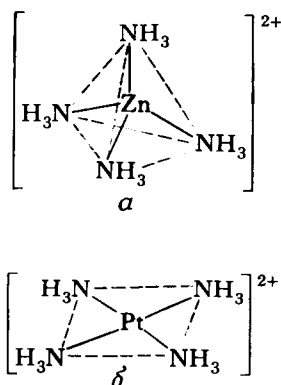


Рис. 23.1. Примеры комплексов с тетраэдрической (а) и плоско-квадратной (б) структурой: а – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; б – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Это две наиболее распространенные структуры комплексов, в которых металл имеет координационное число четыре. Штриховые линии на рисунках не обозначают химические связи, они проведены лишь для того, чтобы структура была более наглядной.

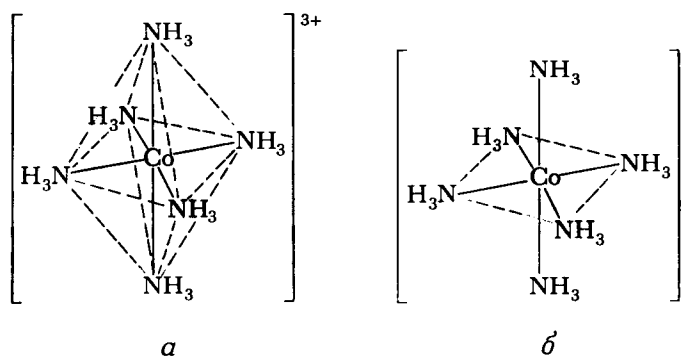


Рис. 23.2. Два способа изображения октаэдрической координационной сферы наиболее распространенной геометрической структуры комплексов, в которых ион металла имеет координационное число шесть.

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Атом лиганда, непосредственно связанный с центральным атомом металла в комплексе, называют **донорным атомом**. Например, в комплексе $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, который приведен в уравнении (23.1), роль донорного атома играет азот. Число донорных атомов, связанных с ионом металла, называется его **координационным числом**. В комплексном ионе $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ координационное число серебра равно двум, а в комплексе $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$ координационное число хрома равно шести.

Ионы некоторых металлов характеризуются постоянными координационными числами. Например, координационное число хрома(III) и кобальта(III) неизменно равно шести, а координационное число платины(II) всегда равно четырем. Однако координационные числа ионов большинства металлов меняются в зависимости от лигандов. Чаще всего встречаются координационные числа четыре и шесть.

Координационное число иона металла часто зависит от относительных размеров самого иона металла и окружающих его лигандов. Чем крупнее лиганды, тем меньше их может координироваться вокруг иона металла. Это объясняет, почему железо способно координироваться шестью фторид-ионами в FeF_6^{4-} и только четырьмя хлорид-ионами в FeCl_4^- . Лиганды, которые переносят на центральный атом металла значительный отрицательный заряд, также способствуют уменьшению координационного числа. Например, в комплексе $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ вокруг атома никеля(II) могут координироваться шесть нейтральных молекул аммиака, а в комплексе NiCl_4^{2-} вокруг такого же никеля(II) координируются лишь четыре отрицательно заряженных хлорид-иона.

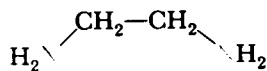
Четырехкоординационные комплексы обычно имеют геометрическую структуру одного из двух следующих типов: тетраэдрическую или плоско-квадратную (рис. 23.1). Структура первого типа встречается чаще, особенно она распространена среди комплексов непереходных металлов. Плоско-квадратная структура характерна для комплексов переходных металлов с валентной оболочкой, включающей восемь d -электро-

нов, например комплексов платины(II) и золота(III); встречается она также в некоторых комплексах меди(II).

Шестикоординационные комплексы имеют октаэдрическую структуру (рис. 23.2, а). Обратите внимание, что октаэдр можно представить в виде квадрата, выше и ниже плоскости которого расположены дополнительные лиганды (рис. 23.2, б). Такое представление октаэдра показывает, что лиганды, расположенные на вертикальной оси, геометрически эквивалентны лигандам, лежащим в плоскости квадрата.

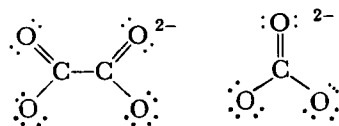
23.2. Хелаты

До сих пор мы говорили только о так называемых **монодентатных лигандах** (от латинского «однозубые»), имеющих, как, например, NH_3 или Cl^- , всего один донорный атом. Существуют, однако, лиганды с двумя и больше донорными атомами, расположенными так, что все они способны одновременно координироваться вокруг иона металла. Такие лиганды называются **полидентатными** («многозубыми»); поскольку они захватывают металл между двумя или несколькими донорными атомами, их также называют **хелатирующими агентами** (от греческого слова клешня). Одним из таких лигандов является этилендиамин:

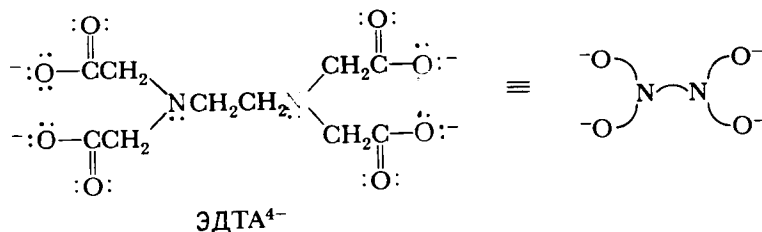


Этот лиганд, сокращенно обозначаемый **en**, содержит два атома азота (выделенные цветным шрифтом) с неподеленными парами электронов. Донорные атомы азота в этилендиаминах расположены достаточно далеко друг от друга, так что лиганд может свернуться вокруг иона металла, и в результате оба атома азота могут образовывать координационные связи с металлом. На рис. 23.3 схематически изображен ион Co(en)_3^{3+} , содержащий три координированных этилендиаминовых лиганда, которые образуют октаэдрическую координационную сферу кобальта(III). Отметим, что на этом рисунке этилендиамин условно изображен в виде двух атомов азота, соединенных изогнутой линией.

Этилендиамин представляет собой пример бидентатного лиганда. К распространенным бидентатным лигандам относятся также оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и карбонат-ион CO_3^{2-} (донорные атомы выделены цветным шрифтом):



Еще одним распространенным полидентатным лигандом является этилендиаминтетраацетат-ион (анион этилендиаминтетрауксусной кислоты):



Этот ион, сокращенно обозначаемый **ЭДТА⁴⁻**, имеет шесть донорных атомов. Все шесть его донорных атомов могут одновременно образовывать координационные связи с ионом металла, и лиганд как бы свертывается вокруг иона металла (рис. 23.4).

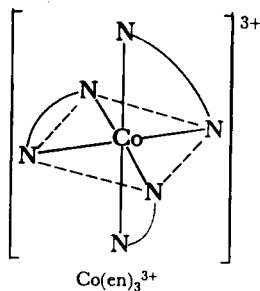


Рис. 23.3. Структура иона Co(en)_3^{3+} , показывающая, каким образом каждый бидентатный этилендиаминовый лиганд может занимать два различных положения в координационной сфере.

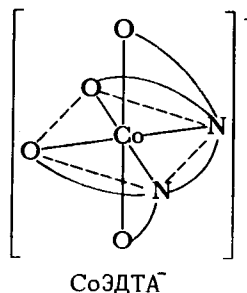
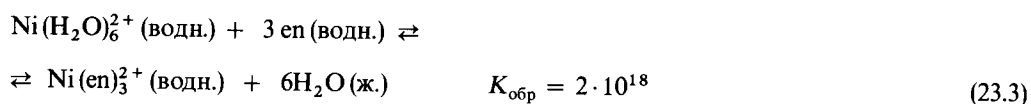
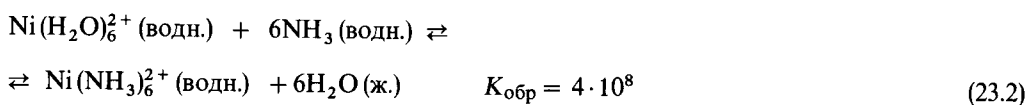


Рис. 23.4. Структура иона CoЭДТА^- , показывающая, каким образом этилендиаминтетраацетат-ион способен сворачиваться вокруг иона металла, занимая шесть положений в координационной сфере.

Как правило, хелатирующие агенты образуют более устойчивые комплексы, чем родственные им монодентатные лиганды. Об этом, в частности, говорят приведенные ниже величины констант образования комплексов $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и Ni(en)_3^{2+} :

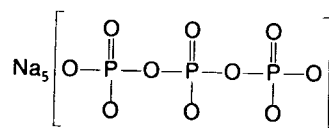


Хотя в обоих случаях донорным атомом является азот, константа устойчивости Ni(en)_3^{2+} приблизительно в 10^{10} раз больше, чем у $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

Комплексообразующие агенты (комплексообразователи) часто добавляют в раствор, чтобы предотвратить нежелательную в данном случае реакцию (или реакции), в которые обычно вступают имеющиеся в растворе ионы металлов, не удаляя эти ионы из раствора. Так, например, поступают, когда какой-либо ион металла мешает химическому анализу; избавиться от нежелательного влияния такого иона можно, воздействуя на него комплексообразующим агентом. Комплексообразователь как бы «прячет» ион металла, поэтому его можно рассматривать как маскирующий агент. Поскольку хелатирующие лиганды выполняют такую функцию гораздо эффективнее, чем монодентатные, термин маскирующий агент обычно относят только к лигандам первого типа.

Маскирующие агенты широко применяются при обработке природных вод. Эти агенты образуют комплексы с содержащимися в воде катионами и тем самым предотвращают неже-

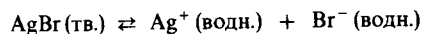
лательное взаимодействие этих катионов с молекулами мыла или синтетических моющих средств. Как было указано в разд. 17.5, ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} реагируют с мылами, образуя осадок, известный под названием мыльного камня. Хотя ионы указанных и других металлов не осаждают молекулы синтетических моющих средств, они образуют с ними комплексы и тем самым подавляют их моющее воздействие*. Эффективными и недорогими маскирующими агентами для таких ионов являются фосфаты, а важнейший из таких агентов — триполифосфат натрия:



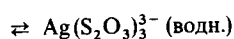
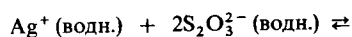
Комплексообразователи также увеличивают растворимость солей металлов. Например, не-

* Действие мыла и синтетических моющих средств обсуждалось в разд. 12.7; формула молекулы типичного моющего средства приведена в разд. 21.9.

растворимый в воде бромид серебра – фоточувствительное вещество, эмульсией которого покрывают фотопленку, растворяется в воде в присутствии тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$:



$$ПР = 7,7 \cdot 10^{-13}$$



$$ПР = 1,8 \cdot 10^{13}$$

Тиосульфат-ион, как следует из приведенных уравнений реакций, образует комплекс с Ag^+ , в результате равновесие в первом уравнении смещается вправо. Декагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O$, известный под названием гипосульфита, используется в черно-белой фотографии для растворения нежспонированного и непроявленного $AgBr$, остающегося на фотопленке (см. разд. 21.6).

МЕТАЛЛЫ И ХЕЛАТЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Биологические системы состоят главным образом из водорода, кислорода, углерода и азота. Действительно, более 99% атомов из числа необходимых биологическим клеткам приходится на долю этих четырех элементов. Тем не менее, как известно, биологические системы нуждаются во многих других элементах. На рис. 23.5 показаны необходимые для биологических систем элементы. К их числу относятся шесть переходных металлов – железо, медь, цинк, марганец, кобальт и молибден. Роль этих элементов в биологических системах обусловлена главным образом их способностью образовывать комплексы с разнообразными электронно-донорными группами. Многие ферменты, выполняющие в организме роль катализаторов, функционируют благодаря наличию в них ионов металлов. Принцип действия ферментов будет рассмотрен подробнее в гл. 25.

Хотя человеческий организм нуждается лишь в очень небольших количествах определенных металлов, недостаток какого-либо из этих элементов может привести к серьезным последствиям. Например, относительно недавно обнаружено, что недостаток марганца может привести к появлению конвульсий. Это обстоятельство особенно важно учитывать во время беременности. Некоторым больным, страдающим эпилепсией, помогает введение в диету определенного количества марганца.

сий, помогает введение в диету определенного количества марганца.																	8A																	
1A																	2A						3A	4A	5A	6A	7A	He						
H																	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B		4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																	

Рис. 23.5. Жизненно важные химические элементы (указаны в периодической таблице окрашенными квадратиками). Наиболее распространены в биологических системах четыре элемента – водород, углерод, азот и кислород; они окрашены ярче других. Следующие по распространенности элементы – натрий, магний, кальций, калий, фосфор, сера, хлор; они окрашены светлее первых четырех элементов. Элементы, необходимые лишь в ничтожных количествах, окрашены в серый цвет.

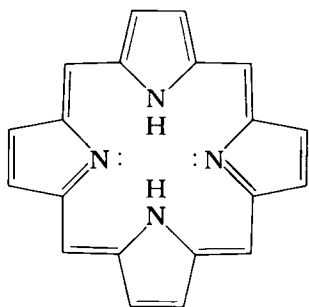


Рис. 23.6. Структура молекулы порфина. Эта молекула, теряя два протона, связанные атомом азота, образует тетраденатный комплексный ион. Замещенные порфины или порфирины образуют разнообразные биологически важные комплексы.

К числу наиболее важных природных хелатирующих агентов относятся производные порфина, молекула которого схематически изображена на рис. 23.6. Порфин может образовывать координационные связи с ионом металла, роль доноров при этом выполняют четыре атома азота. При комплексообразовании происходит замещение двух указанных на рисунке протонов, которые связаны с атомами азота. Комплексы, полученные с участием производных порфина, называются **порфинами**. Различные порфирины отличаются друг от друга входящими в них металлами и группами заместителей, присоединенными к атомам углерода на периферии лиганда. Двумя важнейшими порфинами являются гем, который содержит атом железа(II), и хлорофилл, который содержит атом магния(II). О свойствах гема мы уже говорили в разд. 10.5, ч. 1. Молекула гемоглобина – переносчика кислорода в крови (рис. 10.10) – содержит четыре гемовые структурные единицы. В геме четыре атома азота порфиринового лиганда, а также атом азота, который принадлежит белковой структуре молекулы гемоглобина, координированы атомом железа, который может координировать еще молекулу кислорода (в красной форме гемоглобина, называемой оксигемоглобином) либо молекулу воды (в синей форме гемоглобина, называемой дезоксигемоглобином). Схематическое изображение оксигемоглобина дано на рис. 23.7. Как отмечалось в разд. 10.5, ч. 1, некоторые группы, например CO, действуют на гемоглобин как яды, поскольку они образуют с железом более прочные связи, чем O_2 .

Недостаток железа в пище приводит к снижению содержания гемоглобина в крови и к появлению анемии – заболевания, вызываемого обеднением крови железом. Нехватка гемоглобина затрудняет перенос кислорода кровью, и клетки организма лишаются возможности выделять энергию, поэтому симптомами анемии являются слабость и сонливость.

Растения тоже нуждаются в железе. Железо входит в состав растительного фермента, принимающего участие в образовании хлорофилла – зеленого пигмента, без которого не может осуществляться фотосинтез. При нехватке железа у растений разви-

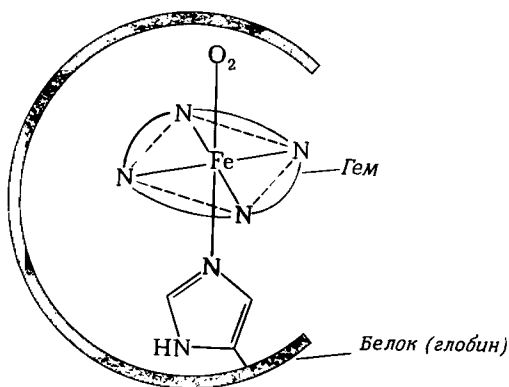


Рис. 23.7. Схема молекулы оксигемоглобина. Показана одна из четырех гемовых структурных единиц этой молекулы. Атом железа связан с четырьмя атомами азота порфиринового цикла, с атомом азота, принадлежащим окружающей белковой структуре, а также с молекулой кислорода.

вается так называемый хлороз. Появление хлороза заметнее всего у молодых листьев, которые приобретают желтоватый оттенок. Хлороз нередко развивается у растений в тех случаях, когда содержащееся в почве железо входит в состав лишь нерастворимых соединений, и поэтому растения не могут его усваивать.

Железо может присутствовать в почве в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} . Какая из форм преобладает, зависит от того, насколько легко кислород проникает в почву и насколько легко в том или ином случае может идти окисление. Хотя растения могут усваивать как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} , в нормальных почвах, pH которых не намного отличается от 7, растворимость Fe^{3+} намного меньше. Например, в типичной почве Fe^{3+} осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при pH, большем 3, тогда как Fe^{2+} осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при pH, большем 6. Следовательно, растения, растущие на щелочных почвах, чаще испытывают недостаток железа. Это положение нельзя исправить простым добавлением в почву солей железа, поскольку оно перейдет в нерастворимую форму. Обычный в сельскохозяйственной практике прием заключается в добавлении в почву комплексного соединения железа, например FeЭДТА^{2-} . Хелатированное железо не выпадает в осадок и поэтому поступает в растения.

Некоторые растения, например определенные сорта сои, выделяют свои собственные хелаты, под действием которых железо переходит в растворимую форму. Аналогично мхи и лишайники, растущие на камнях, выделяют хелатирующие агенты, которые экстрагируют необходимые растениям металлы.

В железе нуждаются все живые клетки. Один из механизмов, используемых человеческим организмом для борьбы с болезнетворными бактериями, заключается в удалении из них железа. Бактерии получают необходимое им железо при помощи сильных хелатирующих агентов. Поступающее в организм человека железо также входит в состав достаточно устойчивых комплексов. В результате хелатирующие агенты организма человека и болезнетворных бактерий конкурируют друг с другом. Установлено, что способность бактерий синтезировать хелаты понижается с повышением температуры. Следовательно, повышение температуры является защитной реакцией организма – попыткой прео-

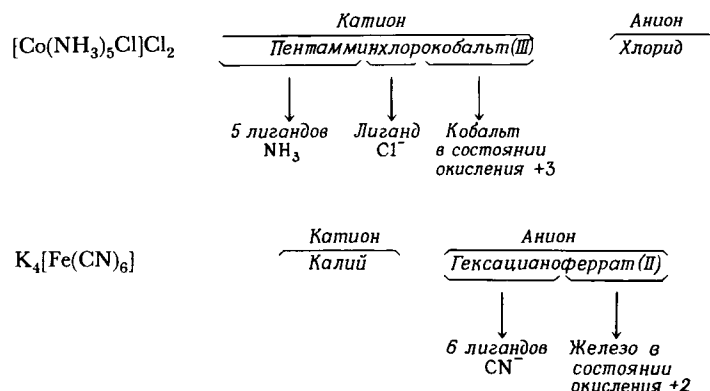
лечь воздействию болезнетворных бактерий.

Хелаты и хелатирующие агенты служат также лекарственными средствами. Их, в частности, используют для разрушения бактерий путем выведения из их молекул незаменимых металлов. В этом случае лекарственные препараты имитируют естественные защитные реакции организма, описанные выше. При помощи хелатирующих агентов удается удалить из организма некоторые вредные для него металлы, например Hg^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} . Так, при отравлении свинцом в организм вводят $\text{Na}_2[\text{CaЭДТА}]$. ЭДТА образует со свинцом хелатные комплексы, которые выводятся из организма с мочой.

23.3. Номенклатура комплексных соединений

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению свойств комплексных соединений, целесообразно ознакомиться с правилами их наименования. Первые соединения этого типа, в то время весьма немногочисленные, были названы в честь открывших их химиков. Некоторые из этих названий, например соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, сохранились и в наше время. По мере увеличения числа полученных комплексов их стали называть по характерной окраске. Например, окрашенное в пурпурный цвет комплексное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, формулу которого ранее записывали как $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, получило название пурпуркобальтового хлорида. Позднее с появлением сведений о структуре комплексных соединений сделалось возможным их более систематическое наименование. Прежде чем мы приведем правила наименования комплексов, рассмотрим два примера, чтобы получить наглядное представление

о номенклатуре комплексных соединений. Рассмотрим два комплекса:



Правила номенклатуры комплексных соединений таковы*:

1. В названиях солей первым указывают анион, а затем катион. Так, называя $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, следует начинать с Cl^- , а не с $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$.
2. В названии комплексного иона или молекулы лиганды указывают прежде металла. Лиганды перечисляют в алфавитном порядке независимо от их заряда. (Приставки указывающие число лигандов, не считаются частью названия лиганда при установлении алфавитного порядка их перечисления.) Например, в названии иона $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$, пентамминхлорокобальт(III), прежде всего указывают аммиачные лиганды, затем хлоридные лиганды и, наконец, металл. Однако, записывая формулу комплекса, первым указывают металл.
3. Анионным лигандам дают окончание -о, а нейтральные лиганды называют так же как молекулы. В табл. 23.1 приведены некоторые распространенные лиганды, там же даны их названия. Особые названия имеют H_2O (аква) и NH_3 (аммин). Таким образом, в название комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ входят лиганды «хлоро» и «аммин».
4. Число лигандов каждого сорта (если оно больше единицы) указывают греческими приставками (ди-, три-, тетра-, пента- и гекса- для 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно). Так в названии комплексного иона $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ содержится термин «пентаммин», который говорит о наличии пяти лигандов NH_3 . Если название самого лиганда содержит греческую приставку, например моно- или ди-, то название лиганда заклю

ТАБЛИЦА 23.1. Некоторые распространенные лиганды

Лиганд	Название лиганда	Лиганд	Название лиганда
N_3^-	Азидо	CO_3^{2-}	Карбонато
Br^-	Бромо	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалато
Cl^-	Хлоро	NH_3	Аммин
CN^-	Циано	en	Этилендиамин
OH^-	Гидроксо	H_2O	Аква

* Изложенные здесь правила номенклатуры одобрены Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и подлежат периодическому пересмотру. Некоторые правила, несомненно, важнее других. Например, последовательность перечисления лигандов (правило 2 не настолько важна, как правильное наименование каждого лиганда).

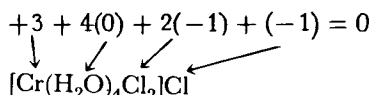
чают в скобки и к нему присоединяют приставку другого типа (бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и гексакис- для 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно). Например, соединение $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ носит название хлорид трис(этилендиамин)кобальт(III).

5. В название комплексных анионов должен входить суффикс *-ат*. Например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ анион называется гексацианоферратом(II). Суффикс *-ат* часто добавляют к латинскому корню в названии аниона.
6. Степень окисления металла указывают в скобках римскими цифрами сразу за названием металла. Например, чтобы показать, что степень окисления кобальта в $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ плюс три, используют римскую цифру III.

УПРАЖНЕНИЕ 23.3

Составьте систематические наименования следующих соединений: а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; б) $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

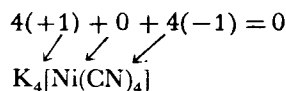
Решение. а) Начнем с четырех молекул воды, которые обозначим как тетрааква. Далее следует указать, что в молекуле соединения содержатся два хлорид-иона, запишем их как дихлоро. Степень окисления Cr в рассматриваемом соединении равна +3:



Таким образом, в название соединения мы должны включить хром(III). Наконец, анионом

в данном соединении является хлорид-ион. Следовательно, название соединения выглядит так: хлорид тетрааквадихлорохрома(III).

б) Комплексный анион в этом соединении содержит четыре лиганда CN^- , которые мы должны обозначить как тетрациано. Степень окисления никеля равна нулю:



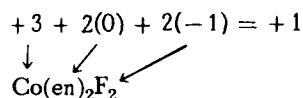
Поскольку металл входит в состав комплексного аниона, его название выглядит как никелат(0). Название всего комплексного соединения формируется следующим образом: тетрациано-никелат(0) калия.

Учащиеся должны уметь справляться и с обратной задачей: по словесному названию координационного соединения записывать его формулу. Напомним, что в формулах координационных соединений катионы указывают прежде анионов, а металл и лиганды, входящие в координационную сферу, заключают в скобки.

УПРАЖНЕНИЕ 23.4

Запишите формулу перхлората бис(этилендиамин)дифторокобальта(III).

Решение. Комплексный катион содержит два фторид-иона, две молекулы этилендиамина и атом кобальта в состоянии окисления +3. С учетом этого можно установить заряд комплексного иона:



Перхлорат-анион ClO_4^- имеет один отрицательный заряд. Следовательно, для компенсации заряда комплексного катиона требуется всего один анион ClO_4^- . Координационному соединению перхлорат бис(этилендиамин)дифторокобальта(III) соответствует формула $[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{ClO}_4$.

23.4. Изомерия

В ряде случаев два или более соединений могут иметь один и тот же химический состав, но отличаться по одному или нескольким физическим либо химическим свойствам, например отличаться друг от друга по окраске, растворимости или скорости реакции с каким-либо реагентом. Такие соединения, их называют **изомерами**, содержат одни и те же группы атомов, но располагаются эти группы в их молекулах по-разному. Как показывает рис. 23.8, различают несколько типов изомерии координационных соединений.

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Структурные изомеры различаются пространственным расположением атомов, другими словами, между ними имеется химическое различие. В химии координационных соединений приходится встречаться со многими типами структурной изомерии. Два из них указаны на рис. 23.8 в качестве примера. **Изомерия положения** представляет собой относительно редко встречающийся, но интересный тип изомерии, который наблюдается в тех случаях, когда какой-нибудь лиганд может координироваться двумя различными способами. Например, нитрит-ион NO_2^- способен координироваться либо через атом азота, либо через атом кислорода (рис. 23.9). Когда он координируется через атом азота, лиганд NO_2^- называют «нитро», а когда координируется через атом кислорода, его называют «нитрито». Изомеры, показанные на рис. 23.9, отличаются по своим химическим и физическим свойствам. Например, изомер, координированный через азот, окрашен в желтый цвет, а изомер, координированный через кислород, – в красный. К числу других лигандов, способных координироваться через различные донорные атомы, относится тиоцианат SCN^- ; он может координироваться либо через азот, либо через серу.

Координационная изомерия наблюдается у таких соединений, в которых какой-либо лиганд может в одном случае образовывать координационную связь непосредственно с металлом, а в другом – находиться за пределами координационной сферы в кристаллической решетке. Например, соединение $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ существует в трех формах: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Первое соединение окрашено в фиолетовый цвет, второе и третье – в зеленый. Во втором и третьем соединениях молекулы воды вытеснены хлорид-ионами за пределы координационной сферы.

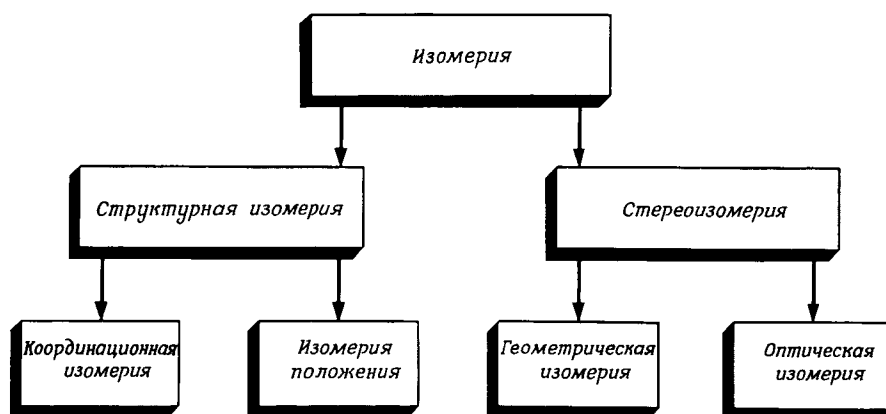


Рис. 23.8. Виды изомерии в координационных соединениях.

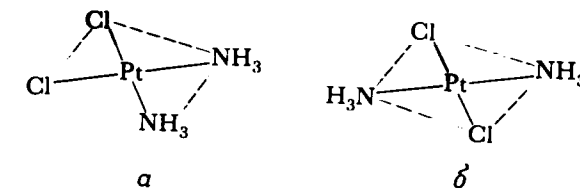
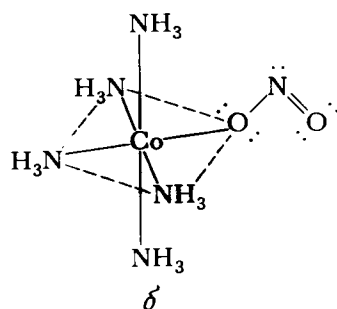
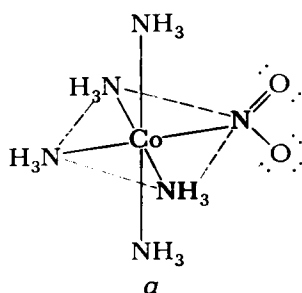


Рис. 23.10. Геометрические изомеры плоско-квадратного комплекса $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: *а* – *цис*-изомер; *б* – *транс*-изомер.

Рис. 23.9. Изомеры комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2+}$: *а* – желтый N-координированный изомер; *б* – красный O-координированный изомер.

СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

Стереοизомерия представляет собой наиболее важный вид изомерии. Стереοизомеры имеют одинаковые химические связи, но различаются пространственным расположением. Например, как показывает рис. 23.10, в $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ хлоро-лиганды могут либо располагаться рядом друг с другом, либо напротив друг друга. Этот вид изомерии, возникающий вследствие различного расположения донорных атомов в координационной сфере, называется **геометрической** или **цис-транс-изомерией**. Изомер, в молекуле которого одинаковые группы располагаются рядом друг с другом, называется *цис*-изомером, а изомер, в котором одинаковые группы удалены друг от друга, называется *транс*-изомером.

цис-транс-Изомерия не наблюдается в тетраэдрических комплексах, поскольку все вершины тетраэдра соседствуют друг с другом. Однако она обнаруживается в октаэдрических комплексах.

УПРАЖНЕНИЕ 23.5

Сколько геометрических изомеров может описывать формула $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$?

Решение. Чтобы ответить на этот вопрос, изобразим несколько октаэдров с лигандами в различных положениях и проанализируем все возможные структуры, образующиеся в результате перестановок лигандов NH_3 и Cl . Анализ показывает, что геометрически неэквивалентных изомеров только два: в одном лиганды Cl^- расположены по соседству (*цис*-изомер), в другом эти лиганды расположены друг против друга по разные стороны от металла (*транс*-изомер). На рис. 23.11 показаны по два возможных

варианта таких изомеров. По неопытности можно принять различные варианты одного и того же изомера за различные изомеры и в итоге переоценить действительное число изомеров. Поэтому необходимо помнить следующее правило: если две структуры путем вращения можно совместить друг с другом, то они не являются друг для друга изомерами. Задача установления изомеров усложняется тем, что двумерные изображения не всегда дают достаточно наглядное представление о трехмерных молекулах. Определение числа изомеров упрощается, если воспользоваться трехмерными (объемными) моделями молекул.

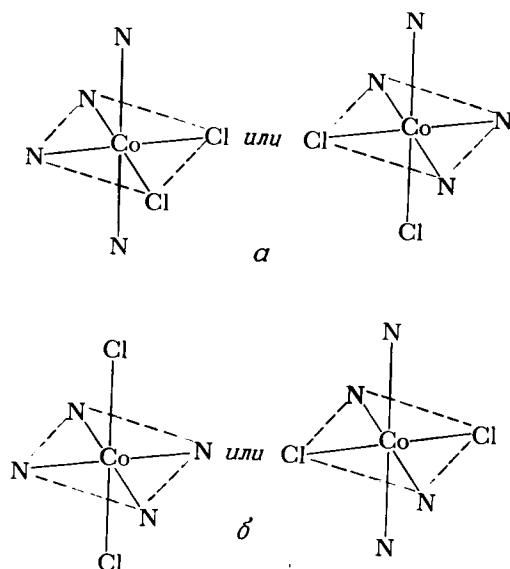


Рис. 23.11. Геометрические изомеры октаэдрического комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$: а – *цис*-форма б – *транс*-форма. (Координированные группы NH_3 для упрощения рисунка обозначены просто как N.)

Второй тип стереоизомерии называется **оптической изомерией**. Оптические изомеры представляют собой несовместимые зеркальные изображения один другого. Они так же похожи друг на друга, как левая и правая рука человека. Если вы посмотрите в зеркало на свою левую руку, как показано на рис. 23.12, то увидите, что ее отражение идентично вашей правой руке. Вместе с тем две руки человека нельзя совместить одну с другой (т.е. наложить одна на другую до полного совпадения). Хорошим примером комплекса, обнаруживающего такой тип изомерии, служит ион $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$. На рис. 23.13 показаны два оптических изомера $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, которые соотносятся друг с другом как предмет и его зеркальное отражение. Как известно, никакими поворотами нельзя добиться совмещения правой руки с левой, точно так же ни один из оптических изомеров нельзя повернуть так, чтобы он оказался идентичен другому. В этом совсем несложно убедиться, если изготовить трехмерные модели изомеров, показанные на рис. 23.13. Те молекулы или ионы, оптические изомеры которых представляют собой зеркальное отражение друг друга, называют **хиральными**. К числу хиральных молекул относятся ферменты, выполняющие роль катализаторов в организме. Как указывалось в разд. 23.2, многие ферменты содержат комплексные ионы металлов.



Рис. 23.12. Пример оптической изомерии: руки человека являются несовместимыми зеркальными изображениями друг друга.

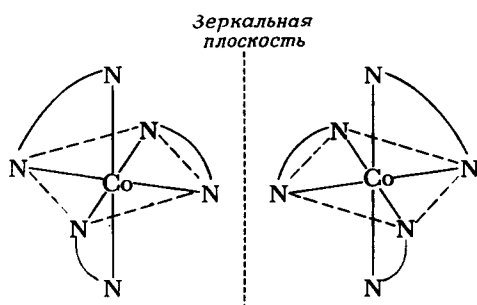


Рис. 23.13. Два оптических изомера комплекса $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ также представляют собой два несоместимых зеркальных изображения друг друга.

УПРАЖНЕНИЕ 23.6

Имеются ли оптические изомеры у *цис*- или *транс*- $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$?

Решение. Чтобы ответить на этот вопрос, изобразим *цис*- и *транс*-изомеры $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$, а также их зеркальные отражения. Сделав это, легко убедиться, что зеркальное отражение

транс-изомера идентично его оригиналу. Следовательно, *транс*- $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ не имеет оптического изомера. Однако зеркальное отражение *цис*- $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ не идентично его оригиналу. Следовательно, *цис*-комплекс имеет оптические изомеры.

Большинство физических и химических свойств оптических изомеров одинаковы. Свойства двух оптических изомеров отличаются только в том случае, когда они находятся в хиральном окружении, т.е. в тех условиях, при которых проявляется различие между левой и правой рукой. Например, в присутствии хирального фермента реакция одного оптического изомера может катализироваться, тогда как другой изомер совершенно не вступает в эту реакцию. Следовательно, если один из оптических изомеров вызывает в нашем организме определенный физиологический эффект, то его зеркальный двойник вызывает иной эффект или вообще не вызывает никакого эффекта.

Оптические изомеры можно отличить один от другого по их взаимодействию с плоскополяризованным светом. Если свет поляризован, например пропусканием сквозь специальный поляроидный фильтр, то световые волны колеблются в одной плоскости, как показано на рис. 23.14. При пропускании такого поляризованного света через раствор, содержащий один оптический изомер, плоскость поляризации света поворачивается вправо (по часовой стрелке) или влево (против часовой стрелки). Изомер,

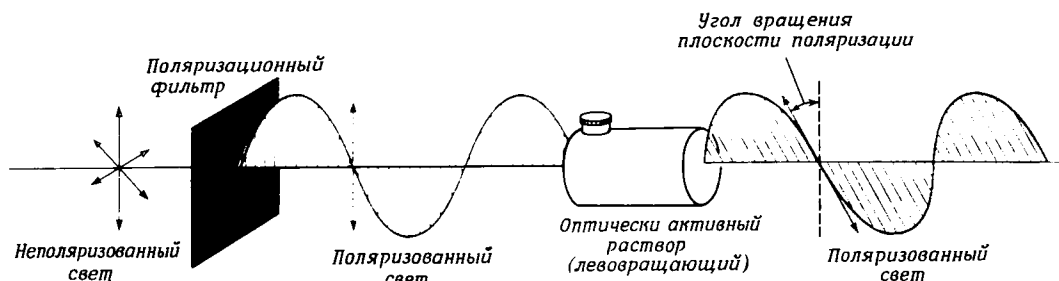


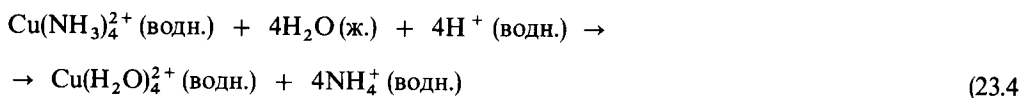
Рис. 23.14. Вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света при прохождении через раствор оптически активного вещества. Неполаризованный свет пропускают через поляризационный фильтр. Полученный поляризованный свет пропускают через раствор левовращающего оптического изомера. В результате плоскость поляризации поворачивается на некоторый угол влево, или против часовой стрелки (наблюдатель смотрит на источник света).

вращающий плоскость поляризации света вправо, называется *правовращающим* или *d*-изомером (от латинского *dexter*—право), а его оптический изомер, вращающий плоскость поляризации света влево, называется *левовращающим* или *l*-изомером (от латинского *laevus*—лево). Поскольку хиральные молекулы оказывают воздействие на плоскополяризованный свет, их еще называют **оптически активными**.

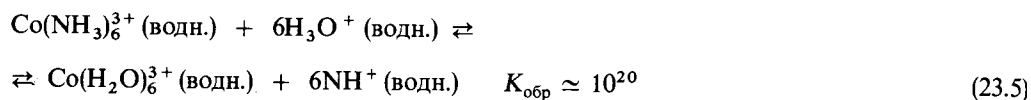
Когда вещество, имеющее оптические изомеры, получают в лаборатории, химические условия в процессе синтеза не обязательно оказываются хиральными. Поэтому в результате получаются равные количества двух изомеров. Такая смесь изомеров, ее называют **рацемической**, не вращает плоскополяризованный свет, поскольку вращательное действие каждого из двух изомеров компенсируется противоположным действием другого. Чтобы разделить рацемическую смесь изомеров, их следует поместить в хиральное окружение. Например, для разделения рацемической смеси $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ можно воспользоваться одним из оптических изомеров хирального тартрат-аниона*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$. Если в водный раствор $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ добавить *d*-тартрат то в осадок выпадет $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3](d\text{-}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{Cl}$, а в растворе останется $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

23.5. Скорость замещения лигандов

Исследуя поведение различных комплексов в растворе, можно убедиться, что у некоторых из них замещение лигандов происходит с очень большой скоростью, а у других комплексов этот процесс протекает довольно медленно. Например, добавление аммиака к водному раствору CuSO_4 вызывает практически мгновенное изменение бледно-голубой окраски, характерной для иона $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, на темно-синюю окраску характерную для иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Но если затем подкислить этот раствор, бледно-голубая окраска быстро восстанавливается в результате следующей реакции:



В отличие от $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ион $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ образуется труднее. Но если такой комплекс поместить в кислый раствор, то реакция, приводящая к образованию NH_4^+ , длится несколько суток. Следовательно, координированные группы NH_3 нелегко отделяются от металла. Комплексы, способные, подобно $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, к быстрому замещению лигандов, называются **лабильными**, а те комплексы, в которых, как в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, замещение лигандов идет медленно, называются **инертными**. Различие между лабильными и инертными комплексами определяется тем, насколько быстро устанавливается равновесие в реакциях замещения лигандов, а не положением этого равновесия. Например, хотя комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ инертен в кислых водных растворах, константа равновесия показывает, что этот комплекс не является термодинамически устойчивым в таких условиях:



* При кристаллизации из раствора соединения $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ два его оптических изомера² образуют кристаллы двух типов, представляющие собой зеркальное изображение. В 1848 г. Луи Пастер впервые разделил эту рацемическую смесь: под микроскопом ему удалось отобрать кристаллы одного изомера.

Кинетическую инертность комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ можно объяснить высокой энергией активации указанной реакции.

Кобальт(III) относится к тем немногим ионам металлов, для которых характерно образование инертных комплексов; такими свойствами обладают еще хром(III), платина(IV) и платина(II). Комплексы этих ионов сохраняются в растворе достаточно долго, чтобы можно было изучить их структуру и свойства. Поэтому они принадлежат к числу тех комплексов, которые были изучены ранее всего и на примере которых химики изучали структуру и изомерию координационных соединений.

23.6. Структура и изомерия координационных соединений: исторический обзор

На ранней стадии систематических исследований координационных соединений много внимания уделялось комплексам кобальта(III), хрома(III), платины(II) и платины(IV) с аммиачными лигандами. Одно из первых сообщений о получении аммиачного комплекса датируется 1798 г.; в этом году химик Тассерт случайно получил комплекс кобальта с аммиаком. Для этого соединения была установлена эмпирическая формула $\text{CoN}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3$. Полагая, что данное соединение является аналогом гидратных солей типа $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Тассерт дал ему формулу $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

К 1890 г. были получены многие амминные комплексы, и исследователи собрали большую информацию о них. В это время химиков начало интересовать, как связаны друг с другом атомы в этих комплексах и как влияет расположение атомов на свойства комплексов. Для создания удовлетворительной теории строения комплексов необходимо было выяснить, чем объясняется наличие у них электропроводности и чем обусловлен характер их взаимодействия с AgNO_3 . Напомним, что растворы ионных веществ способны проводить электрический ток (см. разд. 12.5, ч. 1, и 19.6). Количественной характеристикой этой способности служит молярная электропроводность раствора. Молярная электропроводность растворов ионных веществ повышается с увеличением суммарной концентрации ионов в растворе и становится тем больше, чем больше заряды ионов. Сравнивая электропроводность раствора исследуемого координационного соединения с электропроводностью растворов простых солей, можно определить число и тип ионов, присутствующих в исследуемом растворе. Например, молярная электропроводность водного раствора $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ приблизительно такая же, как у CaCl_2 и других электролитов состава 1 : 2. Это позволяет заключить, что в водном растворе $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ образуются три иона; заряд одного из них равен + 2, а два других иона имеют отрицательные заряды. Число свободных хлорид-ионов, содержащихся в таком растворе, можно определить, обрабатывая раствор AgNO_3 . При обработке нитратом серебра холодного свежеприготовленного раствора $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ из раствора осаждается 2 моля AgCl в расчете на каждый моль комплекса, но один из хлорид-ионов в соединении не удается осадить. Эти результаты представлены в табл. 23.2.

В 1893 г. 26-летний швейцарский химик Альфред Вернер выдвинул теорию, которая успешно объяснила изложенные выше факты и легла в основу теории комплексных соединений металлов. Одно из важнейших утверждений Вернера состояло в том, что металлы кроме главной (первичной) валентности обладают еще и побочной (вторичной) валентностью. В современной химии этим понятиям соответствуют степень окисления металла и его координационное число. Хотя Вернер не обосновал свое утверждение теоретически (теория ковалентной связи Льюиса появилась лишь 23 года спустя), он объяснил, исходя из выдвинутого им утверждения, многие экспериментальные факты. Вернер постулировал, что кобальт(III) имеет главную валентность 3 и побочную валентность 6. Поэтому он записал формулу $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ как $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Лиганды, помещенные в квадратные скобки, насыщали побочную валентность кобальта,

ТАБЛИЦА 23.2. Свойства некоторых аминоккомплексов кобальта(III)

Первоначальная формула	Окраска	Число ионов в формульной единице	Число ионов Cl^- в растворе в расчете на формульную единицу	Современная формула
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Оранжевая	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Пурпурная	3	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Зеленая	2	1	<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Фиолетовая	2	1	<i>цис</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

равную шести, а три хлорид-иона – главную валентность кобальта, равную трем. Вернер предположил, что хлорид-ион, входящий в координационную сферу кобальта(III), связан с ним настолько прочно, что не вносит вклада в электропроводность раствора этого соединения и не способен реагировать с AgNO_3 . Отсюда следовал вывод, что $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ состоит из иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и двух ионов Cl^- .

Вернер также пытался сделать выводы о расположении лигандов вокруг центрального атома металла. Он постулировал, что комплексы кобальта(III) имеют октаэдрическую геометрию, и пробовал проверять этот постулат, сопоставляя число наблюдаемых изомеров с ожидаемым для различных геометрических структур. Например, если комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ имеет октаэдрическую структуру, он должен обнаруживать два геометрических изомера. Когда Вернер постулировал октаэдрическое строение комплексов Co(III) , был известен только один изомер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ а именно зеленый *транс*-изомер. В 1907 г. ценой больших усилий Вернеру удалось выделить фиолетовый *цис*-изомер. Однако еще раньше он сумел выделить *цис*- и *транс*-изомеры других комплексов кобальта(III). Существование двух геометрических изомеров у комплексов кобальта(III) согласовывалось с постулатом об их октаэдрической структуре. Другим подтверждением октаэдрического строения комплексов кобальта(III) явилось обнаружение оптической активности у Co(en)_3^{3+} и ряда других комплексов. В 1913 г. А. Вернеру была присуждена Нобелевская премия по химии за выдающиеся исследования в области координационной химии.

УПРАЖНЕНИЕ 23.7

Предположите, какой должна быть структура соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Формулу данного соединения по аналогии с аммиачными комплексами кобальта(III) можно записать как $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Действительно, экспериментальные данные указывают, что молекулы воды в нем присоединены к центральному атому металла и выполняют

роль лигандов. Гидратированные соли металлов, как правило, содержат воду, координированную вокруг металла. Однако вода может быть также связана водородной связью с анионом, в частности оксианионом. Например, широко известное соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит четыре молекулы воды, координированные ионом Cu^{2+} , и одну молекулу воды, связанную с оксианионом SO_4^{2-} .

23.7. Магнитные свойства и окраска координационных соединений

Теория Вернера помогает нам понять многие свойства комплексов, включая изомерию и электропроводность. Однако чтобы воспользоваться теорией Вернера для объяснения ряда других свойств комплексов, например магнитных свойств и окраски

комплексов переходных металлов, ее следует дополнить. Указанные два свойства сыграли важную роль в дальнейшем развитии представлений о химической связи между металлом и лигандами. Поэтому, прежде чем перейти к подробному обсуждению химической связи в комплексах переходных металлов, рассмотрим кратко эти два свойства.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

В разд. 8.6 мы уже говорили, что вещества, содержащие неспаренные электроны, обнаруживают парамагнетизм, т.е. способность втягиваться в магнитное поле. Величина парамагнетизма обусловлена числом неспаренных электронов*. Вещества, не содержащие неспаренных электронов, диамагнитны; они слабо выталкиваются магнитным полем. Таким образом, один из способов установления числа неспаренных электронов в веществе заключается в измерении воздействия магнитного поля на образец данного вещества при помощи способа, схематически показанного на рис. 23.15. Массу исследуемого вещества измеряют сначала в отсутствие магнитного поля, а затем в магнитном поле. Если образец имеет большую кажущуюся массу в присутствии магнитного поля, это означает, что данное вещество втягивается магнитным полем и, следовательно, является парамагнитным. Если же образец имеет меньшую кажущуюся массу в присутствии магнитного поля, это означает, что вещество выталкивается магнитным полем и, следовательно, является диамагнитным. При изучении комплексов переходных металлов представляет интерес выяснение зависимости между числом неспаренных электронов, связанных с конкретным ионом металла, и природой окружающих лигандов. Например, важно понять, почему комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ не содержит неспаренных электронов, а комплекс CoF_6^{3-} содержит четыре неспаренных электрона, хотя оба комплекса включают кобальт(III). Всякая теория, претендующая на правильное описание химической связи, должна давать удовлетворительное объяснение этому наблюдению.

ОКРАСКА

Другим интересным свойством, характерным для комплексов переходных металлов, является их разнообразная окраска. Окраска некоторых комплексов кобальта(III)

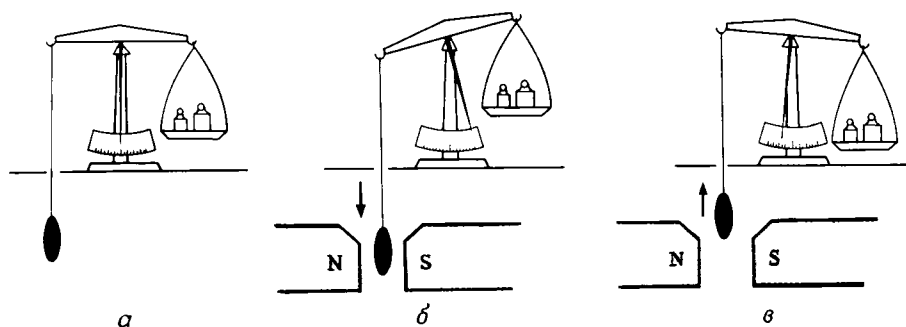


Рис. 23.15. Измерение магнитного момента вещества с помощью весов Гюи. Образец взвешивают в отсутствие магнитного поля (а) и при наложенном магнитном поле (б и в). Если образец при этом втягивается в магнитное поле (б), он обладает парамагнитными свойствами, если же он слабо выталкивается из магнитного поля (в), то он обладает диамагнитными свойствами.

* Поведение образца вещества в магнитном поле определяется его магнитным моментом μ . Магнитный момент комплексов переходных металлов пропорционален величине $\sqrt{n(n+2)}$, где n — число неспаренных электронов в образце.

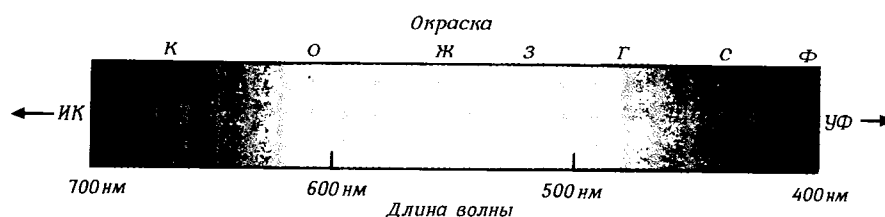


Рис. 23.16. Видимая область спектра (К – красный, О – оранжевый, Ж – желтый, З – зеленый, Г – голубой, С – синий, Ф – фиолетовый). ИК – инфракрасная область спектра, УФ – ультрафиолетовая область спектра.

указана в табл. 23.2. Из этой таблицы видно, что замена одних лигандов, окружающих ион металла, на другие может приводить к изменению окраски комплексов. Если бы мы рассмотрели более широкий круг координационных соединений, то убедились бы, что их окраска также зависит от металла и его степени окисления в конкретном соединении.

Прежде чем мы попытаемся объяснить причину появления окраски у комплексов, следует кратко повторить то, что уже ранее говорилось о природе света, введя некоторые новые представления. Напомним, что видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, длина волны которого находится в пределах от 400 до 700 нм (см. рис. 5.3, ч. 1). Как было указано в разд. 5.2, энергия этого излучения обратно пропорциональна его длине волны:

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad (23.6)$$

Видимая область спектра электромагнитного излучения показана на рис. 23.16, в верхней части которого (в порядке повышения энергии) даны первые буквы названий спектральных цветов*.

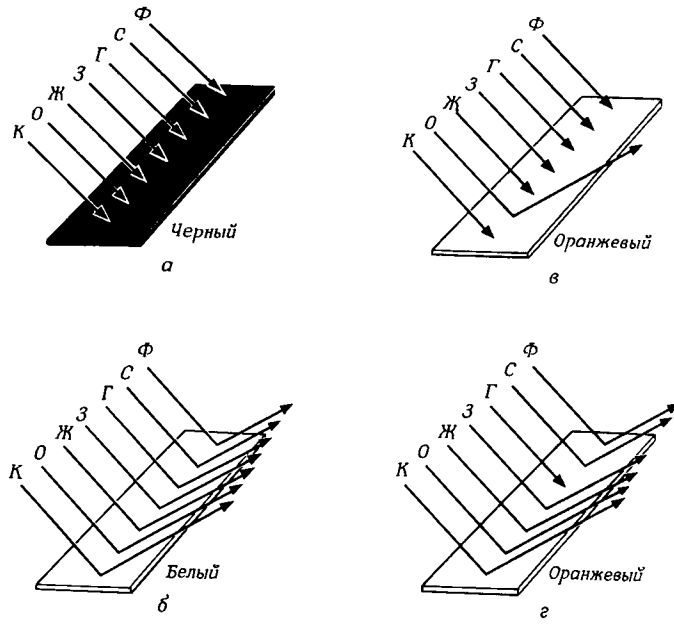


Рис. 23.17. Соотношение между окраской предмета и поглощением света его поверхностью. Черный предмет поглощает весь видимый спектр света (а); белый предмет отражает весь видимый спектр света (б); оранжевая окраска предмета обусловлена тем, что его поверхность отражает лучи только этого цвета и поглощает лучи всех остальных участков видимого спектра (в), и тем, что его поверхность отражает все лучи видимой области спектра, кроме голубого, который является дополнительным цветом к оранжевому (г).

* Последовательность спектральных цветов помогает запомнить такая фраза: каждый охотник желает знать, где сидит фазан (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый). – Прим. перев.

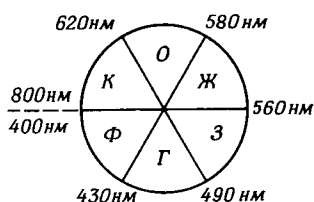


Рис. 23.18. Диаграмма дополнительных спектральных цветов с указанием диапазонов длин волн каждого цвета.

Когда образец какого-либо вещества освещается светом, в наш глаз поступают отраженные от него лучи всех непоглощенных образцом цветов. Если образец поглощает видимый свет всех длин волн, лучи от него не отражаются и такой образец представляется нам черным. Если же образец вообще не поглощает света, мы его воспринимаем как белый или бесцветный. Если же образец поглощает все лучи, кроме оранжевых, то он кажется оранжевым. Все эти примеры даны на рис. 23.17. Там же показан еще один возможный вариант: образец может казаться оранжевым и тогда, когда в наш глаз попадают лучи всех цветов, кроме голубого. И наоборот, если образец поглощает только оранжевые лучи, он кажется голубым. Голубой и оранжевый цвета называются **дополнительными цветами**. Дополнительные цвета легко определять с помощью специальной диаграммы (рис. 23.18) так называемого «круга дополнительных цветов». Цвета, указанные на этой диаграмме в диаметрально противоположных секторах, как, например, оранжевый и голубой, являются дополнительными друг к другу.

УПРАЖНЕНИЕ 23.8

Комплексный ион $\text{транс-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ поглощает свет главным образом в красной области видимого спектра (наиболее интенсивное поглощение света приходится на длину волны 640 нм). Какова окраска этого комплекса?

Решение. Поскольку рассматриваемый комплекс поглощает красный свет, его окраска должна быть дополнительной к красному цвету. Из рис. 23.18 следует, что этот цвет зеленый.

Зависимость интенсивности поглощения света образцом вещества от длины волны называется **спектром поглощения** вещества. Видимый спектр поглощения прозрачных образцов, например раствора $\text{транс-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, можно изучить при помощи показанной на рис. 23.19 установки. На рис. 23.20 приведен спектр поглощения комплекса $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, о котором речь пойдет в следующем разделе. Максимум интенсивности

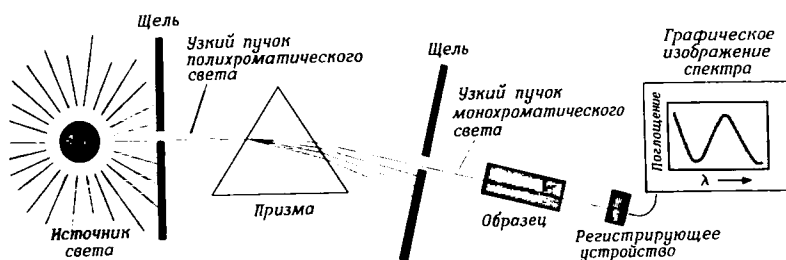


Рис. 23.19. Схема экспериментальной установки для измерения спектра поглощения раствора. Вращая призму, можно последовательно направлять на образец лучи света с различной длиной волны. Регистрирующее устройство измеряет интенсивность света, прошедшего через образец, и эти данные позволяют устанавливать способность исследуемого вещества поглощать свет той или иной длины волны.

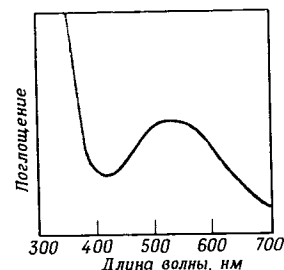


Рис. 23.20. Спектр поглощения иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ в видимой области.

поглощения в спектре $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ приходится на длину волны 510 нм. Поскольку этот комплекс поглощает свет сильнее всего в зеленой и желтой областях видимого спектра, он представляется нам пурпурным*.

23.8. Теория кристаллического поля

Хотя способность образовывать комплексы присуща ионам всех металлов, наиболее многочисленные и интересные комплексы образуют переходные элементы. Уже давно стало понятно, что магнитные свойства и окраска комплексов переходных металлов связаны с наличием d -электронов на атомных орбиталях металла. В данном разделе мы рассмотрим модель химической связи в комплексах переходных металлов, носящую название **теории кристаллического поля****; такая модель очень хорошо объясняет наблюдаемые свойства этих интересных веществ.

Мы уже указывали, что способность иона металла координировать вокруг себя лиганды, например молекулы воды, можно объяснить возникающим при этом люьюсовым кислотно-основным взаимодействием (см. разд. 15.10). При таком подходе основание, т.е. лиганд, можно рассматривать как донор пары электронов. Эти электроны принимает вакантная гибридная орбиталь иона металла, играющего роль акцептора (рис. 23.21). Однако можно предположить, что притяжение между ионом металла и окружающими лигандами обусловлено главным образом электростатическими силами притяжения между положительным зарядом на ионе металла и отрицательными зарядами на лигандах. При наличии ионных лигандов, например Cl^- или SCN^- , электростатическое взаимодействие осуществляется между положительным зарядом на металлическом центре и отрицательным зарядом на каждом лиганде. Если же лигандами являются нейтральные молекулы, например H_2O или NH_3 , отрицательные концы этих полярных молекул, где находятся неподеленные электронные пары, оказываются направленными в сторону металлического центра. В этом случае притяжение обусловливается силами ион-дипольного взаимодействия (см. разд. 11.5). Но в любом случае результат одинаков: лиганды сильно связываются с металличе-

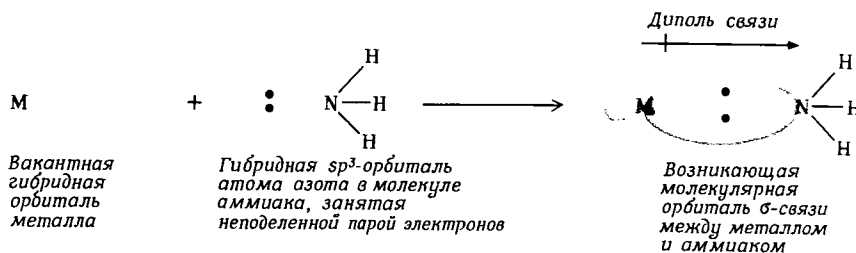


Рис. 23.21. Образование связи между атомом металла и лигандом как результат донорно-акцепторного взаимодействия между люьюсовыми кислотой и основанием. Лиганд, играющий роль люьюсового основания, выступает в качестве донора электронов: он отдает электроны на гибридную орбиталь металла. Возникающая связь имеет ковалентный характер, но обладает большой полярностью. Во многих случаях достаточно считать, что взаимодействие между металлом и лигандом является чисто электростатическим (т.е. ионным), как это принято в теории кристаллического поля.

* Пурпурный цвет – промежуточный между фиолетовым и красным; такие промежуточные спектральные цвета можно расположить на несколько более подробной диаграмме дополнительных цветов в последовательности: красный, оранжевый, желтый, желто-зеленый, зеленый, зелено-голубой, голубой, синий, фиолетовый, пурпурный. – *Прим. перев.*

** Название «теория кристаллического поля» возникло потому, что эта теория вначале была разработана для объяснения свойств твердых кристаллических веществ, в частности рубина. Эта же теоретическая модель применима к комплексным ионам в растворах.

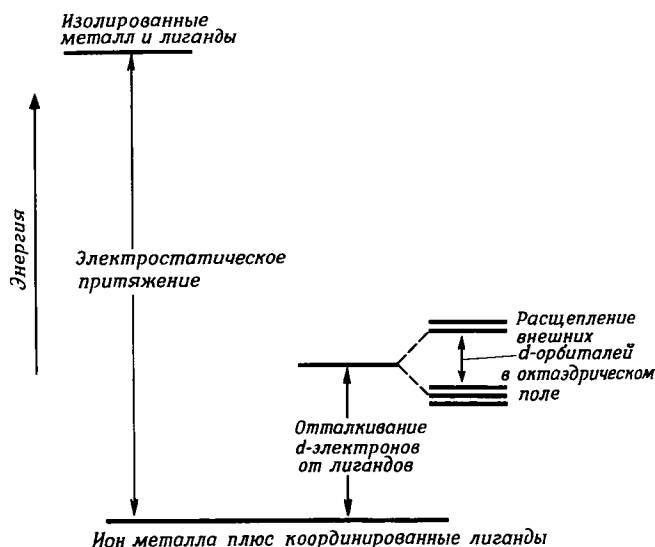


Рис. 23.22. Энергетическая диаграмма d -орбиталей иона металла в октаэдрическом поле лигандов в рамках модели кристаллического поля. В этой модели связь между металлом и донорными атомами считается чисто ионной. Энергия иона металла плюс координированные лиганды меньше, чем у изолированных металла и лигандов, вследствие электростатического взаимодействия между ионом металла и лигандами. Однако энергии d -электронов металла повышаются вследствие их отталкивания от лигандов. Из-за неодинакового пространственного распределения электроны, находящиеся на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , отталкиваются лигандами сильнее, чем электроны, занимающие орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Это различие в отталкивании от лигандов приводит к расщеплению энергетических уровней d -орбиталей, показанному в правой части рисунка и называемому расщеплением кристаллическим полем.

ским центром. Однако в то же время лиганды отталкиваются друг от друга, поскольку они несут одинаковые заряды либо поскольку отрицательные концы молекулярных диполей направлены к одному и тому же центру. Поэтому в любом комплексе устанавливается равновесие между силами притяжения лигандов к металлу и силами взаимного отталкивания лигандов. Наиболее устойчивый комплекс возникает при условии, что геометрическое расположение лигандов вокруг металлического центра обеспечивает максимальную величину сил притяжения между металлом и лигандами и минимальную величину сил отталкивания между лигандами. Как показано на рис. 23.22, совокупность иона металла и лигандов в комплексе имеет более низкую энергию, чем та же совокупность заряженных частиц, полностью изолированных друг от друга.

В шестикоординационном комплексе отталкивание между лигандами заставляет их располагаться по осям координатной системы x , y и z (рис. 23.23). Рассмотрим на d -орбиталях металла, как же должна меняться энергия d -электронов металлов по мере приближения лигандов к иону металла. Напомним, что d -электроны являются внешними в электронной оболочке иона переходного металла. Мы уже говорили, что в результате приближения лигандов к металлическому центру полная энергия иона металла и лигандов понижается (т.е. устойчивость комплекса повышается). Но одновременно следует учитывать еще отталкивание между внешними электронами иона металла и отрицательными зарядами на лигандах. Это взаимодействие и называется влиянием кристаллического поля или поля лигандов. В результате него происходит общее повышение энергии d -электронов иона металла, показанное в центральной части рис. 23.22. Правда, не все d -орбитали иона металла реагируют одинаковым образом на влияние поля лигандов. Чтобы разобраться в причине этого, напомним о форме пяти d -орби-

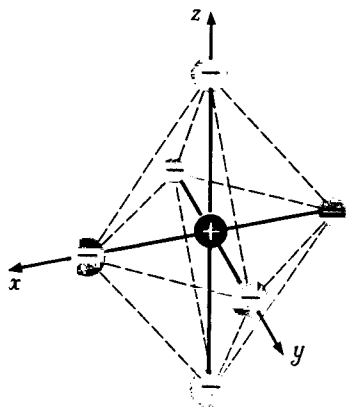


Рис. 23.23. Октаэдрическое расположение отрицательных зарядов вокруг положительного заряда.

талей, которая воспроизведена на рис. 23.24. У изолированного иона металла все пять d -орбиталей эквивалентны по энергии. Однако по мере приближения лигандов к иону металла орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , пучности которых ориентированы *вдоль* осей x , y и z сильнее отталкиваются лигандами, чем орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , так как пучности последних трех орбиталей направлены *между* осями, вдоль которых приближаются лиганды. Указанное различие между орбиталями служит причиной расщепления их энергетических уровней. Энергия орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} несколько повышается, а энергия орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , наоборот, понижается. Это расщепление энергетических уров-

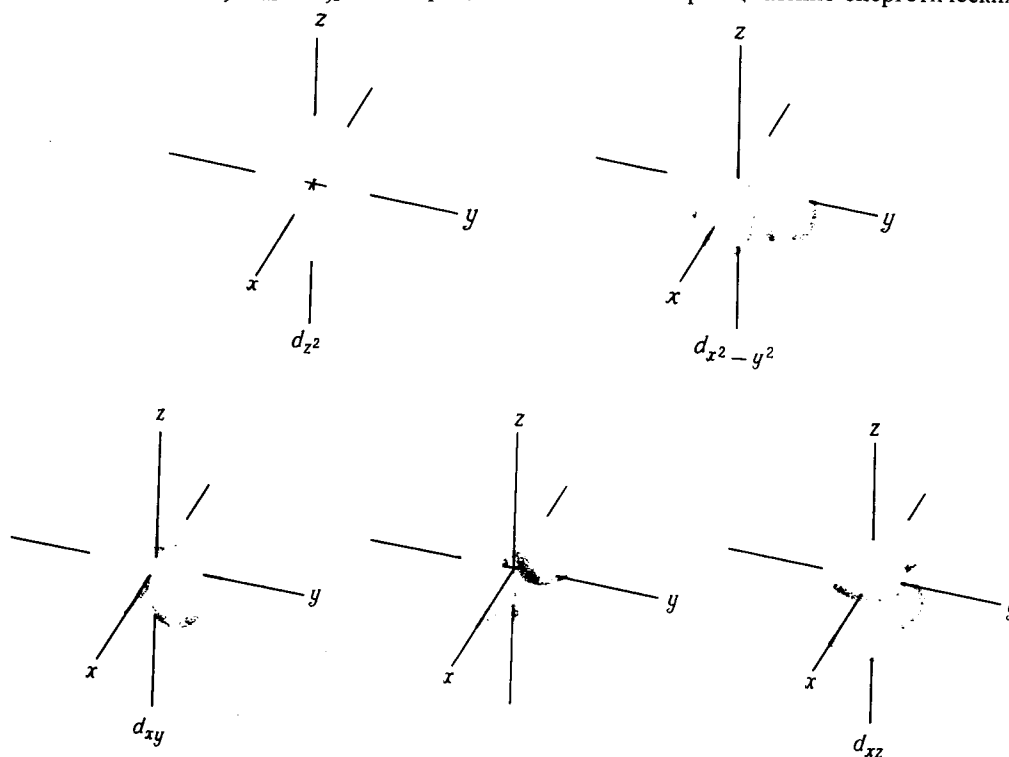
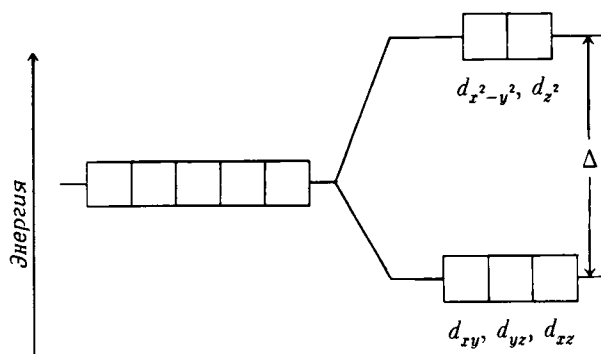


Рис. 23.24. Форма пяти d -орбиталей. Напомним, что пучности каждой орбитали соответствуют областям, в которых максимальна вероятность обнаружения электронов, занимающих эту орбиталь.

Рис. 23.25. Энергии d -орбиталей в октаэдрическом кристаллическом поле.

ней показано в правой части рис. 23.22. В дальнейшем нас будет интересовать именно расщепление энергетических уровней d -орбиталей полем лигандов. Оно иллюстрируется в несколько иной форме рис. 23.25.

Посмотрим теперь, каким образом теория кристаллического поля объясняет наблюдаемую окраску комплексов переходных металлов. Оказывается, разность энергий между двумя группами d -орбиталей, обозначаемая символом Δ (так называемая энергия расщепления кристаллическим полем), имеет величину такого же порядка, что и энергия фотона видимого света. Поэтому комплексы переходных металлов могут поглощать свет в видимой области спектра; поглощаемый фотон возбуждает электрон с нижнего энергетического уровня d -орбиталей на более высокий уровень. Поясним все сказанное на примере иона $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Поскольку у титана(III) только один $3d$ -электрон, комплекс $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ имеет в видимой области спектра лишь один пик поглощения (рис. 23.20). Максимум интенсивности поглощения приходится на длину волны 510 нм ($3,9 \cdot 10^{-19}$ Дж/молекула). Свет с этой длиной волны заставляет d -электрон переместиться с нижнего энергетического уровня d -орбиталей на верхний энергетический уровень, как это схематически показано на рис. 23.26.

УПРАЖНЕНИЕ 23.9

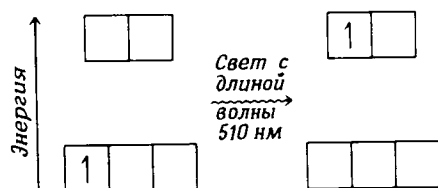
Ионы Al^{3+} , Zn^{2+} и Co^{2+} находятся в октаэдрическом окружении лигандов. Какой из этих ионов может поглощать видимый свет и вследствие этого представляется нам окрашенным?

Решение. Ион Al^{3+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ne}]$. Поскольку у него нет внешних d -электронов, он не окрашен.

Ион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^{10}$. В этом случае все $3d$ -орбитали за-

полнены электронами. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} не могут принять электрон, возбуждаемый с нижнего энергетического уровня орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Поэтому комплекс Zn^{2+} тоже бесцветен.

Ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}]3d^7$. В этом случае возможно перемещение одного d -электрона с нижнего энергетического уровня орбиталей d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} на верхний энергетический уровень орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Поэтому комплекс иона Co^{2+} окрашен.

Рис. 23.26. Возбуждение $3d$ -электрона в комплексе $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ с орбитали нижнего энергетического уровня на орбиталь верхнего уровня при облучении светом с длиной волны 510 нм.

Окраска драгоценных камней, например рубина и изумруда, обусловлена наличием в них следов ионов переходных металлов. Например, в результате замещения части ионов алюминия в бесцветном минерале корунде, Al_2O_3 , на другие металлы образуется ряд различных драгоценных камней: примесь ионов хрома дает рубин, примесь марганца – аметист, а примесь железа – топаз. Сапфиры, окраска которых мо-

жет быть самой разной (наиболее распространены синие сапфиры), содержат ионы титана и кобальта. Другие драгоценные камни образуются в результате замещения незначительной части ионов алюминия в бесцветном минерале берилле, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, на ионы переходных металлов. Например, изумруд содержит ионы хрома, а аквамарин – ионы железа.

Энергия расщепления кристаллическим полем Δ , а следовательно, и окраска комплекса зависят не только от иона металла, но и от окружающих лигандов. Например, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ окрашен в желтый, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ – в фиолетовый, а $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ – в желтый цвет. Располагая различные лиганды в порядке увеличения их способности расщеплять энергетические уровни d -орбиталей, т.е. в порядке возрастания энергии расщепления кристаллическим полем Δ , мы получим определенный ряд. Приведем такой ряд, составленный из наиболее распространенных лигандов:



Эта последовательность лигандов называется **спектрохимическим рядом**.

Лиганды, находящиеся в левой части спектрохимического ряда, называются лигандами слабого поля или просто слабыми лигандами. Те лиганды, которые находятся в правой части спектрохимического ряда, называются лигандами сильного поля или сильными лигандами. На рис. 23.27 схематически показано, что происходит с энергией расщепления кристаллическим полем при изменении лигандов в ряду нескольких комплексов хрома(III). (Здесь уместно напомнить, что при последовательной ионизации атома переходного металла первыми отрываются валентные s -электроны. Поэтому атом хрома имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, а ион Cr^{3+} имеет конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^3$.) Отметим, что с усилением поля, действующего на ион металла со стороны шести окружающих лигандов, расщепление энергетических уровней d -орбиталей металла усиливается. Поскольку спектр поглощения связан с этим энергетическим расщеплением, окраска комплексов неодинакова.

Теория кристаллического поля позволяет также понять магнитные и некоторые важные химические свойства ионов переходных металлов. Прежде чем перейти к обсуждению этих свойств, полезно ввести представление об **энергии стабилизации кристал-**

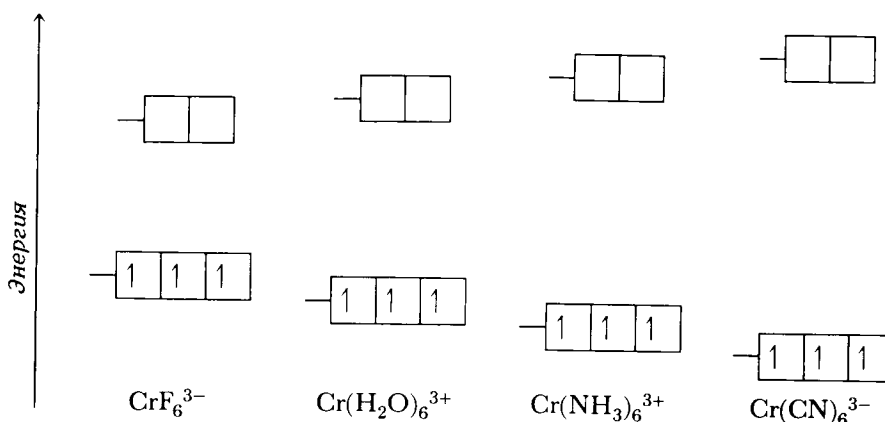


Рис. 23.27. Расщепление энергетических уровней $3d$ -орбиталей в ряду октаэдрических комплексов хрома(III).

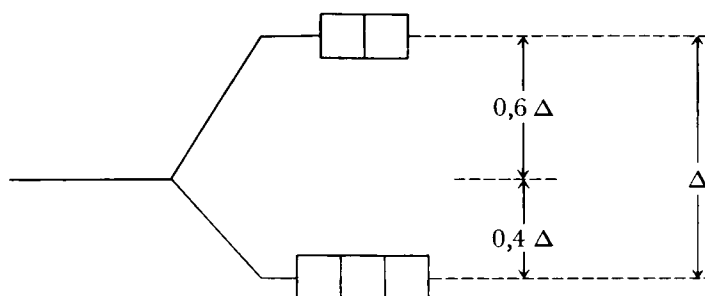


Рис. 23.28. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для электронов на $3d$ -орбиталях в комплексах с октаэдрической структурой. ЭСКП = $0,4\Delta$ (Δ – энергия расщепления кристаллическим полем), а энергия дестабилизации = $0,6\Delta$. Следует учесть, что реальная величина Δ зависит от иона металла, его заряда, а также от лигандов.

лическим полем. С этой целью воспользуемся рис. 23.28, который представляет собой модификацию рис. 23.25; на рис. 23.28 энергия расщепления кристаллическим полем Δ разделена на две части, верхняя из которых соответствует повышению энергии двух d -орбиталей относительно исходного уровня, а нижняя часть – понижению энергии остальных трех d -орбиталей в результате действия кристаллического поля. Электрон, находящийся на одной из орбиталей нижнего уровня, *стабилизируется* относительно средней (исходной) энергии на величину $0,4\Delta$. Этот эффект называется энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Вместе с тем электрон, находящийся на одной из орбиталей верхнего уровня, *дестабилизируется* на величину $0,6\Delta$. Этот эффект представляет собой отрицательную энергию стабилизации кристаллическим полем. Рассмотрим теперь ионы CoF_6^{3-} и $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, не забывая при этом о спектрохимическом ряде лигандов. Ион F^- , находящийся в левой части спектрохимического ряда, представляет собой лиганд слабого поля, а ион CN^- , находящийся на правом краю спектрохимического ряда, представляет собой лиганд сильного поля. Он вызывает большее расщепление энергетических уровней d -орбиталей, чем ион F^- . На рис. 23.29 показано относительное расщепление d -уровней в рассматриваемых комплексах. Подсчет электронов иона кобальта(III) показывает, что на его $3d$ -орбиталях должно размещаться шесть электронов. В изолированном ионе Co^{3+} пять электронов с параллельными спинами последовательно расселяются на всех пяти $3d$ -орбиталях, а последний спаривается с одним из этих электронов. Если бы такое расселение электронов по $3d$ -орбиталям происходило и в комплексном ионе, то ему соответствовала бы ЭСКП, равная $4(0,4\Delta) - 2(0,6\Delta) = 0,4\Delta$. Поскольку два набора $3d$ -орбиталей в октаэдрических комплексах отличаются по энергии, поступление электрона на одну из верхних по энергии орбиталей вместо его спаривания с каким-либо электроном на одной из нижних по энергии орбиталей приводит к некоторой дестабилизации комплекса. В таком случае вместо выигрыша в энергии стабилизации кристаллическим

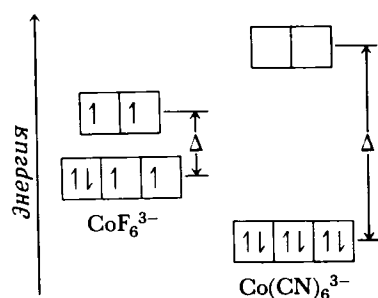


Рис. 23.29. Заселение электронами d -орбиталей в высокоспиновом комплексе CoF_6^{3-} (малое расщепление Δ) и низкоспиновом комплексе $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ (большое расщепление Δ).

полем, равной $0,4\Delta$, комплекс дестабилизируется на энергию $0,6\Delta$ относительно средней энергии d -электронов. Возможны два варианта последовательного расселения электронов на двух наборах $3d$ -орбиталей, расщепленных кристаллическим полем лигандов. Если энергия расщепления кристаллическим полем не слишком велика, электроны подчиняются правилу Гунда (см. разд. 6.3, ч. 1) и при заселении $3d$ -орбиталей по возможности остаются неспаренными. Такая ситуация осуществляется в комплексе CoF_6^{3-} . Однако в комплексе $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ расстояние между энергетическими уровнями d -орбиталей настолько велико, что электроны спариваются на орбиталях нижнего энергетического уровня до тех пор, пока не заполнятся все три орбитали этого уровня (рис. 23.29). В данном случае ЭСКП = $6(0,4\Delta) = 2,4\Delta$. В этом комплексе энергия стабилизации кристаллическим полем с избытком компенсирует затраты энергии на спаривание электронов. Таким образом, комплекс CoF_6^{3-} является **высокоспиновым**, т.е. его электроны расселены по орбиталям так, что остаются по возможности неспаренными. В то же время в комплексе $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ наблюдается **низкоспиновое** электронное распределение. Различие между такими двумя типами электронного распределения легко установить, измеряя свойства двух веществ в магнитном поле, как было описано выше.

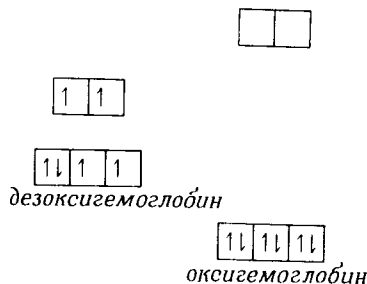
УПРАЖНЕНИЕ 23.10

Дезоксигемоглобин – голубой комплекс железа(II) – имеет четыре неспаренных электрона. При координировании молекулы O_2 дезоксигемоглобином образуется оксигемоглобин – красный комплекс железа, обладающий диамагнитными свойствами. Предположите, что к этим комплексам применима диаграмма энергетических уровней, соответствующая расщеплению в октаэдрическом кристаллическом поле, и объясните, чем обусловлены различия в их окраске и магнитных свойствах.

Решение. Голубая окраска дезоксигемоглобина объясняется тем, что этот комплекс поглощает оранжевый свет, т.е. низкоэнергетическое излучение видимой области спектра (рис. 23.16). Следовательно, энергия расщепления кристаллическим полем Δ между двумя наборами d -орбиталей в дезоксигемоглобине должна быть невелика. Оксигемоглобин имеет красную окраску, поскольку он поглощает зеленый свет – высокоэнергетическое излучение видимой области спектра; следовательно, в этом случае расще-

пление Δ должно быть больше, чем у дезоксигемоглобина.

Железо(II) имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^6$. Расселение d -электронов по орбиталям в двух рассматриваемых комплексных ионах иллюстрируется следующими схемами:



То обстоятельство, что дезоксигемоглобин представляет собой высокоспиновый комплекс, а оксигемоглобин – низкоспиновый, согласуется с их окраской.

О том, насколько оправданно введение представления об энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), можно судить, рассматривая энтальпии гидратации двухзарядных ионов переходных металлов. Энтальпия гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ двухзарядного иона металла представляет собой количество тепла, выделяемое в процессе следующей реакции:



Теплоту такого процесса можно вполне удовлетворительно оценить, исходя из различных термодимических данных. В табл. 23.3 указаны конфигурации $3d$ -электронов

ТАБЛИЦА 23.3. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) двухзарядных ионов металлов в высокоспиновых комплексах $M(H_2O)_6^{2+}$

Ион	Число 3d-электронов	Число электронов на орбиталях нижнего уровня энергии	Число электронов на орбиталях верхнего уровня энергии	ЭСКП, в единицах Δ
Ca^{2+}	0	0	0	0
Sc^{2+}	1	1	0	0,4
Ti^{2+}	2	2	0	0,8
V^{2+}	3	3	0	1,2
Cr^{2+}	4	3	1	0,6
Mn^{2+}	5	3	2	0
Fe^{2+}	6	4	2	0,4
Co^{2+}	7	5	2	0,8
Ni^{2+}	8	6	2	1,2
Cu^{2+}	9	6	3	0,6
Zn^{2+}	10	6	4	0

в двухзарядных ионах переходных металлов. Поскольку H_2O представляет собой относительно слабый лиганд, все гексааквакомплексы указанных в этой таблице ионов металлов являются высокоспиновыми октаэдрическими комплексами вида $M(H_2O)_6^{2+}$. В табл. 23.3 указано число электронов на орбиталях нижнего и верхнего энергетических уровней, образовавшихся в результате действия кристаллического поля координированных молекул воды, для каждого иона. Полная ЭСКП для каждого комплекса металла представляет собой сумму отдельных ЭСКП для каждого электрона соответствующего комплекса.

Если бы не влияние ЭСКП, то величина $\Delta H_{гидр}$ должна была бы монотонно изменяться с изменением радиуса иона металла. Чем меньше ион металла, тем сильнее взаимодействие между лигандами и этим ионом и, следовательно, тем отрицательнее $\Delta H_{гидр}$. При переходе от Ca^{2+} к Zn^{2+} величина $\Delta H_{гидр}$ должна была становиться все более отрицательной, поскольку ионные радиусы последовательно уменьшаются в ря-

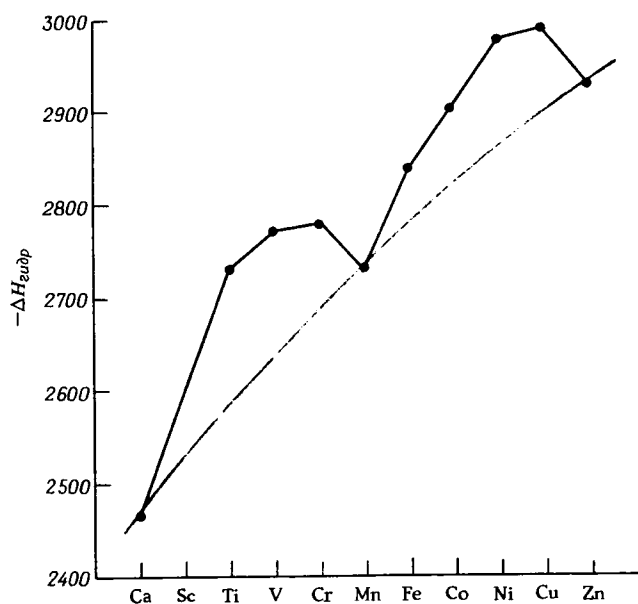


Рис. 23.30. Энтальпии гидратации двухзарядных ионов переходных металлов. Плавная кривая, соединяющая точки, которые соответствуют данным для Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , представляет собой кривую ожидаемой зависимости энтальпии гидратации от атомного номера металла без учета эффектов стабилизации кристаллическим полем. (Ион Sc^{2+} не известен).

ду переходных металлов (см. разд. 6.7 и 7.3). Однако следует учесть, что на эту общую закономерность накладывается влияние ЭСКП. На рис. 23.30 показано изменение $\Delta H_{\text{гидр}}$ в зависимости от атомных номеров металлов, двухзарядные ионы которых перечислены в табл. 23.3. Для трех ионов Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , не имеющих ЭСКП значения $\Delta H_{\text{гидр}}$ приблизительно укладываются на плавную кривую. Однако для ионов других переходных металлов энтальпии гидратации превышают значения, ожидаемые при учете только изменения ионного радиуса. Величина отклонения от плавной кривой связана с полной ЭСКП для соответствующего комплекса, указано в табл. 23.3. Отметим, что расхождения с ожидаемыми значениями довольно велики — порядка энергии обычных связей. Эти данные убедительно доказывают справедливость теории кристаллического поля. Представление об энергии стабилизации кристаллическим полем можно использовать для объяснения других свойств ионов переходных металлов, таких, как энергия решетки ионных кристаллов, образуемых с участием переходных металлов, а также относительная устойчивость их ионов в различных состояниях окисления.

До сих пор мы рассматривали применение теории кристаллического поля лишь к комплексам с октаэдрической структурой. Если центральный ион металла окружен только четырьмя лигандами, комплексы чаще всего обладают тетраэдрической структурой, исключение составляют лишь ионы металлов с электронной конфигурацией d^0 о которых мы будем говорить чуть позже. Картина расщепления энергетических уровней d -орбиталей металла кристаллическим полем в тетраэдрических комплексах отличается от описанной выше для октаэдрических комплексов. Четыре эквивалентных лиганда взаимодействуют с центральным ионом металла наиболее эффективно, приближаясь к нему со стороны четырех вершин тетраэдра. (Наглядное представление об октаэдрическом и тетраэдрическом окружении дает рис. 22.14.) Оказывается (хотя это и нелегко объяснить в нескольких словах), что картина расщепления энергетических уровней d -орбиталей металла в тетраэдрическом кристаллическом поле качественно противоположна картине, наблюдаемой в случае октаэдрического поля. Это означает, что три d -орбитали металла приобретают более высокую энергию, а две остальные, наоборот, более низкую энергию (рис. 23.31). Поскольку в тетраэдрических комплексах всего четыре лиганда вместо шести в октаэдрических комплексах, расщепление кристаллическим полем для тетраэдрических комплексов имеет намного меньшую величину. Расчеты показывают, что при одних и тех же ионах металла и лигандах расщепление кристаллическим полем для тетраэдрического комплекса составляет всего $4/9$ соответствующей величины для октаэдрического комплекса. По этой причине все тетраэдрические комплексы относятся к высокоспиновым; кристаллическое пол

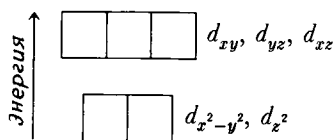
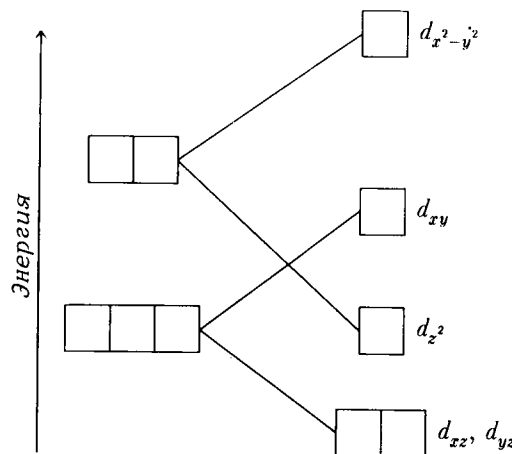


Рис. 23.31. Диаграмма энергетических уровней d -орбиталей в тетраэдрическом кристаллическом поле.

Рис. 23.32. Влияние удаления двух отрицательных зарядов с оси z октаэдрического комплекса на относительные энергии d -орбиталей. Полное удаление этих зарядов приводит к образованию плоско-квадратного комплекса.



никогда не бывает настолько сильным, чтобы его влияние было достаточным для преодоления энергии спаривания спинов.

Плоско-квадратные комплексы, в которых четыре лиганда расположены в общей плоскости с ионом металла, представляют собой один из распространенных структурных вариантов комплексов. Можно представить себе, что эти комплексы образуются в результате удаления двух лигандов, расположенных по вертикальной оси z в октаэдрических комплексах. Такой подход позволяет понять, почему четыре лиганда, находящиеся в одной плоскости, располагаются значительно ближе к иону металла. На рис. 23.32 показаны изменения в системе энергетических уровней d -орбиталей металла при взаимодействии с четырьмя лигандами, лежащими в одной плоскости по вершинам квадрата, который окружает металлический центр.

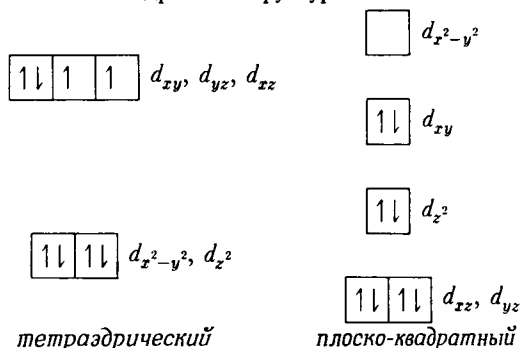
Плоско-квадратные комплексы характерны для ионов металлов с электронной конфигурацией d^8 . Эти комплексы почти всегда низкоспиновые, т.е. восемь d -электронов находятся в спин-спаренном состоянии, что и обуславливает их диамагнитные свойства. Такое электронное распределение особенно характерно для более тяжелых металлов, например Pd, Pt, Ir и Au.

УПРАЖНЕНИЕ 23.11

Четырехкоординационные комплексы никеля(II) могут иметь как плоско-квадратную, так и тетраэдрическую структуру. Тетраэдрические комплексы, например NiCl_4^{2-} , парамагнитны, а плоско-квадратные, например $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, диамагнитны. Опишите расселение d -электронов никеля(II) по орбиталям в каждом из указанных комплексов, пользуясь соответствующими диаграммами расщепления уровней кристаллическим полем лигандов.

Решение. Никель (II) имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^8$. Ниже указано расселение d -электронов по орбиталям для тетраэдрической

и плоско-квадратной структур комплексов:



Один из простейших плоско-квадратных комплексов – *цис*-диамминдихлороплатина (II) (рис. 23.10, а) является эффективным противораковым средством, которое в настоящее время применяется для лечения рака матки, предстательной железы и других органов. При совместном применении с другими химиотерапевтическими средствами этот комплекс платины приводит к полному долгосрочному выздоровле-

нию 60–70% больных. Противораковая активность *цис*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ была обнаружена случайно профессором университета шт. Мичиган Барнеттом Розенбергом. Профессор и его сотрудники заметили, что колония бактериальных клеток плохо размножается вблизи платиновых электродов, опущенных в растительную среду. Как выяснилось, причиной тому был комплекс $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Мы убедились, что, исходя из теории кристаллического поля, можно объяснить ряд свойств комплексов переходных металлов. С помощью этой теории можно объяснить многие другие факты помимо рассмотренных нами. Однако получены данные, свидетельствующие о том, что химическая связь между ионами переходных металлов и лигандами имеет частично ковалентный характер. Для более строгого описания химической связи в комплексах можно использовать теорию молекулярных орбиталей (см. разд. 8.5 и 8.6). Однако применение теории молекулярных орбиталей к координа-

ционными соединениям не входит в нашу задачу. Хотя теория кристаллического поля и не абсолютно точна во всех деталях, она дает удовлетворительное и практически применимое описание координационных соединений.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

Координационные, или комплексные, соединения содержат ионы металлов, связанные с несколькими окружающими их анионами или молекулами, которые называют **лигандами**. Ион металла и его лиганды образуют **координационную сферу** комплекса. Атом лиганда, присоединенный к иону металла, называется **донорным атомом**. Число донорных атомов, присоединенных к иону металла, называется **координационным числом** иона металла. Наиболее распространены координационные числа четыре и шесть; наиболее распространенные типы структуры координационных комплексов – тетраэдрическая, плоско-квадратная и октаэдрическая.

Лиганд, имеющий несколько донорных атомов, которые могут одновременно координироваться вокруг металла, называется **полидентатным**. Лиганды такого типа относятся к числу **хелатирующих агентов**. Приведем несколько примеров. Этилендиамин (en) может выступать в роли бидентатного лиганда, а анион этилендиаминтетрауксусной кислоты, этилендиаминтетраацетат (EDTA^{4-}) – играть роль гексадентатного лиганда. Многие биологически важные молекулы, например порфирины, представляют собой комплексы, образованные с участием хелатообразующих агентов.

Координационным соединениям свойственна **изомерия**. **Структурная изомерия** обусловлена различными способами связывания лигандов. Один из простейших типов структурной изомерии, известный под названием **изомерии положения**, наблюдается в тех случаях, когда какой-либо лиганд способен координироваться через один из двух неэквивалентных донорных атомов. **Координационная изомерия** наблюдается в тех случаях, когда два соединения с одинаковой общей формулой содержат в координационной сфере различные ли-

ганды. При наличии у нескольких комплексов одинаковых химических связей с различным пространственным расположением говорят о **стереоизомерии**. Ее наиболее распространенными вариантами являются **геометрическая** и **оптическая изомерия**. Геометрические изомеры отличаются друг от друга относительным расположением донорных атомов в координационной сфере. Характерный пример изомерии этого типа – так называемая **цис-транс-изомерия**. Оптические изомеры – это несовместимые зеркальные отражения один другого. Различные изомеры отличаются друг от друга химическими и физическими свойствами, однако оптические изомеры отличаются друг от друга только при наличии **хирального окружения**. Обычно оптические изомеры различаются по их способности взаимодействовать с плоскополяризованным светом; растворы одного из этих изомеров вращают плоскость поляризации света вправо, а растворы другого изомера (являющегося зеркальным отражением первого) вращают плоскость поляризации света влево. Изомер, вращающий плоскость поляризации света вправо, называют **правовращающим**, а его зеркальное отражение – **левовращающим** изомером. Хиральные молекулы называют еще **оптически активными**. Смесь двух оптических изомеров состава 50–50% не вращает плоскость поляризации света и называется **рацемической**.

Многие ранние исследования комплексных соединений, послужившие основой современных представлений о природе этих веществ, проводились на комплексах хрома(III), кобальта(III), платины(II) и платины(IV). Комплексы этих ионов являются **инертными**, т.е. характеризуются малой скоростью замещения лигандов. Комплексы, характеризующиеся быстрым замещением лигандов, называются **лабильными**.

Исследования магнитных свойств и окраски комплексов переходных металлов сыграли важную роль в создании различных теорий химической связи координационных соединений. Теория кристаллического поля успешно объясняет многие свойства координационных соединений. В рамках этой теории взаимодействие между ионом металла и лигандами рассматривается как электростатическое. Лиганды создают электрическое поле, которое вызывает расщепление энергетических уровней d -орбиталей металла. Спектрохимический ряд лигандов соответствует их нарастающей способности расщеплять энергетические уровни d -орбиталей в октаэдрических комплексах.

Электроны, заселяющие d -орбитали с пониженной кристаллическим полем энергией, стабилизированы относительно средней (невозмущенной) энергии d -орбиталей на величину, называемую энергией стабилизации кристаллическим полем. В комплексах с лигандами сильного поля расщепление энергетических уровней d -орбиталей настолько велико, что превосходит энергию спинового спаривания, и для d -электронов выгодно спиновое спаривание на орбиталях нижнего энергетического уровня. В результате образуются низкоспиновые комплексы. В комплексах с лигандами слабого поля после заселения нижних по энергии орбиталей электроны начинают заселять d -орбитали верхнего энергетического уровня, так как это выгоднее, чем спиновое спаривание на орбиталях нижнего уровня, и в результате возникают высокоспиновые комплексы.

Теория кристаллического поля применима также к тетраэдрическим и плоскоквадратным комплексам. Однако энергетическая последовательность d -орбиталей в комплексах последнего типа отличается от присущей октаэдрическим комплексам.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Определять заряд комплексного иона по заданной степени окисления металла либо степень окисления металла по заданному заряду комплекса. (Для это-

го нужно еще запомнить наиболее распространенные лиганды и заряды на них.)

2. Описывать, сопровождая рисунками, наиболее распространенные структурные типы комплексов. (Для этого нужно еще запомнить, к какому типу лигандов – монодентатным или полидентатным – относятся наиболее распространенные лиганды).
3. Называть координационные соединения по заданным формулам либо записывать их формулы по заданным названиям.
4. Описывать наиболее распространенные типы изомерии и объяснять различие между структурной изомерией и стереоизомерией.
5. Определять возможное число стереоизомеров для комплекса по его заданному составу.
6. Объяснять различие между инертными и лабильными комплексами и приводить примеры комплексов каждого типа.
7. Объяснять, как по данным об электропроводности растворов комплексных соединений, их реакциям осаждения и изомерии можно получить представление о структуре этих комплексов.
8. Объяснять, как можно определять магнитные свойства соединения и как их использовать для установления числа неспаренных электронов в этом соединении.
9. Объяснять взаимосвязь между окраской веществ и их способностью поглощать и отражать падающий на них свет.
10. Объяснять, как электростатическое взаимодействие между лигандами и d -орбиталями металлического центра в октаэдрическом комплексе приводит к расщеплению энергетических уровней этих орбиталей.
11. Объяснять, что такое спектрохимический ряд.
12. Объяснять смысл термина «энергия стабилизации кристаллическим полем».
13. Объяснять причину спинового спаривания электронов в комплексах с лигандами сильного поля, т.е. в низкоспиновых комплексах.

14. Объяснять причину повышенной (по сравнению с ожидаемой) энтальпии гидратации двухзарядных ионов переходных металлов.
15. Строить диаграмму расщепления энергетических уровней d -орбиталей в тетраэдрическом комплексе и объяснять причину меньшего расщепления уровней кристаллическим полем лигандов в комплексах с такой структурой по сравнению с октаэдрическими комплексами.
16. Строить диаграмму расщепления энергетических уровней d -орбиталей в плоско-квадратных комплексах.

Важнейшие понятия

К числу наиболее важных терминов и выражений, впервые встретившихся в данной главе, относятся следующие:

Высокоспиновый комплекс (разд. 23.8) – комплекс с таким же, как и у изолированного иона металла, числом неспаренных электронов.

Геометрические изомеры (разд. 23.4) – изомеры с различным пространственным расположением донорных атомов в координационной сфере.

Диамагнитное вещество (разд. 23.7) – вещество, которое не содержит неспаренных электронов и поэтому слабо выталкивается из магнитного поля.

Донорный атом лиганда (разд. 23.1) – атом, которым лиганд связан с центральным ионом металла.

Изомеры (разд. 23.4) – соединения, молекулы которых имеют одинаковый общий состав, но различную структуру.

Изомеры положения (разд. 23.4) – структурные изомеры координационного соединения, отличающиеся друг от друга способом присоединения какого-либо лиганда к центральному атому металла.

Инертный комплекс (разд. 23.5) – комплекс, в котором замещение лигандов осуществляется с малой скоростью.

Координационная сфера комплекса (разд. 23.1) – объем, включающий центральный ион металла и окружающие его лиганды.

Координационное число атома (разд. 23.1) – число соседних атомов, с которыми непосредственно связан данный атом;

в комплексе координационное число иона металла равно числу донорных атомов с которыми он связан.

Координационные изомеры (разд. 23.4) – структурные изомеры координационного соединения, в координационную сферу которых входят различные лиганды.

Лабильный комплекс (разд. 23.5) – комплекс, в котором замещение лигандом происходит с большой скоростью.

Левовращающий изомер, или l -изомер (разд. 23.4), – этим термином называют хиральную молекулу, вращающую плоскости поляризации плоскополяризованного света в левую сторону (против часовой стрелки).

Лиганд (разд. 23.1) – ион или молекула, которые координируются при образовании комплекса вокруг центрального иона или атома металла.

Низкоспиновый комплекс (разд. 23.8) – комплекс с меньшим, чем у изолированного иона металла, числом неспаренных электронов.

Оптические изомеры (разд. 23.4) – стереоизомеры, представляющие собой несоместимые зеркальные отражения друг друга.

Парамагнитное вещество (разд. 23.7) – вещество, которое содержит неспаренные электроны и поэтому притягивается в магнитное поле.

Полидентатный лиганд (разд. 23.2) – лиганд, координированный через два или несколько донорных атомов. У **бидентатного лиганда** число координированных донорных атомов равно двум.

Правовращающий изомер, или d -изомер (разд. 23.4), – этим термином называют хиральную молекулу, вращающую плоскость поляризации плоскополяризованного света в правую сторону (по часовой стрелке).

Спектрохимический ряд (разд. 23.8) – последовательность лигандов, расположенных в порядке возрастания их способности к расщеплению энергетических уровней d -орбиталей (по терминологии теории кристаллического поля).

Сtereoизомеры (разд. 23.4) – соединения, имеющие одинаковые формулы и одинаковую направленность связей, но отличающиеся друг от друга пространственным расположением атомов.

Структурные изомеры (разд. 23.4) – со-

единения одинакового состава, отличающиеся расположением атомов.

Теория кристаллического поля (разд. 23.8) – теория, объясняющая окраску, магнитные и другие свойства комплексов переходных металлов с учетом расщепления энергетических уровней *d*-орбиталей иона металла в результате их электростатического взаимодействия с лигандами.

транс-Изомер (разд. 23.4) – изомер, в котором две одинаковые группы расположены друг против друга.

Хелатирующий агент (разд. 23.2) – полидентатный лиганд, способный занимать своими донорными атомами сразу два или

несколько положений в координационной сфере.

Хиральность (разд. 23.4) – понятие, означающее наличие у объекта несовместимого с ним зеркального отражения; это понятие может относиться, например, к молекуле.

цис-Изомер (разд. 23.4) – изомер, в молекуле которого две одинаковые группы расположены по соседству друг с другом.

Энергия стабилизации кристаллическим полем (разд. 23.8) – стабилизация по сравнению со средней энергией *d*-орбиталей, возникающая при заселении электроном одной из *d*-орбиталей нижнего энергетического уровня в октаэдрическом комплексе.

ЗАДАЧИ

Структура и номенклатура комплексов

23.1. Дайте краткое определение или описание каждого из следующих терминов: а) координационная сфера; б) лиганд; в) координационное число; г) тридентатный лиганд.

23.2*. Укажите координационное число центрального атома в каждом из следующих соединений: а) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; в) $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$; г) $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$; д) $\text{Na}_2[\text{TaF}_7]^-$.

23.3. Подберите из ионов Cd^{2+} , Pt^{2+} и Co^{3+} и лигандов NH_3 и Br^- по два примера комплексов, которые, не будучи изомерами, имеют тетраэдрическую, плоско-квадратную и октаэдрическую структуру.

23.4*. Укажите степень окисления центрального атома металла в каждом из следующих координационных соединений: а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$; г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$.

23.5. Запишите формулы всех возможных шестикордиационных комплексов никеля(II) с лигандами H_2O и(или) этилендиамин (en).

23.6. Дайте структурное изображение каждого из следующих комплексов: а) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; б) $[\text{AuCl}_4]^-$; в) *цис*- $[\text{PtH}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_2]$; г) *цис*- $[\text{Rh}(\text{en})_2(\text{CN})_2]^+$; д) $[\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$.

23.7. Дайте структурные формулы каждого из следующих комплексов: а) *транс*- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$; б) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; в) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{Br}_4]^-$; г) *цис*- $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{CN})_2]^{2+}$.

23.8. Назовите комплексные ионы или координационные соединения, указанные в задачах 23.6 и 23.7.

23.9*. Назовите каждое из следующих соединений: а*) $\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; б*) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]_2$; в) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{gly})_2]$ (gly – анион аминокислоты глицина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$); г)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]\text{Cl}$; д) $\text{K}_2[\text{OsCl}_5(\text{ONO})]$; е) $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)(\text{OH})_3]$.

23.10*. Запишите формулу каждого из следующих соединений, выделяя квадратными скобками координационную сферу: а*) перхлорат тетраамминникеля(II); б) гексанитритокобальтат(III) натрия; в) нитрат диаквабис(этилендиамин)хрома(III); г*) тетрахлорокадмат(II) хлорбис(этилендиамин)тиоцианатокобальта(III); д) гексацианоникелат(III) калия; е) сульфатобис(этилендиамин)железо(II); ж) сульфат пентаминазидокобальта(III).

23.11. Используя в качестве лигандов Br^- и NH_3 , составьте формулу а) шестикордиационного комплекса палладия(IV), водный раствор которого является неэлектролитом; б) координационного соединения Cr(III), водный раствор которого имеет приблизительно такую же электропроводность, как водный раствор KBr ; в) октаэдрического комплекса V(III), содержащего четыре группы NH_3 .

23.12*. Полидентатные лиганды могут занимать разное число координационных положений. Для каждого из приведенных ниже примеров укажите наиболее вероятное число координационных положений, которые может занимать входящий в комплекс полидентатный лиганд: а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Cl}$; б) $[\text{Cr}(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$; в) $[\text{Zn}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$; г) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$.

23.13. Из приведенных ниже координационных соединений металлов и простых солей выберите пары, состоящие из комплекса и соли, которые должны иметь приблизительно одинаковую электропроводность в водном растворе: а) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$; б) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$; в) K_2PtCl_6 ; г) KBr ; д) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; е) ScBr_3 .

Изомерия

23.14. Две формы платинового комплекса одинакового химического состава отличаются друг от друга по окраске и по растворимости в ряде растворителей. Водные растворы обеих форм не обладают электропроводностью. Исходя из этих (весьма скудных) данных, укажите, о каком типе изомерии, вероятнее всего, идет речь в данном случае и какие типы изомерии совершенно исключаются.

23.15. Запишите химические или структурные формулы изомеров комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{C}_2\text{O}_4$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$; $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, которые могли бы служить примерами а) геометрической изомерии; б) оптической изомерии; в) изомерии положения; г) координационной изомерии.

23.16. Дайте структурные формулы всех возможных изомеров (в отдельных случаях изомерия не наблюдается) следующих комплексных ионов или координационных соединений: а) $[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$; б) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^-$; в) $[\text{PtCl}_4(\text{SCN})_2]^{2-}$; г) $[\text{OsCl}_3(\text{NH}_3)_3]$.

[23.17*]. Диэтилентриамин



сокращенно обозначаемый (dien), может выступать в роли тридентатного лиганда. Укажите все возможные изомерные формы и типы изомерии для каждого из следующих координационных соединений или комплексных ионов: а) $[\text{Zn}(\text{dien})\text{Cl}]^+$; б) $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$; в) $[\text{Cr}(\text{dien})\text{Cl}_3]$; г) $[\text{Cr}(\text{dien})\text{Cl}_2(\text{NO}_2)]$.

23.18. Дайте структурные формулы стереоизомеров соединения $\text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$.

23.19. Соединение $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)\text{Br}$ существует в двух формах; одна из них имеет красную окраску, а другая фиолетовую. Каждая из этих форм диссоциирует в растворе с образованием двух ионов. При добавлении раствора AgNO_3 к раствору красной формы осаждается AgBr , но при добавлении к ним раствора BaCl_2 осадок BaSO_4 не выпадает. Растворы фиолетовой формы соединения ведут себя противоположным образом. Исходя из этих данных, определите структуру каждого из комплексных ионов и дайте правильное название каждого соединения.

23.20*. Запишите формулы и дайте названия двум возможным координационным изомерам соединения общей формулы $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{OH})$.

[23.21]. Запишите формулы, выделив в них координационные сферы, и дайте правильные названия двум различным веществам с общей молекулярной формулой $\text{PtCu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$.

Окраска, магнитные свойства, теория кристаллического поля

23.22*. Как окрашено координационное со-

единение, поглощающее излучение с длиной волны 530 нм?

23.23*. Укажите число внешних d -электронов, связанных с центральным атомом металла в каждом из следующих комплексов: а) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$; б*) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$; в) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$; г) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^+$.

23.24. Три изомерных комплекса окрашены в красный, зеленый и желтый цвет соответственно. Какой из этих комплексов поглощает излучение с наибольшей энергией, если каждый из них дает только одну полосу поглощения в видимой области спектра? Какой комплекс поглощает излучение с самой низкой энергией?

23.25. Какая характеристика d -орбиталей центрального атома металла в комплексе ответственна за их расщепление на две группы в октаэдрическом поле лигандов?

23.26. Запишите электронные конфигурации атома и трехзарядного катиона каждого из указанных ниже металлов, приведите диаграмму расщепления энергетических уровней кристаллическим полем лигандов в октаэдрическом комплексе и укажите, как размещаются электроны по d -орбиталям в каждом случае, исходя из предположения, что комплексы образуются с участием лигандов сильного поля: а) Cr; б) Ru; в) Ni.

23.27*. Укажите, какой из следующих комплексов высокоспиновый, а какой – низкоспиновый: а) $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (два неспаренных электрона); б) $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3+}$ (нет неспаренных электронов); в) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ (три неспаренных электрона).

23.28. Энергия расщепления кристаллическим полем Δ для комплекса $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ равна 120 кДж/моль. Вычислите предполагаемую длину волны поглощения, соответствующего возбуждению электрона с нижнего энергетического уровня на верхний энергетический уровень d -орбиталей. Будет ли данный комплекс поглощать излучение в видимой области спектра? (Указание. Обратитесь к упражнению 5.2 и не забудьте разделить полученный в ответе результат на число Авогадро.)

23.29. Каким образом можно установить, имеются ли неспаренные электроны в соединении $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SCN})_4$? Если установлено, что в каждой молекуле этого соединения содержатся два неспаренных электрона, то как это объяснить, пользуясь теорией поля лигандов?

23.30*. Выберите из каждой указанной ниже пары комплексов тот комплекс, который, по вашему мнению, должен поглощать свет с более высокой энергией: а) $[\text{CoF}_6]^{4-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; б) $[\text{FeCl}_4]^-$ и $[\text{FeCl}_4]^{2-}$; в) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{V}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

23.31*. Нарисуйте диаграммы расщепления энергетических уровней кристаллическим полем

лигандов и покажите, как распределяются электроны по d -орбиталям в каждом из следующих комплексов: а) $[\text{ZrCl}_6]^{4-}$; б*) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (высокоспиновый комплекс); в) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (высокоспиновый комплекс); г) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; д) $[\text{OsCl}_6]^{2-}$; е) $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

23.32*. Константы образования комплексов (см. разд. 16.5) часто позволяют получить интересные сведения об относительной стабильности комплексных соединений металлов. Приведите для каждой из следующих пар комплексов возможное объяснение относительных значений константы образования $K_{\text{обр}}$, исходя из электронной конфигурации или заряда иона металла: а*) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $K_{\text{обр}} = 5 \cdot 10^{48}$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, $K_{\text{обр}} = 7 \cdot 10^{13}$; б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $K_{\text{обр}} = 7,7 \cdot 10^{43}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $K_{\text{обр}} = 7,7 \cdot 10^{36}$; в) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$, $K_{\text{обр}} = 5 \cdot 10^9$ и $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $K_{\text{обр}} = 5 \cdot 10^{48}$.

[23.33]. Допустим, что ион переходного металла расположен в кристаллической решетке, где он контактирует только с двумя соседними анионами, расположенными на одной оси с катионом по обе стороны от него. Постройте диаграмму расщепления энергетических уровней d -орбиталей в кристаллическом поле с такой структурой. Укажите, сколько неспаренных электронов должно быть у иона металла с шестью d -электронами, если рассматриваемые лиганды относятся к лигандам сильного поля.

Дополнительные задачи

23.34. Укажите, в чем отличие между следующими понятиями: а) структурные изомеры и стереоизомеры; б) лабильные и инертные комплексы; в) высокоспиновый и низкоспиновый комплексы; г) хиральный комплекс и *цис*-изомер.

23.35. На основании приведенных ниже данных о молярной электропроводности растворов ряда комплексов платины(IV) запишите формулу каждого комплекса, в которой укажите, какие лиганды входят в координационную сферу металла.

Комплекс	Молярная электропроводность* 0,05 М раствора, Ом ⁻¹
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$	523
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$	228
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$	97
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	0
$\text{KPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5$	108

* Ом – единица сопротивления; электропроводность – величина, обратная сопротивлению.

23.36*. Ранние исследования Вернера показали, что электропроводность 0,05 М водного раствора комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ приблизительно за час увеличивается с 191 до 374 Ом⁻¹. Постарайтесь объяснить, чем это обусловлено. Составьте полное уравнение протекающей реакции.

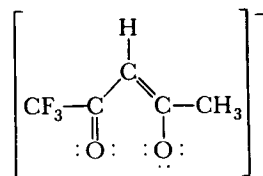
23.37. В присутствии лиганда SCN^- возможна изомерия положения. Когда он координирован через атом S, его называют тиоцианато-лигандом, а когда он координирован через атом N, то – изотиоцианато-лигандом. Изобразите структуры и назовите все возможные изомеры диаминдителиоцианатоплатины(II).

23.38. Растворы, содержащие ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, поглощают свет с длиной волны приблизительно 520 нм; растворы, содержащие ион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, поглощают свет с длиной волны приблизительно 690 нм. Как должны быть окрашены эти растворы? Почему максимум поглощения раствора $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ наблюдается при больших длинах волн, чем максимум поглощения раствора, содержащего ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

23.39. Нарисуйте диаграмму энергетических уровней d -орбиталей для каждого из следующих комплексов и укажите наиболее вероятное размещение на них электронов: а) $[\text{AuCl}_4]^-$; б) $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$; в) $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ (тетраэдрический); г) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

23.40*. Комплексный ион $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ содержит четыре неспаренных электрона, а комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ не имеет ни одного неспаренного электрона. Объясните, пользуясь теорией кристаллического поля, чем обусловлено это различие.

23.41. Ацетилацетонат-анион образует очень устойчивые комплексы с ионами многих металлов, в которых он играет роль бидентатного лиганда. Допустим, что одна из групп CH_3 в этом лиганде замещена на группу CF_3 , как показано ниже:



трифторметилацетилацетонат
(tfac)

Приведите формулы всех возможных изомеров трис(трифторметилацетоната) кобальта(III).

23.42*. Какие изменения должны произойти в спектре поглощения октаэдрических комплексов V(III) при замене лигандов H_2O на NH_3 и затем на CN^- ?

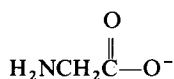
[23.43*]. Запишите полные уравнения реакций по следующим словесным описаниям (о не-

которых из этих комплексов мы уже говорили выше): а) Твердый бромид серебра растворяется в избытке водного раствора тиосульфата натрия. б*) Зеленый комплекс $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ при длительной обработке водой превращается в оранжево-коричневый комплекс. Под действием AgNO_3 из одномолярного раствора продукта осаждается 3 моля AgCl . (Запишите для данного случая две реакции.) в) Нерастворимый в воде гидроксид цинка растворяется в избыточном количестве водного раствора аммиака. г) Розовый раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при добавлении концентрированной соляной кислоты становится темно-голубым.

23.44. Исходя из данных о длинах волн максимумов поглощения, решите, как должны быть окрашены следующие комплексы:

- а) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 470 нм;
 б) *транс*- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2^+$ 440 нм;
 в) *цис*- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ 510 нм;
 г) *цис*- $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ 535 нм.

23.45. Анион аминокислоты глицина



сокращено обозначаемой *gly*, способен выступать в роли бидентатного лиганда. Он может координироваться через атом азота и $-\text{O}^-$. Сколько изомеров может быть у следующих комплексов: а) $[\text{Zn}(\text{gly})_2]$ (тетраэдрический); б) $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$ (плоско-квадратный); в) $[\text{Co}(\text{gly})_3]^?$ Изобразите все возможные изомеры.

[23.46]. Во многих природных оксидах металлов ионы переходных металлов могут располагаться в октаэдрических или тетраэдрических дырках оксидной плотноупакованной решетки (см. разд. 22.5 и рис. 22.14). Конкретный тип дырки, занимаемой ионами переходных металлов, определяется электронными факторами и отношением ионных радиусов аниона и катиона. С учетом того, что энергия расщепления кристаллическим полем в тетраэдрической дырке приблизительно вдвое меньше, чем в октаэдрической дырке, а также принимая во внима-

ние энергию стабилизации кристаллическим полем, укажите, для какого из следующих ионов наиболее предпочтительно размещение в октаэдрической дырке: Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} . Ответ обоснуйте.

23.47*. Вычислите энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для каждого из следующих комплексов по указанным для них значениям энергии расщепления кристаллическим полем Δ : а*) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ 182 кДж/моль; б) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 258 кДж/моль; в) $(\text{MoCl}_6)^{3-}$ 230 кДж/моль; г) $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 545 кДж/моль.

[23.48]. Красная окраска рубина обусловлена наличием примесных ионов $\text{Cr}(\text{III})$ в октаэдрических дырках плотноупакованной оксидной решетки кристалла Al_2O_3 . Нарисуйте диаграмму расщепления энергетических уровней иона $\text{Cr}(\text{III})$ в кристаллическом поле указанного окружения. Допустим, что кристалл рубина подвергается сильному сжатию. Как должна изменяться длина волны поглощения света рубином в зависимости от внешнего давления? Ответ обоснуйте.

23.49. Палладиевый комплекс получен из раствора, содержащего бромид-ион и пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (этот лиганд – хороший донор, легко координируемый ионами металлов). Элементный анализ комплекса показал, что он содержит 37,6% брома, 28,3% углерода, 6,60% азота и 2,37% водорода. Это соединение слабо растворимо в ряде органических растворителей, его спиртовой и водный растворы не проводят электрический ток. Экспериментально установлено, что у данного комплекса нулевой дипольный момент. Запишите химическую формулу этого комплекса и укажите его предполагаемую структуру.

23.50. Экспериментальные данные показывают, что, когда железо(II) находится в низкоспиновом состоянии, его ионный радиус меньше, чем когда оно находится в высокоспиновом состоянии. Чем, по вашему мнению, это обусловлено?

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органическая химия имеет дело преимущественно с химическими свойствами соединений, в которых главным элементом является углерод. Между органической химией и другими областями химии не существует точных границ. Представление о какой-то особой, органической области химии возникло на основе существовавшей в прежнее время теории витализма, которая придерживалась той точки зрения, что образующие живую материю вещества принципиально отличаются от веществ, из которых состоит неживая материя. В 1828 г. немецкий химик Фридрих Вёлер при проведении реакции между цианатом калия KOCN и хлоридом аммония NH_4Cl к своему глубокому удивлению получил мочевины H_2NCONH_2 , хорошо известное химикам вещество, которое в то время извлекали из мочи млекопитающих. За этим открытием Вёлера последовало получение многих других органических веществ из исходных неорганических реагентов, и теория витализма постепенно стала забываться. Тем не менее, органическая химия продолжала развиваться как вполне обособленная область химии. Частичное объяснение ее обособленности заключается в том, что исходными веществами для органической химии чаще всего являются нефть, уголь, древесина и другие вещества растительного или животного происхождения. Кроме того, изучение «правил» поведения органических соединений привело к установлению такой системы их классификации, которая существенно отличалась от принятой для неорганических веществ. Но хотя из всей химии в целом принято выделять большую область упорядоченных химических знаний и теории, называемую органической химией, не следует забывать, что как неорганические, так и органические реакции подчиняются единым законам термодинамики и правилам образования химической связи.

В данной главе мы кратко ознакомимся с элементарными основами органической химии. В рамках настоящего курса мы имеем возможность дать лишь общее представление о том, насколько обширна эта тема. По существующим оценкам в настоящее время известно более миллиона* органических соединений. Ежегодно химики открывают в природе или синтезируют в лабораториях тысячи новых органических веществ. Это может привести к мысли, что изучение органической химии представляет собой безнадежно трудную задачу. Однако на самом деле все органические вещества содержат те или иные **функциональные группы** – определенным образом расположенные атомы или группы атомов. Эти группировки атомов обуславливают определенные химические свойства, в той или иной мере присущие всем соединениям с одинаковыми функциональными группами. Таким образом, изучив характерные химические свойства различных функциональных групп, можно понять химические свойства многих органических веществ.

* К 70-м годам XX в. число органических соединений превысило 3 млн. – *Прим. перев.*

24.1. Углеводороды

Углеводородами называются вещества, состоящие всего из двух элементов — углерода и водорода. Можно предположить, что при столь ограниченном составе химические свойства углеводородов не должны отличаться слишком большим разнообразием. Однако на деле все обстоит совсем не так. Важнейшей структурной особенностью углеводородов, а также большинства других органических соединений является наличие в них устойчивых углерод-углеродных связей. Углерод — единственный в своем роде химический элемент, способный образовывать устойчивые цепочки из атомов, связанных между собой простыми, двойными или тройными связями. Ни один другой элемент не способен к образованию подобных структур.

Углеводороды можно подразделить на четыре ряда соединений: алканы (парафины), алкены (олефины), алкины (ацетилены) и ароматические углеводороды. Мы уже встречались в этом курсе по крайней мере с одним представителем каждого из этих рядов. На рис. 24.1 указаны название, молекулярная формула и геометрическая структура простейшего представителя каждого ряда углеводородов, содержащего углерод-углеродные связи.

Алканы, или парафины, состоят из атомов углерода, связанных четырьмя простыми связями с атомами водорода или с другими атомами углерода. В зависимости от места, занимаемого в структуре алкана, атом углерода может быть связан с тремя

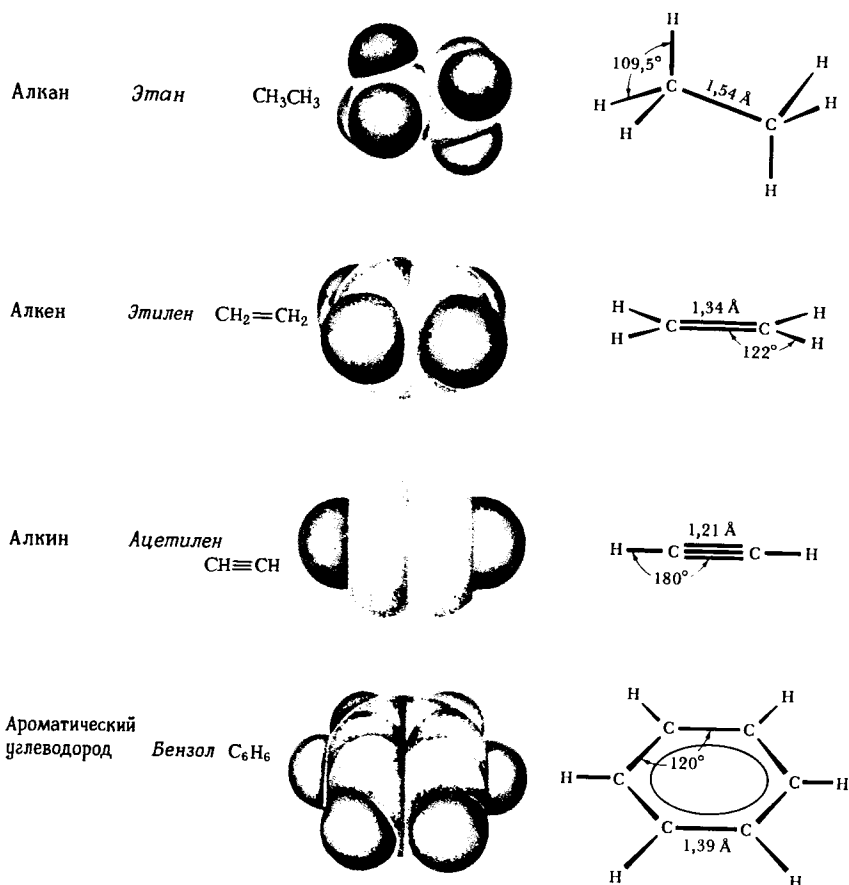


Рис. 24.1. Названия, геометрические структуры и молекулярные формулы простейших представителей каждого класса углеводородов.

атомами водорода и одним атомом углерода, с двумя атомами водорода и двумя атомами углерода, с одним атомом водорода и тремя атомами углерода либо с четырьмя атомами углерода. Алкены, или олефины, — это углеводороды с одной или несколькими двойными углерод-углеродными связями. Простейшим представителем ряда алкенов является этилен; электронное строение этилена обсуждалось в разд. 8.4, ч. 1. В ряду алкинов, или ацетиленов, каждое соединение содержит по крайней мере одну тройную углерод-углеродную связь; простейшим представителем этого ряда является ацетилен, который уже обсуждался в разд. 8.4, ч. 1. У ароматических углеводородов атомы углерода связаны между собой в плоскую циклическую (кольцевую) структуру σ - и π -связями. Наиболее известным представителем ароматических углеводородов является бензол. Другие примеры ароматических углеводородов изображены на рис. 8.15, ч. 1. Неароматические углеводороды, т. е. алканы, алкены и алкины, называют **алифатическими** соединениями, чтобы отличить их от ароматических соединений.

Представители разных рядов углеводородов проявляют различные химические свойства, как мы вскоре убедимся. Однако между всеми углеводородами существует много общего. Поскольку электроотрицательности углерода и водорода отличаются не слишком сильно (2,5 для углерода и 2,2 для водорода), связь C—H является слабо полярной. Углеводороды содержат только связи C—H и связи между атомами углерода, а это означает, что молекулы углеводородов обладают довольно низкой полярностью. Этим они существенно отличаются от воды, и поэтому углеводороды почти полностью нерастворимы в воде. В жидких углеводородах хорошо растворяются вещества, состоящие из неполярных молекул, но плохо растворимы ионные вещества, например хлорид натрия, или полярные вещества, например NH_3 .

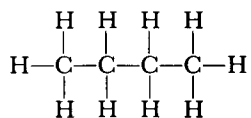
АЛКАНЫ

В табл. 24.1 перечислен ряд простейших алканов. Многие из этих веществ находят широкое применение и поэтому хорошо всем известны. Метан является главной составной частью природного газа, идущего на отопление домов, приготовление пищи и другие бытовые нужды. Пропан используется в тех же целях в местностях, где нет сетевого газа; его транспортируют и хранят в жидком виде в переносных баллонах. Бутан находит применение в газовых зажигалках и баллонах для приготовления пищи и освещения в походных условиях. Алканы с числом атомов углерода от пяти до двенадцати входят в состав бензина. В табл. 24.1 даны формулы алканов в варианте записи, называемом сокращенной структурной формулой. Эта запись указывает, каким образом атомы связаны друг с другом в молекуле, но не требует изображения всех

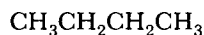
ТАБЛИЦА 24.1. Первые члены ряда неразветвленных алканов

Молекулярная формула	Сокращенная структурная формула	Название	Температура кипения, °C
CH_4	CH_4	Метан	−161
C_2H_6	CH_3CH_3	Этан	−89
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан	−44
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Бутан	−0,5
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пентан	36
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Гексан	68
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Гептан	98
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Октан	125
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Нонан	151
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Декан	174

связей. В качестве примера приведем структурную формулу бутана C_4H_{10} в обычном и сокращенном виде:



структурная формула



сокращенная структурная формула

Для записи органических соединений часто пользуются структурными или сокращенными формулами. Следует попрактиковаться в изображении структурных формул по заданным сокращенным формулам, помня, что каждый атом углерода в молекуле алкана имеет четыре простые связи, а каждый атом водорода образует одну простую связь.

Отметим, что в ряду соединений, перечисленных в табл. 24.1, каждое последующее соединение получается из предыдущего присоединением одной группы CH_2 . Ряды, подобные указанному в табл. 24.1, называют **гомологическими**. Все указанные в этой таблице соединения можно описать общей формулой C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода в соединении. Одним из признаков гомологического ряда как раз и является

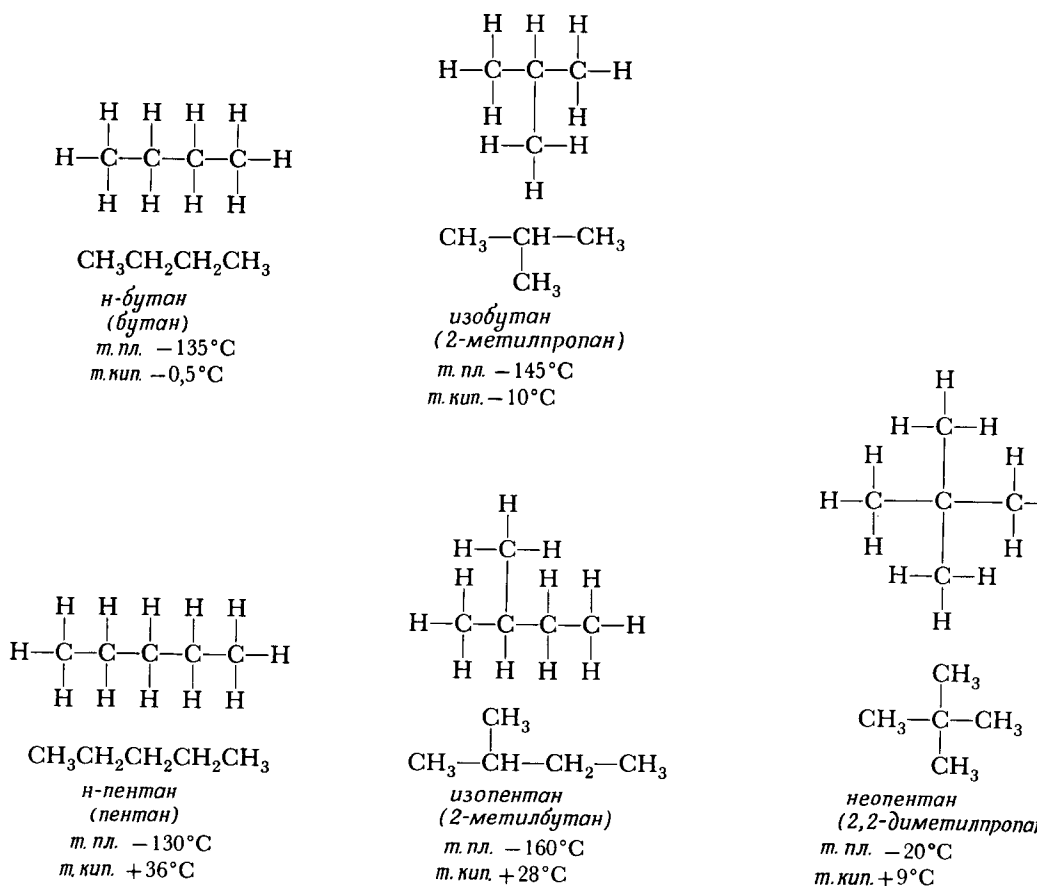


Рис. 24.2. Возможные структуры, названия и температуры плавления и кипения алканов с молекулярными формулами C_4H_{10} и C_5H_{12} .

то, что все его члены могут быть описаны одной общей формулой. Мы еще встретимся с другими примерами гомологических рядов.

В алканах, перечисленных в табл. 24.1, все атомы углерода соединены в последовательную цепочку, и поэтому такие алканы называются неразветвленными. Однако для алканов, содержащих четыре или больше атомов углерода, возможны другие структуры, состоящие из разветвленных цепочек атомов углерода. На рис. 24.2 показаны обычные и сокращенные структурные формулы, возможные для алканов, содержащих четыре или пять атомов углерода. Отметим, что две возможные формы бутана имеют одинаковую молекулярную формулу C_4H_{10} . Точно так же три возможные формы пентана имеют одинаковую молекулярную формулу C_5H_{12} . Соединения с одинаковой молекулярной формулой, но с различными структурами называются **изомерами**. Изомеры одного и того же алкана несколько отличаются друг от друга по физическим свойствам. В качестве примера на рис. 24.2 указаны температуры плавления и кипения изомеров бутана и пентана. Число возможных изомеров алкана быстро возрастает с числом входящих в него атомов углерода. Например, октан C_8H_{18} имеет 18 изомеров, а декан $C_{10}H_{22}$ 75 изомеров.

НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

На рис. 24.2 для каждого структурного изомера алканов приведены два названия; первое из них представляет собой так называемое тривиальное название. Изомер с неразветвленной углеродной цепочкой считается нормальным изомером, что сокращенно обозначается буквенной приставкой *н-*. Изомер, в котором от главной цепочки отходит одна группа CH_3 , обозначается приставкой *изо-*, например изобутан. Однако при возрастании числа изомеров невозможно подобрать приставки для обозначения каждого изомера. Уже на довольно раннем этапе развития органической химии стала ясна необходимость создания систематической системы наименований органических соединений. В 1892 г. на съезде Международного союза химиков в Женеве были сформулированы первые правила систематической номенклатуры органических веществ. С этого времени задача составления правил наименования всех появляющихся соединений возложена на Международный союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Интересно отметить, что работа ИЮПАК не прерывалась даже во времена двух опустошительных мировых войн и крупных социальных потрясений. Химики всего мира независимо от своей национальной или политической принадлежности пользуются единой системой наименования соединений.

Названия изомеров бутана и пентана, соответствующие номенклатуре ИЮПАК, приведены на рис. 24.2 под их тривиальными названиями. Систематические названия этих соединений образуются по приведенным ниже правилам, следуя которым можно получать названия и других органических соединений.

1. Название каждого соединения производят из названия самой длинной неразветвленной цепочки атомов углерода в его молекуле. Например, в изобутане самая длинная углеродная цепочка состоит из трех атомов (см. рис. 24.2). Следовательно, это соединение получает название производного пропана – алкана с тремя атомами углерода; согласно номенклатуре ИЮПАК, оно называется 2-метилпропаном.
2. Группа CH_3 , ответвляющаяся от главной углеводородной цепочки, называется метильной. В общем случае группа, образующаяся при отщеплении от алкана атома водорода, называется **алкильной группой**. Названия алкильных групп образуются заменой суффикса *-ан* в названии исходного алкана на суффикс *-ил*. Например, название метильной группы CH_3 произошло от метана CH_4 , а название этильной группы C_2H_5 от этана C_2H_6 . В табл. 24.2 перечислены названия нескольких наиболее распространенных алкильных групп.

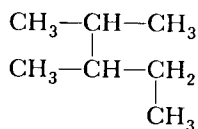
ТАБЛИЦА 24.2. Названия и сокращенные структурные формулы некоторых алкильных групп

Группа	Название
$\text{CH}_3\text{—}$	Метил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	Этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	<i>n</i> -Пропил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	<i>n</i> -Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил

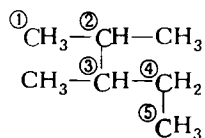
- Положение алкильной группы вдоль углеродной цепочки указывают путем нумерации атомов углерода в цепочке. Так, название 2-метилпропан указывает на наличие в этом соединении метильной группы (CH_3), присоединенной ко второму атому углерода в пропановой (трехуглеродной) цепочке. В общем случае нумерация атомов углерода в цепочке начинается с того ее конца, для которого положения алкильных групп указываются меньшими цифрами.
- Если к цепочке присоединено несколько одинаковых заместителей, то их число указывают приставкой ди- (два), три- (три), тетра- (четыре), пента- (пять) и т. д. Так согласно номенклатуре ИЮПАК, неопентан (см. рис. 24.2) называют 2,2-диметилпропаном. Термин «диметил» указывает на наличие двух метильных групп; цифры 2,2 указывают, что обе метильные группы присоединены ко второму атому углерода в пропановой цепочке.

УПРАЖНЕНИЕ 24.1

Дайте систематическое название следующего алкана:



Решение. Чтобы правильно назвать это соединение, следует прежде всего найти в нем самую длинную неразветвленную цепочку атомов углерода. Эта цепочка, начинающаяся от верхней левой группы CH_3 и оканчивающаяся нижней правой группой CH_3 включительно, содержит пять атомов углерода:

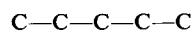


Поэтому рассматриваемое соединение следует считать производным пентана. Нумерацию атомов углерода в нем можно начать с любого конца. Однако, согласно правилам ИЮПАК, ее следует вести так, чтобы атомы углерода, к которым присоединены ответвляющиеся цепочки или группы, имели как можно меньшие номера. Это означает, что нумерацию следует начать с верхнего атома углерода. Ко второму атому углерода присоединена метильная группа; еще одна метильная группа присоединена к третьему атому углерода. Следовательно, соединение должно иметь название 2,3-диметилпентан.

УПРАЖНЕНИЕ 24.2

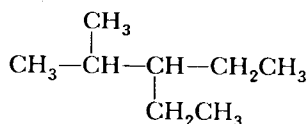
Напишите сокращенную структурную формулу 2-метил-3-этилпентана.

Решение. Самая длинная углеродная цепочка в этом соединении насчитывает пять атомов. Поэтому можно начать с указания линейной цепочки из пяти атомов С:



Затем присоединим метильную группу ко второму атому углерода и этильную группу к сред-

нему атому углерода цепочки. Наконец, к каждому атому углерода следует **Решение.** такое количество атомов водорода, чтобы насытить валентность углерода, равную четырем; в результате получим следующую сокращенную структурную формулу:



СТРУКТУРА АЛКАНОВ

Обычные или сокращенные структурные формулы алканов не дают представления о трехмерной структуре этих веществ. На основании теории отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП; см. разд. 8.1, ч. 1) можно предположить, что в алканах каждый атом углерода находится в тетраэдрическом окружении связанных с ним атомов. Другими словами, четыре группы, присоединенные к каждому атому углерода, расположены в вершинах тетраэдра, в центре которого находится данный атом углерода. Для изображения трехмерных структур молекул используются различные способы, продемонстрированные на рис. 24.3 для молекулы метана. Описание химической связи в алканах обычно основывается на представлениях о sp^3 -гибридизованных орбиталях углерода, как это уже обсуждалось в разд. 8.2, ч. 1.

Одним из свойств простой углерод-углеродной связи является возможность относительно свободного вращения вокруг этой связи. Нетрудно представить себе, что, например, верхняя левая метильная группа в молекуле пропана, схематически изображенной на рис. 24.4, вращается относительно остальной структуры. Движения такого типа осуществляются в алканах при комнатной температуре с очень большой скоростью. В результате алканы с длинными цепочками постоянно совершают внутренние движения, приводящие к изменению их формы; нечто подобное происходит с металлической цепочкой при встряхивании.

В одной из возможных структурных форм алканов углеродная цепочка образует кольцо или цикл. Алканы с такой структурой называются циклическими или **циклоалканами**. Несколько примеров циклоалканов приведено на рис. 24.5. Как показано на этом рисунке, структуру циклоалканов иногда для простоты изображают соответствующими многоугольниками. При таком сокращенном обозначении подразумевается, что в каждой вершине многоугольника содержится группа CH_2 . Такой способ

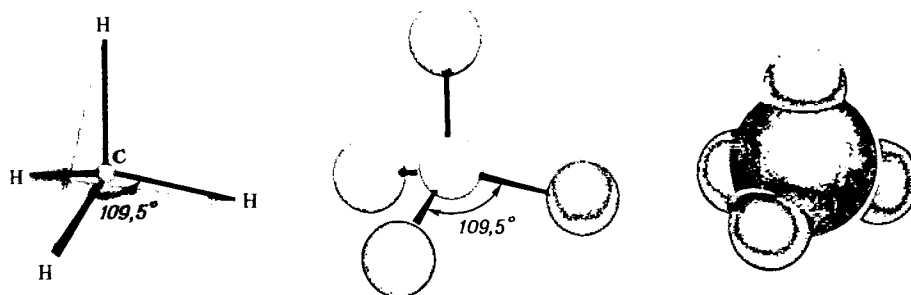
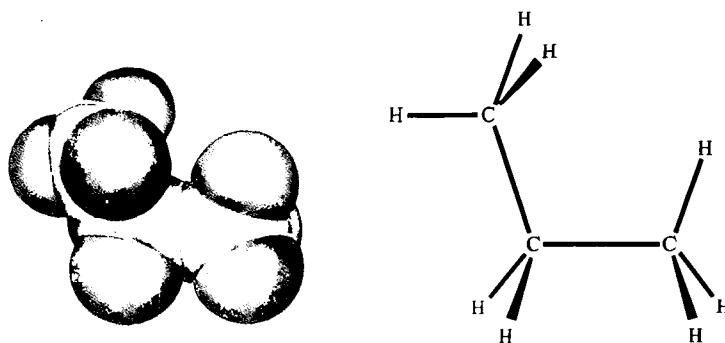


Рис. 24.3. Различные способы изображения трехмерного расположения связей вокруг атома углерода в алканах.

Рис. 24.4. Трехмерные модели пропана C_3H_8 .

представления циклоалканов подобен способу, применяемому для ароматических циклов (см. рис. 8.15, ч. 1). При изображении ароматических структур предполагают, что в каждой вершине многоугольника содержится группа CH .

Углеродные циклы, содержащие меньше шести атомов углерода, являются напряженными, поскольку угол $C-C-C$ в малых циклах должен быть меньше тетраэдрического угла ($109,5^\circ$). Чем меньше цикл, тем больше в нем напряжение. В молекуле циклопропана, имеющей форму равностороннего треугольника, углы $C-C-C$ составляют всего 60° , поэтому молекула циклопропана проявляет намного большую реакционную способность, чем молекула его ациклического аналога пропана или молекулы циклогексана, не имеющая напряжения в цикле. Отметим, что циклоалканы описываются эмпирической формулой C_nH_{2n} , которая отличается от общей формулы ациклических алканов. Таким образом, циклоалканы образуют отдельный гомологический ряд.

АЛКЕНЫ

Алкены являются соединениями, родственными алканам, но отличаются от последних тем, что в их молекуле содержится по крайней мере одна двойная углерод-углеродная связь. Алкены иногда называют **олефинами**. Наличие двойной связи приводит к тому, что каждый алкен содержит на два атома водорода меньше, чем соответствующий алкан. Поскольку алкены содержат меньше водородных атомов, чем необходимо для образования алкана, они принадлежат к числу **ненасыщенных** углеводородов. Несколько позже мы убедимся, что наличие двойной связи придает алкенам значительно большую реакционную способность, чем у алканов. Простейшим алкеном является C_2H_4 , называемый этеном или этиленом. Следующий член ряда алкенов $CH_3-CH=CH_2$, называется пропеном или пропиленом. При наличии в молекуле алкена более трех атомов углерода возможно образование изомеров. В качестве примера на рис. 24.6 показаны все возможные алкены с четырьмя атомами углерода и молекулярной формулой C_4H_8 . Первое из этих соединений содержит разветвленную

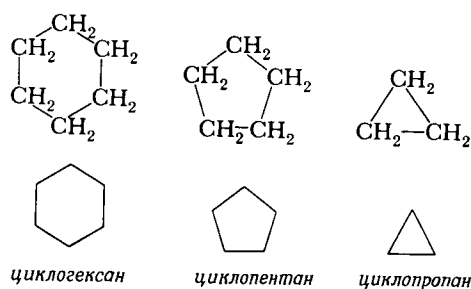


Рис. 24.5. Сокращенные структурные формулы трех циклоалканов.

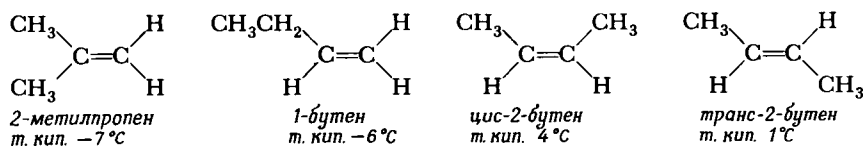


Рис. 24.6. Структуры, названия и температуры кипения алкенов с молекулярной формулой C_4H_8

углеродную цепочку, а три остальные имеют неразветвленные цепочки из четырех атомов углерода. Алкены называют по наиболее длинной неразветвленной цепочке углеродных атомов: корень названия сохраняется таким же, как у соответствующих алканов, (см. табл. 24.1), но суффикс *-ан* заменяется суффиксом *-ен*. Положение двойной связи указывают в начале названия цифрой, обозначающей номер атома углерода, который образует двойную связь и находится ближе к началу цепочки. Так, соединение, изображенное в левой части рис. 24.6, называют пропеном, поскольку наиболее длинная неразветвленная цепочка в нем содержит три атома углерода. Положение двойной связи в этом соединении очевидно. Положение метильной группы указывают цифровой приставкой. Таким образом, соединение получает название 2-метилпропен. Остальные три соединения называются бутенами. *Цис*- и *транс*-2-бутен являются геометрическими изомерами, т. е. соединениями, которые имеют одинаковые молекулярную формулу и функциональные группы, но отличаются пространственным расположением этих групп. В *цис*-форме две метильные группы расположены по одну сторону от двойной связи, а в *транс*-форме по противоположные стороны от нее. Мы уже встречались с примерами геометрической изомерии при изучении химии координационных соединений переходных металлов (разд. 23.4). Геометрические изомеры обладают различными физическими свойствами и в определенных условиях могут проявлять значительные различия в химических свойствах.

Как было указано в разд. 8.4, ч.1, при обсуждении способности атома углерода к образованию связей, двойная углерод-углеродная связь включает σ - и π -составляющие. На рис. 24.7 показана геометрическая структура *цис*-алкена. Расположение связей вокруг каждого атома углерода является плоским, т. е. ось углерод-углеродной связи и связи с двумя остальными группами (водородом или углеродом) находятся в общей плоскости. На рис. 24.7 наглядно показано, что вращение одной части молекулы алкена относительно другой ее части, происходящее вокруг двойной углерод-углеродной связи, должно быть затруднено. Такое вращение должно нарушать перекрывание между *p*-орбиталями, образующими π -связь, что приводит к ее разрыву. Затрудненное вра-

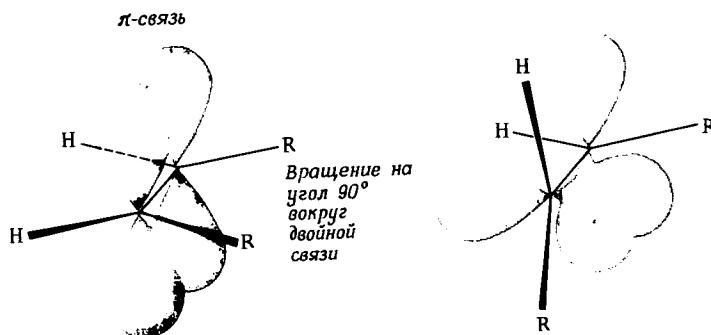
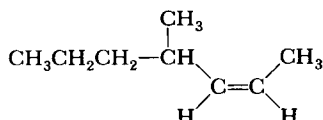


Рис. 24.7. Схематическое изображение внутреннего вращения вокруг двойной углерод-углеродной связи в алкенах. Вращение одной части молекулы относительно другой приводит к уменьшению перекрывания *p*-орбиталей, образующих π -связь. Это затрудняет внутреннее вращение вокруг двойной углерод-углеродной связи.

щение вокруг двойной углерод-углеродной связи позволяет отделять друг от друга *цис*- и *транс*-изомеры и изучать их по отдельности. Если бы вращение вокруг двойной связи происходило легко, мы всегда имели бы дело с равновесной смесью двух форм, а не с чистыми изомерами.

УПРАЖНЕНИЕ 24.3

Назовите следующее соединение:



Решение. Самая длинная цепочка в этом соединении состоит из семи атомов углерода. Поскольку она содержит двойную связь, данное соединение относится к алкенам и, следовательно, представляет собой гептен. Двойная связь на-

чинается у второго атома углерода, поэтому мы имеем дело с 2-гептеном. Продолжая нумерацию атомов углерода вдоль цепочки, мы обнаружим, что метильная группа присоединена к четвертому атому углерода; следовательно, это соединение представляет собой 4-метил-2-гептен. Наконец, отметим, что геометрическая конфигурация данного соединения относительно двойной связи соответствует *цис*-форме, т.е. алкильные группы присоединены по одну сторону от двойной связи. Таким образом, полное название нашего соединения 4-метил-*цис*-2-гептен.

В веществах, содержащих две двойные углерод-углеродные связи, положение каждой из них необходимо указывать отдельно. С этой целью к корневой части названия добавляется суффикс, указывающий число функциональных групп: *-диен* (две двойные связи), *-триен* (две тройные связи) и т. д. Например, 1,4-пентадиен представляет собой вещество с сокращенной структурной формулой $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{CH}_2$.

АЛКИНЫ

Алкины образуют еще один ряд ненасыщенных углеводородов. В молекулах этих соединений имеется одна или несколько тройных углерод-углеродных связей. Простые алкины имеют общую эмпирическую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейший представитель ряда алкинов, ацетилен, обладает высокой реакционной способностью. При горении ацетилена в токе кислорода в так называемой кислородно-ацетиленовой горелке образуется пламя с очень высокой температурой, приблизительно 3200 К (см. разд. 21.4). Кислородно-ацетиленовые горелки широко используются при сварке, где требуются высокие температуры. Алкины вообще очень реакционноспособные вещества. Вследствие этого они не столь широко распространены в природе, как алкены, однако являются важными промежуточными продуктами во многих промышленных процессах.

В названиях алкинов указывают наиболее длинную неразветвленную углеродную цепочку, содержащую тройную связь; корни этих названий заимствуют у названий алканов, указанных в табл. 24.1, но вместо суффикса *-ан* к корням присоединяют суффикс *-ин*, как показано в следующем упражнении.

УПРАЖНЕНИЕ 24.4

Назовите следующие соединения:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
 б) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

Решение. В случае «а» самая длинная неразветвленная углеродная цепочка содержит шесть атомов. Тройная связь начинается у второго атома углерода (напомним, что атомы углерода всегда нумеруют так, чтобы атому, с которого начинается кратная связь, приписывался как

можно меньший номер). Таким образом, наше соединение должно называться 2-гексин.

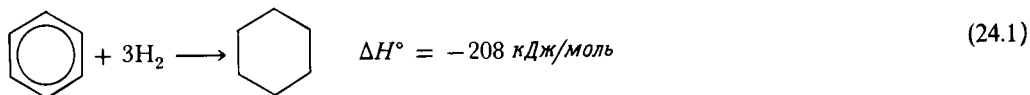
В случае «б» самая длинная неразветвленная углеродная цепочка содержит семь атомов, но, поскольку она не включает тройной связи, название данного соединения нельзя образовать от

гептана. Самая длинная углеродная цепочка, включающая тройную связь, содержит шесть атомов углерода, поэтому рассматриваемое соединение представляет собой производное гексина, а именно 3-пропил-1-гексин.

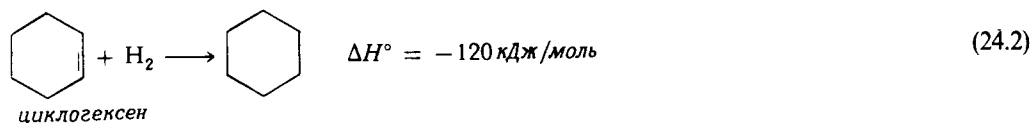
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Большой и важный класс углеводородов образуют ароматические соединения. Простейшим представителем этого класса является бензол (см. рис. 24.1), имеющий молекулярную формулу C_6H_6 . Как мы уже отмечали, бензол имеет плоскую, высокосимметричную молекулу. Молекулярная формула бензола показывает, что это соединение должно иметь высокую степень ненасыщенности. Поэтому можно было бы ожидать, что бензол обладает высокой реакционной способностью, подобно ненасыщенным алифатическим углеводородам. Однако в действительности химические свойства бензола совершенно непохожи на свойства алкенов или алкинов. Большая устойчивость бензола и других ароматических углеводородов по сравнению с алкенами и алкинами обусловлена стабилизацией π -электронов вследствие делокализации π -орбиталей (см. разд. 8.4, ч. 1).

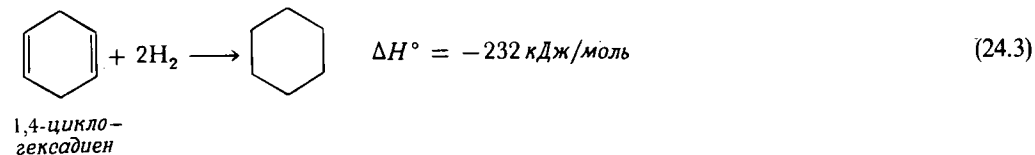
Для оценки стабилизации π -электронов в бензоле достаточно сравнить энергию присоединения водорода к бензолу с образованием насыщенного соединения и энергию гидрирования простых алкенов. Гидрирование бензола с образованием циклогексана можно представить следующим образом:



Энтальпия этой реакции равна -208 кДж/моль. Теплота, выделяемая при гидрировании циклического алкена циклогексана, равна -120 кДж/моль:



а теплота, выделяемая при гидрировании 1,4-циклогексадиена, -232 кДж/моль:



На основании двух последних реакций следовало бы заключить, что теплота, выделяемая при гидрировании двойной связи, составляет приблизительно 116 кДж/моль в расчете на одну двойную связь. Если считать, что молекула бензола содержит три изолированные двойные связи, т. е. рассматривать бензол как гипотетическое соединение «циклогексатриен», то следовало бы ожидать, что теплота, выделяемая при гидрировании бензола, должна в три раза превышать величину -116 кДж/моль, т. е. составлять -348 кДж/моль. Однако в действительности теплота, выделяемая при гидрировании бензола, намного меньше по величине, и, следовательно, устойчивость бензола намного выше устойчивости гипотетического соединения с тремя изолированными двойными связями. Разность в 140 кДж/моль между ожидаемым значением

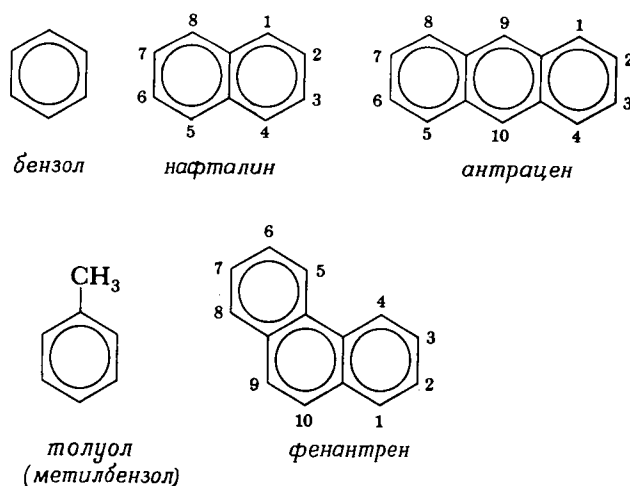


Рис. 24.8. Структуры, названия и нумерация атомов в некоторых ароматических соединениях.

(-348 кДж/моль) и наблюдаемой теплотой гидрирования бензола (-208 кДж/моль) можно приписать стабилизации π -электронов вследствие делокализации π -орбиталей бензольного кольца.

Для наименования ароматических циклов не существует единой систематической номенклатуры. Каждой циклической системе присваивается тривиальное название; с некоторыми из них можно ознакомиться по примерам, приведенным на рис. 24.8. Ароматические циклы условно изображаются шестиугольниками с кружком внутри, указывающим их ароматический характер. Каждая вершина шестиугольника соответствует атому углерода. Каждый атом углерода связан с тремя другими атомами – тремя атомами углерода или двумя атомами углерода и одним атомом водорода. Атомы водорода при изображении ароматических систем не указываются. В названиях производных ароматических углеводородов часто приходится указывать положение атома углерода в ароматическом кольце, к которому присоединена какая-либо боковая цепь или другая группа. С этой целью принято пользоваться системой нумерации, указанной на рис. 24.8.

24.2. Нефть

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений главным образом углеводородов, а также небольших количеств других органических соединений, содержащих азот, кислород или серу. Нефть образовывалась в результате разложения морских растений и животных в течение миллионов лет.

Переработку нефти обычно начинают с разделения сырой нефти на фракции. Этот процесс осуществляется путем перегонки и основан на том, что разные фракции нефти имеют различную температуру кипения. В табл. 24.3 указаны фракции, на которые обычно разгоняют нефть. Нетрудно понять, что фракции, кипящие при более высоких температурах, состоят из молекул с большим числом атомов углерода. Фракции, полученные при первичной перегонке, могут потребовать дальнейшей обработки для получения пригодного к применению продукта. Например, бензин, полученный прямой перегонкой нефти, нуждается в специальной модификации, чтобы его можно было использовать в качестве горючего для автомобилей. Точно так же фракция нефтяного топлива может потребовать дополнительной обработки с целью удаления серы, чтобы

ТАБЛИЦА 24.3. Углеводородные фракции, получаемые при перегонке нефти

Фракция	Размеры молекул	Диапазон температур кипения, °C	Применение
Газ	$C_1—C_5$	от -160 до 30	Газообразное топливо, сырье для получения H_2
Бензин, полученный прямой перегонкой	$C_5—C_{12}$	от 30 до 200	Моторное топливо
Керосин, нефтяное топливо	$C_{12}—C_{18}$	от 180 до 400	Топливо, в том числе дизельное топливо, крекинг
Смазочные масла	от C_{16} и выше	от 350 и выше	Смазочные материалы
Парафины	от C_{20} и выше	Легкоплавкие	Свечи, спичечный парафин
Асфальт	C_{36}	Вязкие остатки	Дорожное покрытие, топливо

ее можно было использовать на тепловых электростанциях или для отопления жилищ. В настоящее время наиболее важным техническим продуктом перегонки нефти является бензин.

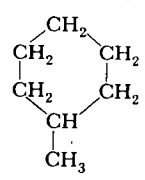
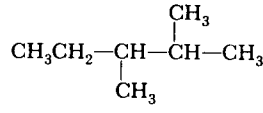
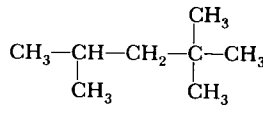
БЕНЗИН

Бензин представляет собой смесь летучих углеводородов. В зависимости от происхождения сырой нефти он может наряду с алканами содержать различные количества циклических алканов и ароматических углеводородов. Продукт прямой перегонки нефти, бензин, состоящий главным образом из неразветвленных углеводородов, вообще говоря, мало пригоден в качестве горючего для автомобилей. В автомобильном двигателе смесь паров бензина и воздуха зажигается искрой от запальной свечи в тот момент, когда смесь газов внутри цилиндра сжата поршнем. При сгорании бензина происходит сильное и плавное расширение газа в цилиндре, заставляющее поршень перемещаться в цилиндре и приводить в движение коленчатый вал двигателя. Если горение газа происходит слишком быстро (горючая смесь детонирует), поршень получает резкий толчок вместо мощного плавного наращивания усилия. В результате в двигателе возникает «стук», или гудящий звук, а эффективность получения полезной мощности за счет энергии сгорания бензина снижается.

Качество бензина как автомобильного горючего определяется его октановым числом. Бензины с высоким октановым числом сгорают медленнее и равномернее и поэтому являются более эффективными горючими, особенно для двигателей, где происходит сильное сжатие воздушно-газовой смеси. Оказывается, что высокоразветвленные алканы обладают более высокими октановыми числами, чем неразветвленные (см. табл. 24.4). Октановое число бензина получают путем сравнения его детонационных свойств с детонационными свойствами «изооктана» (2,2,4-триметилпентана) и гептана. Изооктану приписывают октановое число 100, а гептану октановое число 0. Бензин с такими же детонационными свойствами, как смесь 95% изооктана и 5% гептана, имеет октановое число 95.

Поскольку бензин, полученный прямой перегонкой нефти, содержит главным образом неразветвленные углеводороды, он имеет низкое октановое число. Поэтому его подвергают крекингу, в результате которого неразветвленные соединения превра-

ТАБЛИЦА 24.4. Октановое число некоторых C₇- и C₈-углеводородов

Название	Конденсированная структурная формула	Октановое число
n-Гептан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0
2-Метилгексан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	40
Метилциклогексан		75
2,3-Диметилпентан		90
2,2,4-Триметилпентан («изооктан»)		100

щаются в более разветвленные молекулы. В процессе крекинга происходит также превращение некоторых низколетучих фракций (керосин, нефтяное топливо) в соединения с меньшей молекулярной массой, пригодные в качестве автомобильного горючего. В процессе крекинга углеводороды нагревают до 400–500°C в присутствии катализатора. В качестве катализаторов используют природные глинистые минералы или синтетические смеси Al_2O_3 – SiO_2 . Крекинг нефти дает не только фракции более пригодные для использования в качестве автомобильного топлива (бензин), но и углеводороды с низкой молекулярной массой, например этилен и пропилен. Эти вещества находят применение для получения пластиков и других химических продуктов.

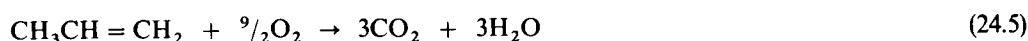
Для того чтобы улучшить октановое число смеси углеводородов, к ней добавляют **антидетонирующие присадки**, т. е. вещества, помогающие управлять скоростью горения бензина. Для этой цели чаще всего используют такие соединения, как тетраэтилсвинец $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ или тетраметилсвинец $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$. При содержании одного из соединений свинца в количестве 2–3 мл на 3,8 литра бензина его октановое число повышается на 10–15 единиц. Хотя алкильные соединения свинца несомненно эффективно улучшают рабочие характеристики бензинов, в настоящее время их применение резко сократилось из-за вреда, наносимого окружающей среде. Свинец – чрезвычайно токсичный металл; имеются веские доказательства, что его выброс в атмосферу с выхлопными автомобильными газами создает общую угрозу здоровью. В качестве антидетонирующих присадок к бензинам испытывались многие другие вещества, однако ни одно из них не является одновременно эффективным и недорогим антидетонирующим агентом, безопасным в то же время для окружающей среды. В Соединенных Штатах, начиная с 1975 г., стали конструировать модели автомобилей, работающих на бензине без свинцовых присадок. Бензиновые смеси для таких автомобилей составляют из более высокоразветвленных, а также более ароматических компонентов, поскольку они характеризуются сравнительно высокими октановыми числами.

24.3. Реакции углеводородов

Углеводороды вступают в разнообразные реакции с другими веществами. Многие из этих реакций имеют большое значение для химической промышленности, поскольку они позволяют получать ценные продукты или вещества, которые, в свою очередь, можно превратить в ценные продукты.

ОКИСЛЕНИЕ

Чаще всего в реакциях окисления происходит полное окисление углеводородов с образованием диоксида углерода и воды, например:



Все эти реакции являются сильно экзотермическими. При горении углеводородов выделяется энергия, которую можно использовать для того, чтобы приводить в движение автомобиль или самолет, получать пар в котле тепловой электростанции или обогревать жилища. Огромный расход нефти для удовлетворения мировых потребностей в энергии привел к тому, что нефтяные скважины в настоящее время появляются уже в таких труднодоступных местах, как Северное море или северное побережье Аляски, обращенное к Ледовитому океану (см. рис. 24.9).

Если окисление углеводородов проводить в контролируемых условиях, то при этом можно получить органические соединения, которые, помимо углерода и водорода, содержат кислород. С такими продуктами контролируемого окисления углеводородов мы познакомимся позже при обсуждении производных углеводородов.

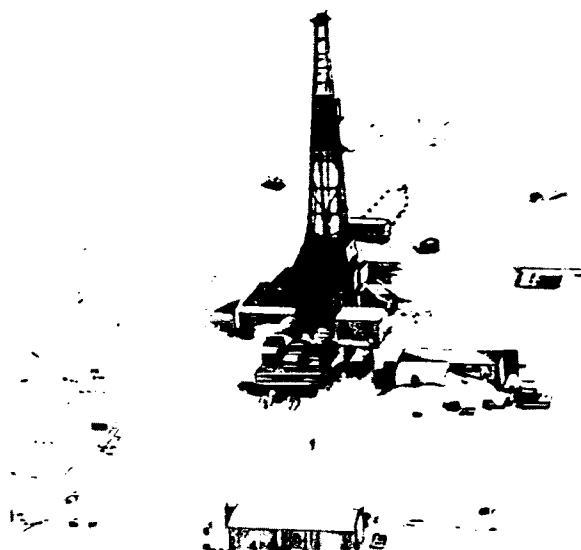


Рис. 24.9. Бурение нефтяной скважины на северном побережье Аляски (воспроизводится с разрешения компании Exxon Corp.).

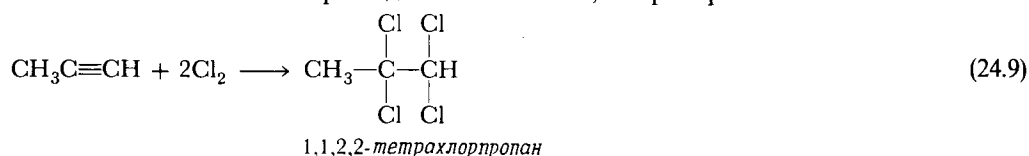
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

При благоприятных условиях возможно присоединение атомов или групп атомов к алкенам, алкинам или ароматическим углеводородам в результате разрыва кратных углерод-углеродных связей. Например, этилен реагирует с бромом, образуя 1,2-дибромэтан:

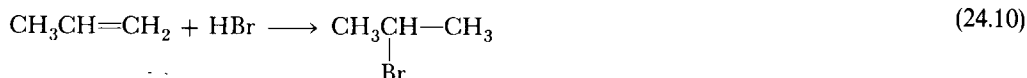


Эта реакция протекает следующим образом: в результате разрыва π -связей между атомами углерода в молекуле этилена появляются два неспаренных электрона, которые используются для образования связей с двумя атомами брома. σ -Связь между атомами углерода сохраняется.

Алкины также легко присоединяют галогены, например:



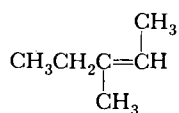
Взаимодействие алкенов или алкинов с галогеноводородами также приводит к реакциям присоединения:



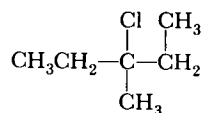
Казалось бы, эта реакция может протекать с образованием еще одного продукта, в котором атом брома присоединен к концевому атому углерода. Однако в действительности при присоединении галогеноводорода к алкену более электроотрицательный атом галогена всегда направляется к тому из атомов углерода двойной связи, который связан с меньшим числом атомов водорода. Это правило было установлено русским химиком В. В. Марковниковым и называется **правилом Марковникова**.

УПРАЖНЕНИЕ 24.5

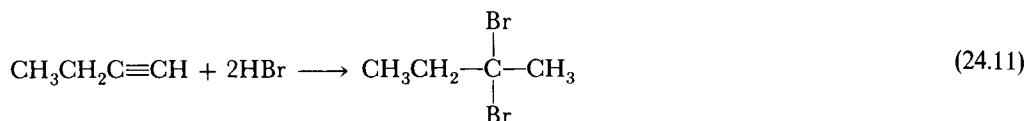
Предскажите продукт реакции HCl с соединением



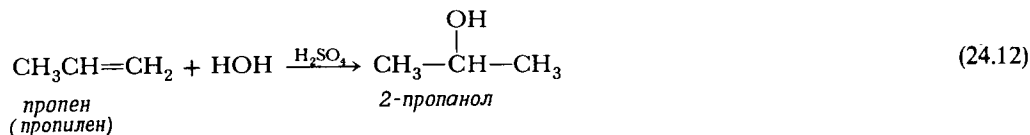
Решение. К правому из двух атомов углерода двойной связи присоединен один атом водорода, а к левому ни одного. Согласно правилу Марковникова, атом хлора молекулы HCl должен присоединиться к левому атому углерода двойной связи:



Правило Марковникова применимо также к реакции присоединения несимметричных реагентов к алкинам. Например, реакция HBr с 1-бутином приводит к образованию 2,2-дибромбутана:



Реакцию присоединения H_2O к двойной связи можно проводить в присутствии какого-либо кислотного катализатора, например H_2SO_4 . Продуктами таких реакций являются спирты—соединения, содержащие группу OH , присоединенную к атому углерода. Правило Марковникова применимо и в этом случае, если рассматривать молекулу воды как поляризованную на ионы $\text{H}^+ - \text{OH}^-$. Тогда группа OH должна присоединяться к атому углерода, связанному с меньшим числом атомов водорода, как это иллюстрируется следующим примером:



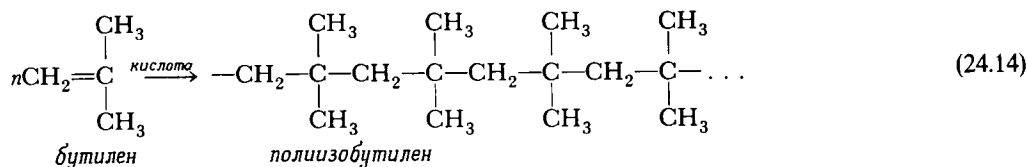
В результате присоединения H_2 к алкену образуется алкан. Эта реакция, называемая гидрированием, не протекает при обычных температурах и давлениях. Одной из причин низкой реакционной способности водорода по отношению к алкенам является большая энергия связи H_2 . Для проведения реакции гидрирования необходим катализатор, способствующий разрыву связи $H-H$. Чаще всего в реакции гидрирования применяются гетерогенные катализаторы — тонкоизмельченные металлы, на поверхности которых происходит адсорбция H_2 . Действие таких гетерогенных катализаторов в реакции H_2 с алкенами подробно описано в разд. 13.6. Молекулярный водород также реагирует в присутствии катализаторов с алкинами, образуя с ними алканы, например:



Ароматические углеводороды вступают в реакции присоединения намного труднее, чем алкены и алкины. Например, бензол вообще не реагирует с Cl_2 или Br_2 при обычных условиях. Однако в достаточно жестких условиях можно провести такие реакции.

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

В числе реакций присоединения алкенов очень важное место занимает реакция **полиприсоединения**. В такой реакции из небольших молекул, называемых **мономерами**, образуются длинные цепные молекулы с большой молекулярной массой, называемые **полимерами**. Например, молекулы 2-метилпропена (тривиальное название этого соединения изобутилен) в присутствии небольшого количества кислотного катализатора реагируют друг с другом, образуя полиизобутилен, молекулы которого могут содержать больше тысячи изобутиленовых структурных единиц:



Продукт этой реакции представляет собой каучукоподобное, довольно клейкое вещество, дальнейшая обработка которого позволяет получать разнообразные продукты с ценными свойствами. В конечном виде он называется бутилкаучуком. Многие другие алкены вступают в реакции полимеризации, образуя разнообразные вещества, которые находят широкое применение, как показано в табл. 24.5.

Полимеризация молекул типа изобутилена осуществляется не только в присутствии кислот, но и других катализаторов. К одному из важнейших типов катализато-

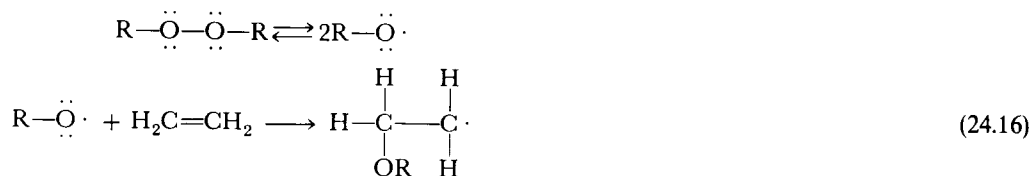
ТАБЛИЦА 24.5. Алкены, вступающие в реакцию полиприсоединения

Формула мономера	Название мономера	Название полимера	Применение
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	Полиэтилен	Внутреннее покрытие пакетов для молока, электроизоляция, пластиковые мешочки
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Тетрафторэтилен	Тефлон	Изоляторы, подшипники, внутреннее покрытие сковородок
$\text{CH}_2=\text{CH}$ Cl	Винилхлорид	Поливинилхлорид (ПВХ)	Грампластины, плащи, трубы
$\text{CH}_2=\text{CH}$ CN	Акрилонитрил	Полиакрилонитрил (орлон)	Для изготовления ковров
$\text{CH}_2=\text{CH}$ C_6H_5	Винилбензол (стирол)	Полистирол	Телевизионные кабели, расчески

ров относятся **свободные радикалы**. Свободный радикал — это частица с нечетным числом электронов. В составе радикала поэтому всегда имеется атом с незавершенной электронной оболочкой. Эта особенность обуславливает высокую реакционную способность радикалов. Простейшими примерами радикалов являются изолированные атомы, например атомы хлора, которым для завершения валентной оболочки недостает одного электрона. Свободные радикалы могут образовываться в результате разрыва химических связей в молекулах. Например, пероксиды, соединения, содержащие связь $\text{O}-\text{O}$, при нагревании разлагаются с разрывом связи $\text{O}-\text{O}$. В результате образуется пара свободных радикалов:

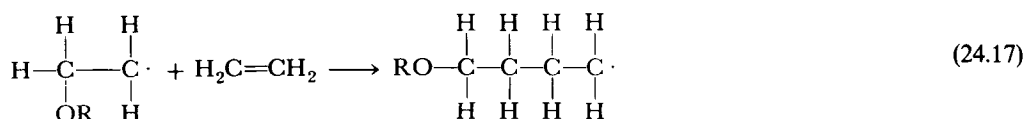


В этом уравнении R означает любую органическую группу. При нагревании смеси небольшого количества пероксида с каким-либо алкеном в ней образуются свободные радикалы, способные катализировать реакции присоединения. В качестве примера рассмотрим полимеризацию этилена, инициируемую (т. е. вызываемую) радикалом, который образуется из какого-либо пероксида:



В этой реакции радикал $\text{R}-\text{O}$ реагирует с молекулой этилена, образуя связь с одним из ее атомов углерода. Для этого сначала должен произойти разрыв π -связи в молекуле этилена, в результате чего на каждом атоме углерода появляется неспаренный электрон. Один из них затем используется для образования связи с группой $\text{O}-\text{R}$, а другой электрон остается неспаренным на втором атоме углерода. Таким образом, продуктом этой промежуточной реакции является свободный радикал. Он вступает

в реакцию еще с одной молекулой этилена:



В результате таких последовательных реакций происходит образование длинного полимера. Реакции подобного типа называются цепными, поскольку они являются самораспространяющимися. Однако параллельно с ними могут протекать реакции, приводящие к обрыву цепи. Если два радикала столкнутся друг с другом, их неспаренные электроны могут образовать обобществленную пару и дальнейшие реакции прекращаются. При образовании полимеров в результате описанных выше свободнорадикальных реакций необходимо тщательно контролировать их условия, для того чтобы получить полимерные цепи заданного среднего размера.

В качестве катализаторов реакций полиприсоединения алкенов могут выступать не только кислоты и свободные радикалы, но и другие вещества. Выбор катализатора оказывает важное влияние на свойства образующихся полимеров. Например, в зависимости от выбора катализатора полимеризации этилена образующийся полиэтилен (см. разд. 11.7, ч. 1) может представлять собой мягкое вещество с низкой температурой плавления или намного более жесткое вещество с более высокой температурой плавления.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

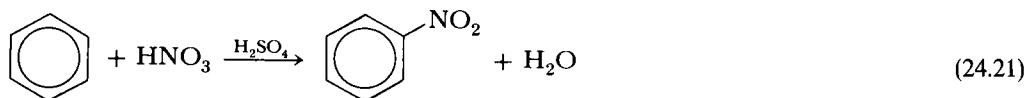
В реакциях замещения один или несколько атомов водорода в молекулах углеводорода замещаются другими атомами или группами. Алифатические соединения с трудом вступают в реакции замещения. Одна из важнейших реакций замещения алканов заключается в замещении водорода атомом галогена. Хлорирование алканов протекает в условиях фотовозбуждения, т. е. под действием света, который вызывает диссоциацию молекулы Cl_2 на реакционноспособные атомы хлора. Затем атом хлора атакует алкан, вытесняя из него атом водорода; в результате образуются HCl и алкильный радикал. Вслед за этим алкильный радикал атакует молекулу Cl_2 , что приводит к образованию алкилгалогенида и атома хлора:



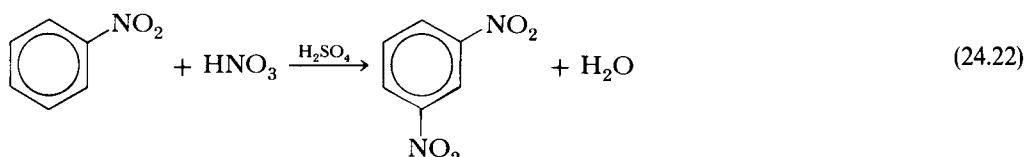
Атом хлора, образующийся в реакции (24.20), вступает в реакцию со следующей молекулой этана, и таким образом происходит цепная реакция. Следовательно, каждый квант света, поглощенный молекулой хлора, приводит к образованию множества молекул этилхлорида. Описанная реакция служит примером радикального цепного процесса. Одним из неудобств подобных радикальных цепных реакций является их не слишком высокая селективность (избирательность). По мере возрастания концентрации этилхлорида в такой реакции атомы хлора могут замещать следующие атомы водорода, в результате чего образуются дихлорэтан и даже более хлорированные молекулы. Таким образом, в реакции образуется несколько продуктов, которые приходится отделять друг от друга перегонкой или другими методами разделения.

Алкены и алкины с трудом вступают в реакции замещения, потому что наличие

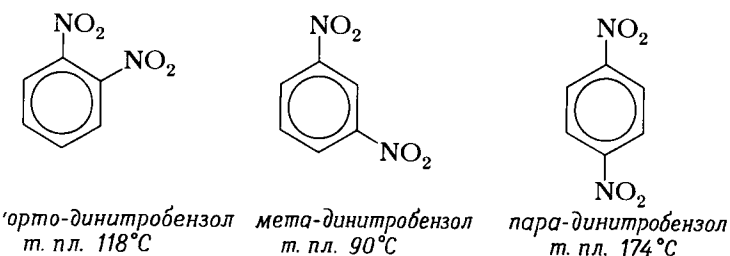
в них реакционноспособной двойной или тройной связи обычно приводит к присоединению, а не к замещению. В отличие от алкенов и алкинов ароматические углеводороды сравнительно легко вступают в реакции замещения. Например, при нагревании бензола в смеси азотной и серной кислот водород замещается нитро-группой NO_2 :



В более жестких условиях происходит замещение второго атома водорода в молекуле бензола на нитро-группу:

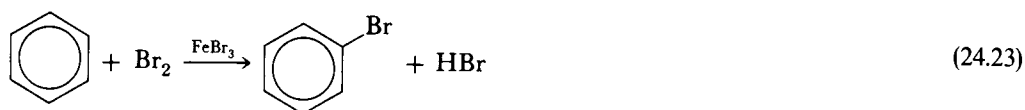


Производные бензола с двумя нитрогруппами могут существовать в форме трех изомеров, которые называются *орто*-, *мета*- или *пара*-динитробензолом.

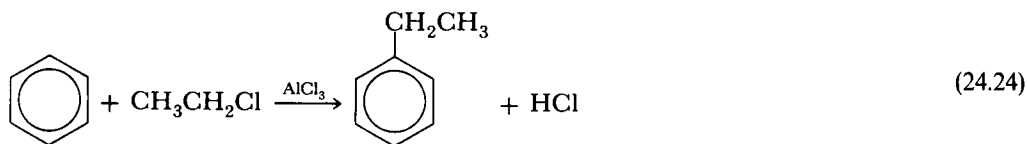


Реакция азотной кислоты с нитробензолом приводит к образованию только *мета*-изомера динитробензола.

Бромирование бензола проводят в присутствии FeBr_3 в качестве катализатора:

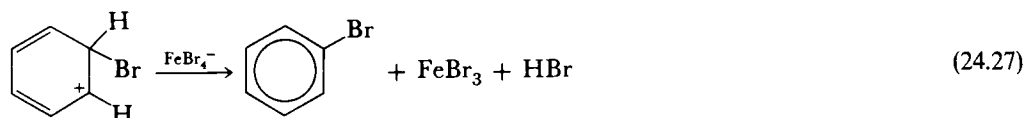


К подобным реакциям относится и так называемая **реакция Фриделя–Крафтса**, приводящая к замещению одного из атомов водорода ароматического кольца на алкильную группу в результате взаимодействия алкилгалогенида с ароматическим соединением в присутствии AlCl_3 :



Реакции замещения в ароматических соединениях протекают в результате атаки ароматического кольца положительно заряженным реагентом. Использование в качестве катализаторов реакций Фриделя–Крафтса таких веществ, как H_2SO_4 , FeCl_3 или AlCl_3 , основано на том, что они образуют положительно заряженные частицы. Напри-

мер, бромирование бензола протекает через такие стадии:



В валентной оболочке иона бромония Br^+ имеется всего шесть электронов. С помощью пары π -электронов бензола он образует простую связь с атомом углерода. Но в результате в валентной оболочке соседнего атома углерода остается только шесть электронов. Такая частица довольно неустойчива. Отщепление протона от связанного с бромом атома углерода превращает эту частицу в более устойчивую молекулу бромбензола. Таким образом происходит замещение атома водорода ароматического цикла атомом брома.

24.4. Производные углеводородов

Во введении к данной главе отмечалось, что определенные группы или группировки атомов придают органическим молекулам специфические свойства. Эти группы называются функциональными. Мы уже знакомы с двумя такими группами – двойной и тройной углерод-углеродными связями, каждая из которых придает молекулам углеводородов повышенную реакционную способность. Функциональные группы могут содержать не только атомы углерода и водорода, но также атомы других элементов, чаще всего кислорода, азота или галогенов. Соединения, содержащие эти элементы, принято рассматривать как производные углеводородов; их можно считать продуктами замещения одного или нескольких атомов водорода в углеводородах на функциональные группы. Каждое такое соединение считается состоящим из двух частей: углеводородного фрагмента, например алкильной группы (которую всегда обозначают латинской буквой R), и одной или нескольких функциональных групп.

Хотя вещество, являющееся производным углеводорода, состоит преимущественно из углерода и водорода, его углеводородная часть в различных химических реакциях может оставаться практически неизменной. В большинстве случаев химические свойства производных углеводородов определяются только их функциональными группами. Перейдем теперь к краткому рассмотрению различных функциональных групп и ряда свойств, которые они придают органическим соединениям.

СПИРТЫ

Спирты – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильной, или спиртовой, функциональной группой OH. На рис. 24.10 указаны структурные формулы и названия нескольких спиртов. Названия простейших спиртов образуют путем присоединения к названию соответствующего алкана суффикса -ол, например из этана получим спирт этанол. При необходимости в названии спирта указывают положение группы OH. С этой целью к нему добавляют цифровую приставку, указывающую номер атома углерода, к которому присоединена группа OH; как это делается, видно из примеров, приведенных на рис. 24.10.

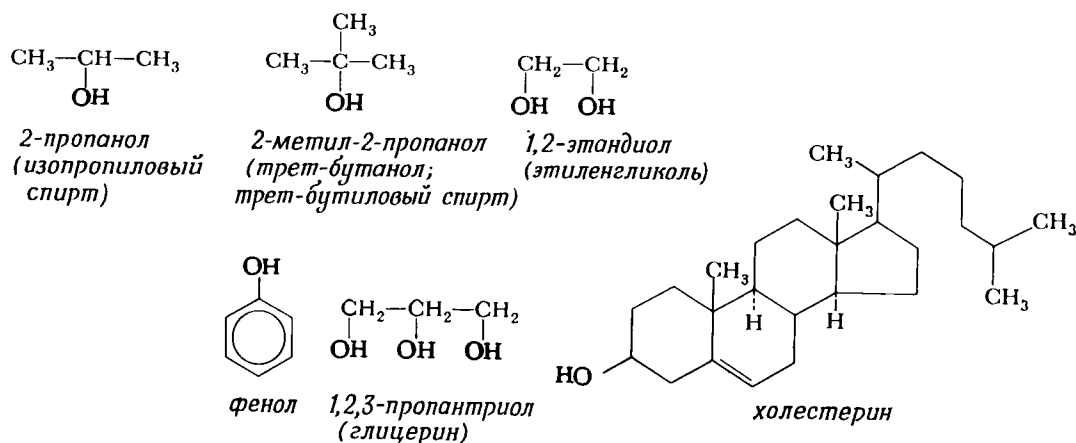


Рис. 24.10. Структурные формулы важнейших спиртов.

Алифатические спирты подразделяют на три типа по числу углеродных групп, присоединенных к атому углерода, связанному с группой OH. Если к такому атому углерода присоединен только один атом углерода, как в этаноле или 1-пропаноле, такой спирт относится к числу **первичных спиртов**. Если к атому углерода с группой OH присоединены два других атома углерода, как в 2-пропаноле, мы имеем дело со **вторичным спиртом**. Если атом C, несущий на себе группу OH, связан с тремя другими атомами углерода, как в трет-бутаноле, спирт называется **третичным**.

Ввиду значительной полярности группы OH, у молекул углеводов, содержащих гидроксильную группу, наблюдается заметная полярность. В табл. 24.6 указана растворимость различных спиртов в воде при комнатной температуре. У спиртов с низкой молекулярной массой наличие группы OH оказывает большое влияние на их физические свойства. Однако по мере возрастания длины углеводородной цепочки группа OH оказывает все меньшее влияние на свойства вещества (см. также разд. 12.3, ч. 1).

ТАБЛИЦА 24.6. Растворимость некоторых нормальных спиртов в воде

Спирт	Температура кипения, °C	Растворимость в воде при 25°C, г/100 г H ₂ O
Метанол	65	Полная
Этанол	78	Полная
1-Пропанол	97	Полная
1-Бутанол	117	9
Циклогексанол	161	5,6
1-Гексанол	158	0,6

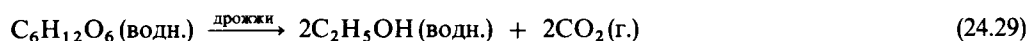
Простейший спирт, метанол, широко используется в промышленности и поэтому производится в больших количествах. Его получают нагреванием смеси монооксида углерода и водорода под давлением в присутствии металлоксидного катализатора:



Смесь метанола с бензином имеет очень высокие октановые числа порядка 110. Поэтому широко обсуждается возможность использования метанола в смеси с бензинами в качестве автомобильного горючего. Метанол кипит при 65°C и замерзает при -98°C. Таким образом, по своей летучести он вполне подходит в качестве автомобильного горючего. Возможно, при производстве в более широких, чем в настоящее время, масштабах стоимость метанола превышала бы нынешнюю стоимость бензина всего в два раза (в расчете на милю пробега). Более

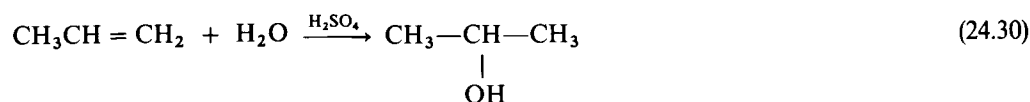
высокая стоимость метанола могла бы окупаться снижением расходов на приборы, контролируемые загрязнение окружающей среды. Неудобство метанола как горючего состоит в том, что он способен смешиваться с водой в любых пропорциях, и поэтому смеси метанола с бензином гигроскопичны. Кроме того, метанол довольно токсичен. Однако бензин тоже токсичное вещество, и при использовании смеси бензина с метанолом потребовались бы сравнительно небольшие дополнительные меры предосторожности.

Этанол C_2H_5OH образуется при брожении углеводов—сахара или крахмала. Процесс брожения катализируется бактериальными культурами, например дрожжами, в условиях отсутствия воздуха превращающими углеводы в смесь этанола и CO_2 :



При брожении дрожжи получают энергию, необходимую для их роста. Брожение углеводов, проводимое в тщательно контролируемых условиях, используется для получения пива, вин и других алкогольных напитков, активным ингредиентом которых является этанол. Этанол считают наименее токсичным из неразветвленных спиртов. Тем не менее, в строгом смысле неопровержимо, что этанол в сочетании с другими факторами (например, вождение автомобилей в нетрезвом состоянии) уносит ежегодно гораздо больше человеческих жизней, чем любое другое химическое вещество.

Многие спирты получают в промышленности путем присоединения частей молекулы воды к олефинам. Например, изопропиловый спирт получают гидратацией пропилена с участием серной кислоты в качестве катализатора:



Этиленгликоль, являющийся главным ингредиентом автомобильного антифриза, получают в две стадии. Сначала этилен реагирует с хлорноватистой кислотой:



Затем из продукта этой реакции удаляют хлор, замещая хлорид-ион гидроксид-ионом:



Подобные реакции замещения какой-либо функциональной группы гидроксид-ионом называются **основным гидролизом**.

Фенол—простейший пример соединений, в которых группа OH присоединена к ароматическому кольцу. Одним из наиболее замечательных свойств ароматической группы является сильное повышение кислотности протона. Кислотность фенола в воде приблизительно в миллион раз больше кислотности типичного алифатического спирта, например этанола. Но все же фенол отнюдь не относится к сильным кислотам ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$). В промышленности фенол находит применение при изготовлении некоторых пластмасс и для получения красителей.

Холестерин, показанный на рис. 24.10,—пример биохимически важных спиртов.

Обратите внимание на то, что группа OH занимает лишь малую часть довольно большой молекулы холестерина. По этой причине холестерин не слишком хорошо растворим в воде (0,26 г в 100 мл H_2O). Холестерин является нормальным компонентом нашего организма. Однако, если он присутствует в избыточных количествах, то выпадает из раствора в осадок. При осаждении в желчном пузыре холестерин образует кристаллические комки, называемые желчными камнями. Холестерин может также осаждаться на стенках кровеносных сосудов и тем самым способствовать повышению кровяного давления и возникновению других сердечно-сосудистых заболеваний. Уровень холестерина в крови человека определяется не только его содержанием в пище, но и общей калорийностью пищи. Имеются данные, которые указывают, что избыточная калорийность пищи приводит к синтезу в организме избыточного количества холестерина.

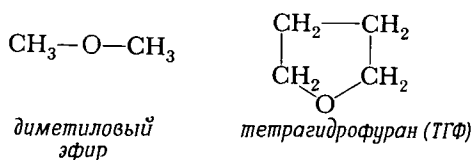
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Простые эфиры образуются из двух молекул спирта с одновременным отщеплением молекулы воды. Эта реакция представляет собой в сущности дегидратацию; она катализируется серной кислотой, которая связывает воду, удаляя ее из системы:



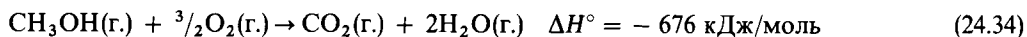
Реакции, в которых от двух веществ отщепляется (элиминировается) одна молекула воды, относятся к числу **реакций конденсации**. Мы уже знакомы с реакцией конденсации из неорганической химии фосфатов (см. разд. 21.9). В данной и следующей, 25-й, главе мы встретим еще несколько других примеров.

Эфиры используются в качестве растворителей; например, обычными растворителями для проведения органических реакций служат диметиловый эфир и тетрагидрофуран:



ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ; АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

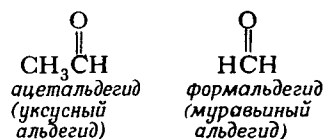
Спирты очень легко окисляются. При их полном окислении образуются CO_2 и H_2O , как, например, при горении метанола:



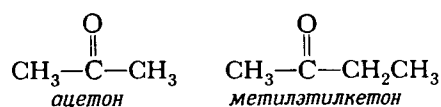
Контролируемое окисление спиртов в другие, более ценные, органические соединения проводят с помощью различных окислителей — воздуха, пероксида водорода (H_2O_2), озона (O_3) или бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Мы не будем приводить здесь полные уравнения большинства таких окислительно-восстановительных реакций, а ограничимся лишь тем, что укажем в них источник кислорода буквой O в скобках.

При окислении спиртов в контролируемых условиях образуются **альдегиды** и **кетоны**. Соединения обоих этих классов содержат карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$. В молекулах альдегидов атом углерода карбонильной группы связан хотя бы с одним ато-

мом водорода, например:



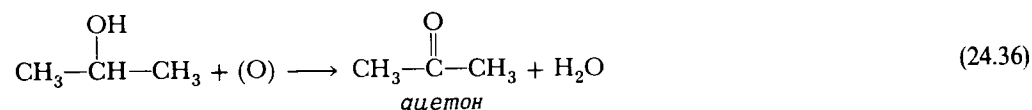
В молекулах кетонов карбонильная группа входит в состав углеродной цепочки и поэтому с обеих сторон окружена атомами углерода:



Альдегиды получают окислением первичных спиртов. Например, при окислении этанола образуется уксусный альдегид:



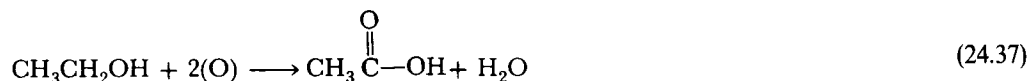
Кетоны получают окислением вторичных спиртов. Например, ацетон получают в больших количествах при окислении изопропилового спирта:



Кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды, поскольку они не содержат реакционноспособной связи C—H, присоединенной к карбонильному атому углерода. Кетоны находят широкое применение в качестве растворителей. Наиболее распространенным кетоном является ацетон, кипящий при 56°C. Наличие карбонильной функциональной группы придает этому растворителю полярность. Ацетон смешивается с водой в любых отношениях и способен растворять самые разнообразные органические вещества. В промышленности в качестве растворителя используется также метилэтилкетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, кипящий при 80°C.

24.5. Карбоновые кислоты и их производные

Если при окислении первичного спирта на каждый моль спирта приходится 2 моля атомов кислорода, реакция не заканчивается образованием альдегида, а протекает дальше с образованием карбоновой кислоты. Например, при таком окислении этанола получается уксусная кислота:



В частности, эта реакция вызывает скисание вин с образованием уксуса.

Карбоновые кислоты широко распространены в природе и играют важную роль во многих промышленных химических процессах. На рис. 24.11 показаны структурные формулы нескольких веществ, содержащих одну или несколько функциональных карбоксильных групп. Отметим, что названия этих веществ не следуют систематической номенклатуре, а имеют историческое происхождение. Например, муравьиную

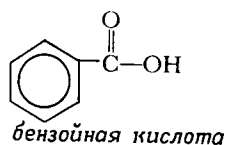
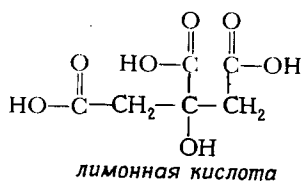
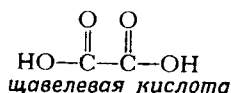
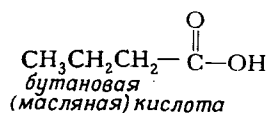
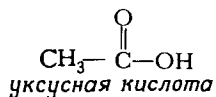
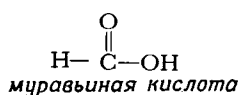
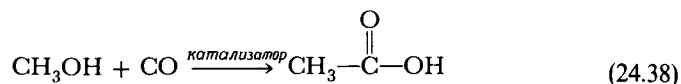


Рис. 24.11. Структурные формулы некоторых широко известных карбоновых кислот.

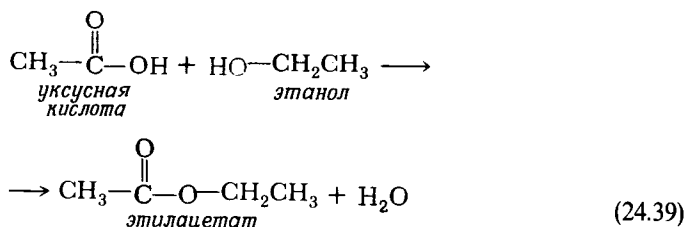
кислоту впервые удалось выделить из тела муравьев, а щавелевую кислоту — из щавеля.

Карбоновые кислоты играют важную роль в производстве полимеров, идущих на изготовление искусственного волокна, пленок и красок. Уксусная кислота — одно из наиболее важных в промышленном отношении веществ с низкой молекулярной массой. Сравнительно новый способ получения уксусной кислоты состоит в реакции метанола с монооксидом углерода в присутствии родиевого катализатора:



Отметим, что эта реакция в сущности представляет собой внедрение молекулы монооксида углерода между группами CH_3 и OH . Реакция такого типа называется **карбонилированием**.

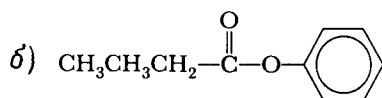
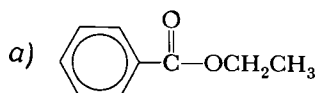
Карбоновые кислоты реагируют со спиртами с отщеплением воды, образуя **сложные эфиры**



Эта реакция представляет собой еще один пример конденсации. Ее продуктом является сложный эфир. Название сложного эфира состоит из двух частей: из названия спирта и названия карбоновой кислоты.

УПРАЖНЕНИЕ 24.6

Назовите следующие эфиры:



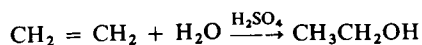
УПРАЖНЕНИЕ 24.7

Предложите последовательность реакций с целью получения этилацетата из этилена как единственного источника углеродсодержащих соединений.

Решение. а) Данный сложный эфир образован этанолом и бензойной кислотой и поэтому называется этилбензоатом. б) Данный сложный эфир образован фенолом и масляной кислотой (по женеvской номенклатуре эта кислота называется бутановой). Остаток фенола C_6H_5 называется фенильной группой. Поэтому сложный эфир называется фенилбутиратом.

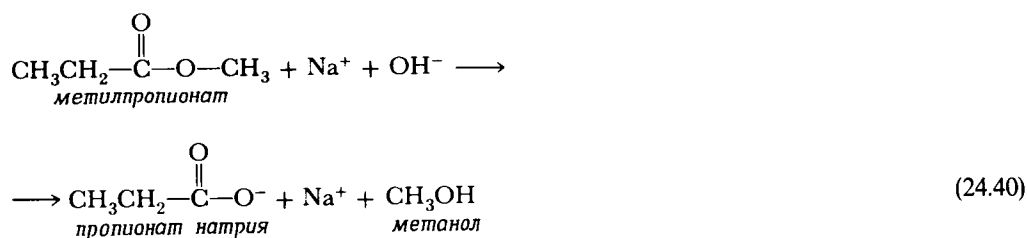
Решение. Согласно реакции (24.39), этилацетат можно получить конденсацией уксусной кислоты и этанола. Этанол можно получить гидратацией этилена в присутствии катализа-

тора H_2SO_4 :



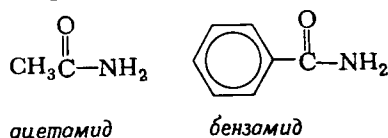
Этот процесс аналогичен процессу гидратации пропилена [реакция (24.30)]. Часть полученного таким образом этанола можно окислить до уксусной кислоты, как показано в реакции (24.37).

Сложные эфиры, как правило, обладают приятным запахом. Главным образом именно они придают аромат фруктам. Например, запах яблок обусловлен этилбутиратом. При взаимодействии сложных эфиров с кислотами или основаниями в водном растворе они гидролизуются, т. е. их молекула распадается на соответствующие спиртовую и кислотную группы:

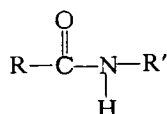


В данном примере гидролиз проводится в основном растворе. В результате гидролиза образуются натриевая соль карбоновой кислоты и спирт.

Соединениями, родственными карбоновым кислотам и сложным эфирам, являются **амиды**. В простейших амидах группа OH карбоновой кислоты замещается группой NH_2 , например:



К атому азота амидной группы вместо одного или двух атомов водорода могут быть присоединены какие-либо органические группы. Амидная связь



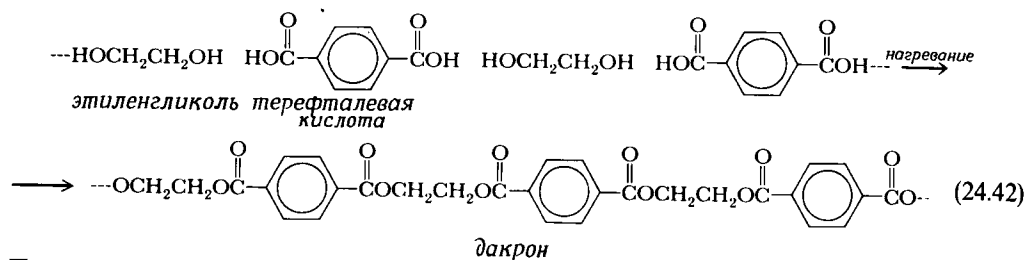
где R и R' — органические группы, является важнейшей функциональной группой белковых молекул (о ней пойдет речь в следующей главе). Эта же связь играет также большую роль во многих синтетических полимерных материалах, получаемых поликонденсацией.

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Конденсационный полимер образуется в результате конденсации молекул, в которых имеется несколько функциональных групп. К наиболее важным конденсационным полимерам относится **наилон**. Наилон получают взаимодействием соединения, содержащего две карбоксильные группы, с соединением, содержащим две аминогруппы. В качестве примера приведем **наилон-6,6**, который получают нагреванием шестиуглерод-

$$\begin{array}{c} \text{---COOH} \quad \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \quad \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \quad \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \quad \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \quad \text{H}_2\text{N} \\ \downarrow \text{нагревание} \\ \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH} \text{---} \end{array} \quad (24.41)$$

Конденсационные полимеры могут также получаться в результате образования сложноэфирных связей, т. е. путем конденсации карбоновых кислот со спиртами. При получении полимера важно использовать бифункциональные кислоты и спирты. Варьируя кислотные и спиртовые функциональные группы, можно получать различные типы полиэфиров. Известный полиэфир дакрон, из которого изготавливают ткани для одежды, представляет собой конденсационный полимер этиленгликоля и терефталевой кислоты:



МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

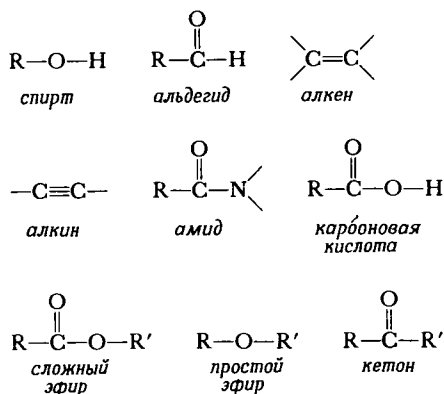
Основным источником получения углеводородов являются ископаемые топлива — уголь и нефть. Сырую нефть разделяют перегонкой на несколько фракций с различной летучестью. Важнейшая фракция нефти, бензин, используется в качестве

горючего для автомобилей. Менее летучие фракции подвергают дополнительной переработке — крекингу, т. е. нагреванию в присутствии катализаторов с целью превращения в более летучие вещества меньшей молекулярной массы, пригодные для использования в составе бензина. Кроме того, в процессе крекинга неразветвленные углеводороды перестраиваются в более ценные разветвленные изомеры, имеющие более высокое октановое число.

Сгорание углеводородов является высокоэкзотермичным процессом. Поэтому углеводороды главным образом сжигают с целью получения энергии. Ненасыщенные алифатические углеводороды — алкены (олефины) и алкины (ацетилены) — легко вступают в реакции присоединения по кратным углерод-углеродным связям. В отличие от них ароматические углеводороды с трудом вступают в реакции присоединения. Разновидностью присоединения является реакция полимеризации алкенов, которая позволяет получать множество ценных синтетических материалов.

В реакциях замещения один или несколько атомов водорода в углеводороде замещается каким-либо другим атомом или группой. Алифатические (неароматические) углеводороды с трудом вступают в реакции замещения. Однако эти реакции легко идут с ароматическими углеводородами в присутствии кислотных катализаторов.

Химические реакции производных углеводородов, как правило, определяются характером их функциональных групп. Перечислим рассмотренные нами функциональные группы:



(Напомним, что R и R' — любые углеводородные группы, например метильная CH_3 или фенильная C_6H_5 группа.)

Спирты — это производные углеводородов, содержащие одну или несколько групп OH . **Простые эфиры** — родственные спиртам соединения, которые образуются в реакции конденсации из двух молекул спиртов в результате отщепления от них одной молекулы воды. Окисление первичных спиртов приводит к образованию альдегидов; при дальнейшем окислении альдегидов получают карбоновые кислоты. Окисление вторичных спиртов приводит к образованию кетонов.

Карбоновые кислоты могут образовывать сложные эфиры, вступая в реакцию конденсации со спиртами, или амиды, вступая в реакции конденсации с аминами. Конденсационные полимеры образуются в реакциях поликонденсации из молекул с функциональными группами на обоих концах.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив данную главу, вы должны уметь:

1. Называть четыре ряда углеводородов и записывать структурные формулы каких-либо соединений каждого ряда.
2. Указывать названия первых десяти членов алканового ряда углеводородов.
3. Записывать структурную формулу алкана, алкена или алкина по заданному систематическому названию (согласно номенклатуре ИЮПАК).
4. Указывать название алкана, алкена или алкина по заданной структурной формуле.
5. Приводить примеры геометрической изомерии среди алкенов.
6. Объяснять, почему ароматические углеводороды с трудом вступают в реакции присоединения в отличие от алкенов и алкинов.
7. Перечислять и описывать фракции, получаемые при перегонке нефти.
8. Объяснять общую взаимосвязь между октановым числом и структурой алканов и описывать методы, используемые для повышения октанового

- числа бензинов, полученных прямой перегонкой нефти.
9. Приводить примеры реакций присоединения алкенов и алкинов с указанием структурных формул реагентов и продуктов.
 10. Излагать правило Марковникова и применять его к реакциям присоединения алкенов и алкинов.
 11. Приводить примеры реакции полимеризации алкенов.
 12. Записывать стадии фотоиндуцированной реакции хлорирования какого-либо алкана.
 13. Приводить два-три примера реакции замещения какого-нибудь ароматического соединения.
 14. Записывать структурные формулы молекул, выбранных в качестве примеров спирта, простого эфира, альдегида, кетона, карбоновой кислоты, сложного эфира и амида.
 15. Объяснять сущность реакции конденсации и приводить пример реакции поликонденсации.

Важнейшие понятия

К важнейшим понятиям и терминам, впервые введенным в данной главе, относятся следующие:

Алифатические углеводороды (разд. 24.1) – неароматические соединения, к числу которых относятся простые и циклические алканы, алкены и алкины.

Алканы (парафины) (разд. 24.1) – соединения углерода и водорода, содержащие только простые углерод-углеродные связи.

Алкены (олефины) (разд. 24.1) – углеводороды, содержащие одну или несколько двойных углерод-углеродных связей.

Алкины (ацетилены) (разд. 24.1) – углеводороды, содержащие одну или несколько тройных углерод-углеродных связей.

Антидетонаторная присадка (разд. 24.2) – вещество, добавляемое к автомобильному горючему для повышения его октанового числа. Антидетонаторная присадка снижает скорость горения топлива в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

Ароматические углеводороды (разд. 24.1) – соединения углерода и водорода, со-

держащие плоские циклические структуры из атомов углерода, связанных между собой одновременно σ - и π -связями.

Геометрические изомеры (разд. 24.1) – соединения, которые имеют одинаковые молекулярные формулы и функциональные группы, но отличаются геометрическим расположением атомов. Примером геометрических изомеров являются *цис*- и *транс*-2-бутены.

Гомологический ряд (разд. 24.1) – ряд соединений, которые содержат общие структурные элементы, но отличаются числом атомов, образующих молекулу. Члены одного гомологического ряда описываются одной общей формулой. Например, алифатические насыщенные спирты имеют общую формулу $C_nH_{2n+2}O$.

Замещение (разд. 24.3) – реакция, в которой атом или функциональная группа, связанные с большей молекулой, замещаются другим атомом или функциональной группой.

Карбонилирование (разд. 24.5) – реакция введения карбонильной функциональной группы в молекулу.

Карбонильная группа (разд. 24.5) – функциональная группа $C=O$, характерная для нескольких классов органических соединений, например кетонов и карбоновых кислот.

Конденсационный полимер (разд. 24.5) – высокомолекулярное вещество, образующееся в результате отщепления молекулы воды от двух реагирующих молекул.

Ненасыщенные углеводороды (разд. 24.1) – неароматические соединения углерода и водорода, содержащие одну или несколько кратных углерод-углеродных связей.

Основной гидролиз (разд. 24.4) – химическая реакция, в результате которой отрицательно заряженная функциональная группа замещается гидроксид-ионом в водном растворе.

Полиприсоединение (разд. 24.3) – реакция, в которой алкены присоединяются друг к другу своими концами в результате разрыва двойной углерод-углеродной связи, образуя длинные цепи полимерных молекул.

Правило Марковникова (разд. 24.3) утверждает, что, если реагент общей фор-

мулы XY присоединяется к алкену, то частица X или Y с большим отрицательным зарядом связывается с тем атомом углерода двойной связи, к которому присоединено меньше атомов водорода. Например, в реакции HCl с пропиленом Cl присоединяется к среднему атому углерода.

Присоединение (разд. 24.3) – реакция, в которой один из реагентов присоединяется к двум атомам углерода, образующим кратную углерод-углеродную связь в углеводородах.

Свободный радикал (разд. 24.3) – частица с нечетным числом электронов.

Спирты (разд. 24.4) – углеводороды, в которых один или несколько атомов во-

дорода замещены гидроксильной группой OH .

Углеводород (разд. 24.1) – соединение углерода и водорода. Замещенные углеводороды могут содержать функциональные группы, в которые кроме углерода и водорода входят атомы других элементов.

Функциональная группа (введение, разд. 24.4) – атом или группа атомов, обладающие характерными химическими свойствами.

Циклоалканы (разд. 24.1) – насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n} , в которых атомы углерода образуют замкнутое кольцо (цикл).

ЗАДАЧИ

Строение и номенклатура углеводородов

24.1*. Напишите молекулярные формулы алкана, алкена, алкина и ароматического углеводорода, каждый из которых содержит шесть атомов углерода.

24.2. Напишите структурные формулы всех алканов с молекулярной формулой C_6H_{14} . Назовите каждое из этих соединений.

24.3. Напишите структурную формулу для каждого из следующих углеводородов: а) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; в) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; д) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

24.4*. Напишите сокращенные структурные формулы как можно большего числа алифатических соединений, которые по вашему мнению имеют молекулярную формулу C_5H_8 .

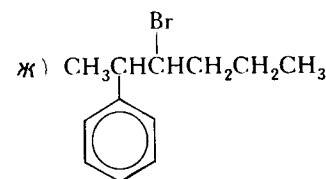
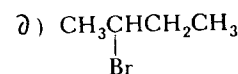
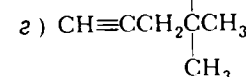
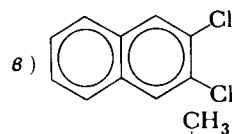
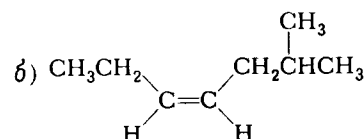
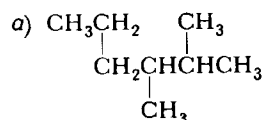
24.5. Каковы характерные значения валентных углов а) при атоме углерода в алканах; б) при двойных углерод-углеродных связях в алкенах; в) при тройных углерод-углеродных связях в алкинах?

24.6*. Напишите сокращенную структурную формулу каждого из следующих соединений: а*) 5-метил-*транс*-2-гептен; б*) 3-хлорпропин; в*) *орто*-дихлорбензол; г) 2,2,4,4-тетраметилпентан; д) 2-метил-3-этилгексан; е) 2-метил-6-хлор-3-гептин; ж) 1,5-диметилнафталин; з) метилциклобутан.

24.7. Напишите структурную формулу для каждого из следующих соединений: а) 2,2-диметилпентан; б) 2,3-диметилгексан; в) *цис*-2-гексен; г) метилциклопентан; д) 2-хлорбутан; е) 1,2-дибромбензол.

24.8*. Назовите каждое из следующих со-

единений:



24.9*. Укажите, для каких из указанных ниже соединений возможна геометрическая *цис-транс*-изомерия, и изобразите структуры изомеров: а) 2,3-дихлорбутан; б) 2,3-дихлор-2-бутен; в) 1,3-диметилбензол; г) 1,4-диметил-2-пентин.

24.10. Напишите структурные формулы всех возможных геометрических изомеров 2,6-октадиена.

24.11. Изобразите структуры всех изомеров для а) дихлорбензола; б) трихлорбензола; в) хлорбромметилбензола.

Нефть

24.12. Кратко поясните смысл следующих терминов: а) крекинг; б) изомеризация; в) антидетонаторная присадка; г) октановое число; д) разветвленный алкан; е) перегонка нефти.

24.13*. Определите октановое число смеси, содержащей 20% *n*-гептана, 30% метилциклогексана и 50% изооктана. (Воспользуйтесь табл. 24.4.)

24.14. Опишите два способа повышения октанового числа бензина, состоящего из алканов.

24.15. В местностях с большими сезонными колебаниями температуры бензин в зимнее время содержит больше углеводородов с низкой молекулярной массой, чем в летнее время. Объясните, с чем это связано.

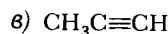
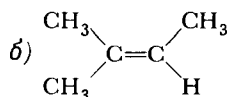
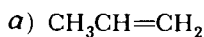
Реакции углеводородов

24.16*. Составьте полное уравнение каждой из следующих химических реакций: а) реакция замещения какого-либо алкана; б) реакция окисления какого-либо алкена; в) реакция присоединения какого-либо алкина; г) реакция замещения какого-либо ароматического углеводорода.

24.17. В каждой из приведенных ниже пар молекул укажите более реакционноспособную и дайте объяснение ее большей реакционной способности: а) бутан и циклобутан; б) циклогексан и циклогексен; в) бензол и 1-гексен; г) 2-гексин и 2-гексен.

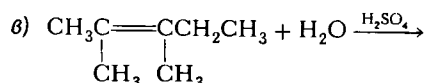
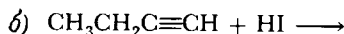
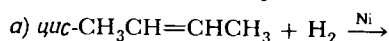
24.18*. При помощи сокращенных структурных формул составьте полное уравнение для каждой из следующих реакций: а) гидрирование 1-бутена; б) присоединение H_2O к *цис*-2-бутену в присутствии катализатора H_2SO_4 ; в) полное окисление циклобутана; г) полимеризация винилхлорида (см. табл. 24.5).

24.19*. Пользуясь правилом Марковникова, предскажите продукт реакции HCl с каждым из следующих соединений:



24.20. Почему алкены и алкины легче вступают в реакции присоединения, чем ароматические углеводороды?

24.21*. Предскажите продукт или продукты каждой из следующих реакций:



24.22. При взаимодействии циклопропана с HI образуется 1-йодпропан, но циклопентан или циклогексан не вступают в аналогичные реакции. Чем объясняется реакционная способность циклопропана?

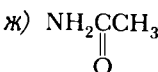
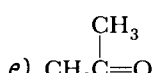
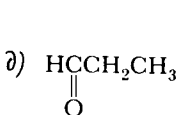
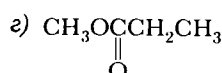
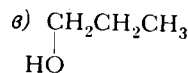
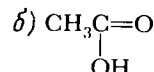
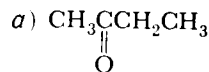
24.23*. Пользуясь данными приложения Г, вычислите молярную теплоту сгорания а*) этана; б) этилена; в) ацетилена. В каждом случае исходите из предположения, что продукты реакции – газообразные вещества.

24.24. Теплота сгорания декагидронафталина $C_{10}H_{18}$ равна -6286 кДж/моль, а теплота сгорания нафталина $C_{10}H_8$ – 5157 кДж/моль. [В каждом случае продуктами реакции являются $CO_2(г.)$ и $H_2O(ж.)$.] Пользуясь этими данными и приложением Г, вычислите теплоту гидрирования нафталина. Указывает ли полученный результат на ароматический характер нафталина?

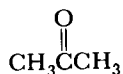
24.25. Предложите метод получения этилбензола, исходя только из бензола и этилена.

Производные углеводородов

24.26*. Назовите функциональные группы в каждом из следующих соединений:

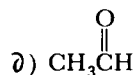
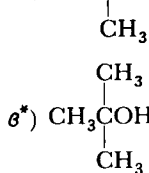


24.27. Какие валентные углы должны быть при каждом атоме углерода в молекуле ацетона, соединения со структурной формулой



24.28. Низкомолекулярные спирты обладают умеренной растворимостью в воде, тогда как эфиры с приблизительно такой же молекулярной массой не растворяются в воде. Объясните причину этого различия.

24.29*. Какие продукты образуются при окислении в мягких условиях каждого из приведенных ниже соединений? Какие из них вообще не вступают в реакцию в этих условиях?

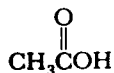


24.30*. Напишите структурные формулы сложных эфиров, образующихся из а) уксусной кислоты и 2-пропанола; б) уксусной кислоты и 1-пропанола; в) муравьиной кислоты и этанола.

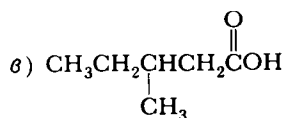
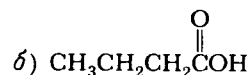
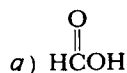
24.31. Назовите каждое из соединений, формулы которых приведены в задаче 24.29.

24.32*. Напишите структурные формулы каждого из следующих соединений: а) 2-бутанол; б) 1,2-этандиол; в) метилформиат; г) диэтилкетон; д) диэтиловый эфир.

24.33. Название карбоновых кислот, согласно номенклатуре ИЮПАК, образуется из названия углеводорода с таким же числом атомов углерода. К соответствующему корню присоединяется суффикс *-овая*, например уксусная кислота



по номенклатуре ИЮПАК должна называться этановой. Дайте названия согласно номенклатуре ИЮПАК следующих кислот:



24.34*. В систематических названиях альдегидов и кетонов должно учитываться число входящих в их состав атомов углерода (включая карбонильный атом углерода). Название альдегида или кетона содержит такой же корень, как и углеводород с одинаковым числом атомов углерода. К названию альдегида прибавляют затем суффикс *-аль*, а кетона – суффикс *-он*. Напишите структурные формулы для следующих альдегидов и кетонов: а*) пропаналь; б*) 2-пентанон; в) 3-метил-2-бутанон; г) 2-метилбутаналь.

24.35. Составьте полные уравнения реакций (указывая органические вещества их сокращенными формулами), описывающие получение а) ацетона из 1-пропена; б) пропионовой (пропановой) кислоты (карбоновой кислоты с тремя атомами углерода) из 1-пропанола; в) ацетата натрия из этилена; г) метилацетата из метилового спирта и уксусной кислоты; д) метилэтилкетона из 2-бутанола.

24.36. Составьте полное уравнение, описывающее следующие процессы: а) обработка метилацетата гидроксидом натрия; б) обработка метанола серной кислотой.

Дополнительные задачи

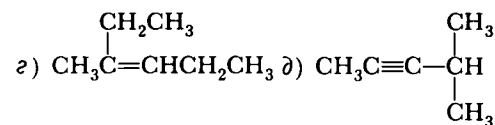
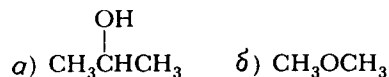
24.37. Напишите структурные формулы двух молекул с молекулярной формулой C_4H_6 .

24.38*. Укажите молекулярную формулу каждого из следующих соединений: а) алкан с 20 атомами углерода; б) алкен с 18 атомами углерода; в) алкин с 12 атомами углерода.

24.39. Напишите льюисовы (валентные) структуры *цис*- и *транс*-изомеров 2-пентена. Обнаруживается ли *цис-транс*-изомерия у циклопентана? Поясните свой ответ.

24.40. Укажите, какое из следующих веществ относится к алканам, алкенам или алкинам (при условии, что ни одно из них не является циклическим углеводородом): а) C_5H_{12} ; б) C_5H_8 ; в) C_6H_{12} ; г) C_8H_{18} .

24.41. Дайте, согласно номенклатуре ИЮПАК, название каждой из следующих молекул:



24.42*. Предложите способ получения а*) 2-бром-2-хлорпропана из пропина; б*) 1,2-дихлорэтана из этилена; в*) конденсационного полимера из $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и



г) бензоата натрия из метилбензоата; д) полипропилена из пропилена; е) 1-этилнафталина из нафталина и этилена.

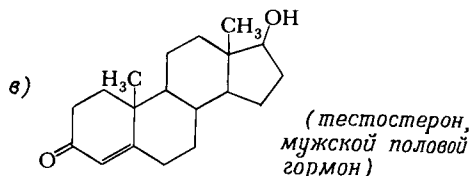
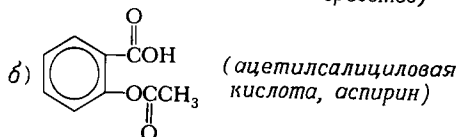
24.43. Напишите формулы для всех структурных изомеров $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

24.44. Объясните, почему *транс*-1,2-дихлорэтилен не имеет дипольного момента, тогда как *цис*-1,2-дихлорэтилен имеет дипольный момент.

24.45*. Следует ли ожидать, что циклогексин является устойчивым соединением? Поясните свой ответ.

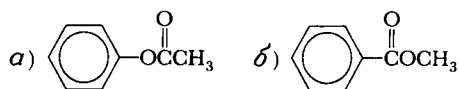
24.46. Назовите все функциональные группы в каждой из следующих молекул:

а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (анестезирующее средство)



24.47*. Напишите структурные формулы каждого из следующих соединений: а*) простой эфир эмпирической формулы $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; б) альдегид эмпирической формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; в*) кетон эмпирической формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; г) вторичный алкилфторид эмпирической формулы $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$; д*) первичный спирт эмпирической формулы $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; е) карбоновая кислота эмпирической формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$; ж) сложный эфир эмпирической формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

24.48. Напишите сокращенные формулы карбоновой кислоты и спирта, из которых получен каждый из следующих сложных эфиров:



24.49*. При сжигании образца неизвестного органического вещества массой 256 мг образуется 512 мг CO_2 и 209 мг H_2O . При 127°C образец этого вещества массой 155 мг занимает объем 0,100 л при давлении 1,16 атм. Какова молекулярная формула соединения? Предложите возможную структуру этого соединения и какие-либо химические способы проверки ваших предположений о природе его функциональной группы.

[24.50]. Какой процесс может вызывать разрушение конденсационного полимера при обращении реакции конденсации?

[24.51*]. При анализе неизвестного органического соединения было установлено, что оно имеет эмпирическую формулу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Это соединение слабо растворимо в воде. При окислении в мягких условиях оно превращается в соединение эмпирической формулы $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, которое по химическим свойствам можно отнести к кетонам. Укажите два или несколько предполагаемых вариантов структуры неизвестного соединения.

[24.52*]. Рассмотрим два углеводорода А и Б, которые описываются одинаковой молекулярной формулой C_4H_8 . Соединение А превращается в $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ при взаимодействии с водой и серной кислотой. Окисление этого продукта в мягких условиях приводит к получению соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, которое оказывается прекрасным растворителем. Дальнейшая обработка с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не вызывает в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ никаких изменений. В отличие от соединения А соединение Б при обработке серной кислотой и водой дает другое вещество $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Это вещество не окисляется $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Идентифицируйте оба соединения А и Б и проследите за всеми описанными реакциями, а также напишите названия и структурные формулы всех органических соединений, участвующих в этих реакциях.

[24.53]. Анализ неизвестного вещества показал, что оно состоит только из углерода и водорода. Вещество представляет собой жидкость, которая при давлении 1 атм имеет температуру кипения 49°C . Согласно данным анализа, оно содержит 85,7 вес.% углерода и 14,3 вес. % водорода. При 100°C и давлении 735 мм рт. ст. пары неизвестного вещества имеют плотность 2,21 г/л. При его растворении в гексане и добавлении бромной воды не происходит никакой реакции. Какое соединение представляет собой неизвестное вещество?

24.54. Бутан бромруется только при облучении. Напишите последовательные стадии реакции, которые объясняют бромирование бутана в условиях облучения.

25

БИОСФЕРА

В предшествующих главах мы уже рассматривали различные аспекты окружающего нас физического мира. Мы обсуждали химию атмосферы (гл. 10), природных вод (гл. 17) и твердой части Земли (гл. 22). В этой, заключительной, главе будет рассмотрена химия биосферы, – той части Земли, в которой возникают и проводят свои жизненные циклы все живые организмы. Биосфера неотделима от атмосферы, природных вод и твердой части Земли, она образует с ним единое целое там, где существуют условия для поддержания жизни. К важнейшим из них относится наличие доступной для потребления организмами энергии, в которой они нуждаются для своего роста и жизнедеятельности. Другим условием является наличие воды, поскольку живые организмы состоят преимущественно из воды и теряют ее в процессе обмена веществ с окружающей средой.

25.1. Энергетические потребности организмов

Живые организмы нуждаются в энергии для своего существования, роста и воспроизведения. Первичным источником этой энергии является Солнце. Однако в процессе развития жизни на Земле и появления все более разнообразных организмов у многих из них развилась способность получать энергию непрямым путем в результате усвоения энергии, запасенной другими организмами. Например, человеческий организм практически лишен способности прямого использования солнечной энергии. Вместо этого он потребляет растительные и животные материалы, чтобы получить вещества, пригодные в качестве прямых источников энергии.

Потребность живых организмов в энергии объясняется двумя причинами. Во-первых, организмы используют имеющиеся в окружающей среде вещества для синтеза необходимых им соединений. Большинство происходящих при этом реакций являются эндотермическими. Чтобы вызвать протекание таких реакций, необходимо получать энергию из каких-либо внешних источников. Во-вторых, живые организмы обладают очень высокой организацией. Сложность всех веществ, образующих даже простейшие одноклеточные организмы, и взаимосвязей между множеством протекающих в них химических процессов поистине поразительна. С точки зрения термодинамики это означает, что живые организмы характеризуются очень низкой энтропией по сравнению с сырьевыми веществами, из которых они образованы. Высокая упорядоченность, присущая живым системам, достигается ценой затраты энергии.

Напомним, что, согласно изложенному в разд. 18.5, изменение свободной энергии ΔG какого-либо процесса связано с изменениями энтальпии и энтропии, сопровождающими этот процесс, соотношением

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S$$

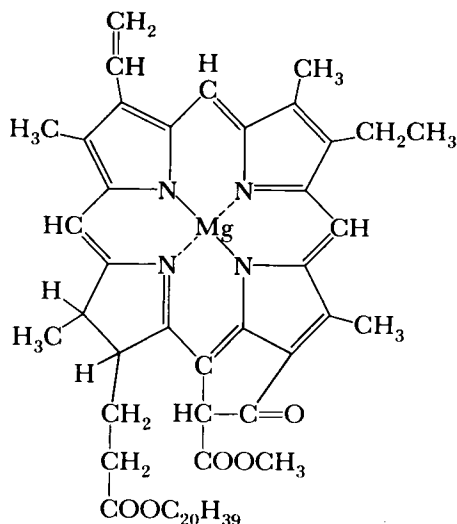


Рис. 25.1. Структура молекулы хлорофилла-а. Молекулы всех хлорофиллов имеют много общего и отличаются только своими боковыми цепями.

Если изменение энтропии в процессе возникновения живого организма отрицательно (другими словами, если в результате возникает более упорядоченное состояние), то энтропийный вклад в ΔG положителен. Это означает, что такой процесс становится менее самопроизвольным. Следовательно, при возникновении, существовании и воспроизведении живых организмов происходят такие изменения и энтальпии, и энтропии, что весь процесс в целом оказывается несамопроизвольным. Чтобы заставить протекать все процессы, характеризующиеся положительными значениями ΔG , живые системы должны быть «подключены» к какому-то внешнему источнику энергии, которая может быть преобразована в форму, способную стать движущей силой биохимических процессов. Первичным источником этой необходимой энергии является Солнце.

Важнейшим способом превращения солнечной энергии в формы, доступные для использования живыми организмами, является **фотосинтез**. В ходе фотосинтеза в листьях растений диоксид углерода (углекислота) и вода превращаются в углевод глюкозу, одну из разновидностей сахаров (см. разд. 25.4); этот процесс сопровождается выделением кислорода:



Обратите внимание на то, что для образования одного моля сахара $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ должно быть поглощено и использовано 48 молей фотонов. Необходимая для этого энергия излучения поступает из видимой части солнечного спектра (см. рис. 5.3 ч. 1). Фотоны поглощаются фотосинтетическими пигментами в листьях растений. К важнейшим из этих пигментов относятся хлорофиллы; структура наиболее распространенного хлорофилла, так называемого «хлорофилла-а», показана на рис. 25.1. Хлорофилл представляет собой координационное соединение. Он содержит ион Mg^{2+} , связанный с четырьмя атомами азота, которые расположены вокруг него по вершинам квадрата в одной плоскости с металлом. Атомы азота входят в состав порфиринового цикла (см. разд. 23.2). Следует обратить внимание на то, что в окружающем ион металла цикле имеется ряд двойных связей, чередующихся с простыми связями. Благодаря такой системе чередующихся, или сопряженных, двойных связей хлорофилл способен сильно поглощать видимый свет. На рис. 25.2 показано соотношение между спектром поглощения хлорофилла и спектральным распределением солнечной энергии у поверхности Земли. Зеленый цвет хлорофилла обусловлен тем, что он поглощает красный свет (максимум поглощения при 655 нм) и синий свет (максимум поглоще-

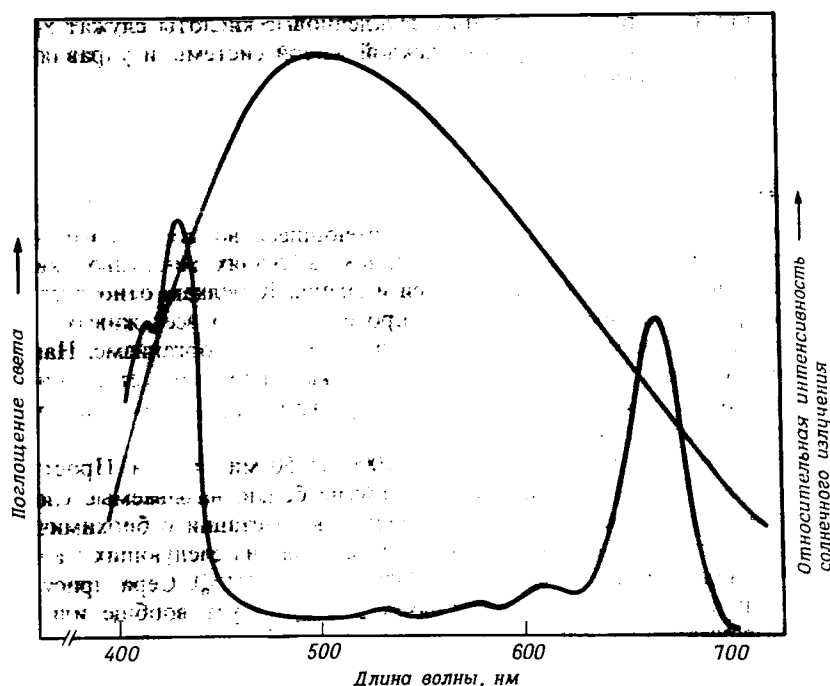


Рис. 25.2. Спектр поглощения хлорофилла (черная кривая) в сравнении со спектром солнечного излучения у поверхности Земли (цветная кривая).

ния при 430 нм), а отражает зеленый свет. Поглощенная хлорофиллом солнечная энергия в результате сложной последовательности реакций превращается в химическую энергию. Запасенная таким образом энергия расходуется затем на смещение реакции (25.1) вправо в направлении, в котором она чрезвычайно эндотермична. Таким образом, фотосинтез растений—это природный механизм преобразования солнечной энергии, от которого зависит поддержание жизни всех биологических систем в земных условиях. Пшеничное поле в летний сезон превращает несколько процентов падающего на него солнечного излучения в растительное вещество. Подсчитано, что если бы в Соединенных Штатах приблизительно на 6% возделываемых земель были созданы оптимальные условия для роста растений, они смогли бы получить столько энергии, чтобы удовлетворить все энергетические потребности современного общества.

Обратимся теперь к веществам, из которых построены живые организмы. По-видимому, почти нет такого элемента, который в той или иной концентрации не играл бы определенную роль в тех или иных живых организмах. Однако по распространенности в живых организмах важнейшими являются такие элементы, как углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера. Многие другие элементы, в том числе разнообразные металлы, содержатся в живых организмах в меньших количествах (см. рис. 23.5.)

Многие вещества входят в живые организмы в форме **макромолекул**, полимеров с высокой молекулярной массой. **Биополимеры** можно подразделить на три большие класса: белки, углеводы и нуклеиновые кислоты. В пище животных белки, углеводы и молекулы из класса соединений, называемого жирами, служат важнейшими источниками энергии. Кроме того, полимерные углеводы выполняют функции важнейших строительных материалов, придающих форму растительным организмам, а

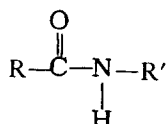
белки играют аналогичную роль у животных. Нуклеиновые кислоты служат хранилищами информации, определяющими форму каждой живой системы и управляющим ее воспроизведением и развитием.

25.2. Белки

Белки — это макромолекулярные соединения, имеющиеся во всех живых клетках. Они служат важнейшим строительным материалом в тканях животных, являются главной составной частью кожи, хрящей, ногтей и мышц. К белкам относятся и ферменты — катализаторы биохимических реакций, протекающих во всех живых организмах. Белки осуществляют перенос жизненно важных веществ в организме. Например, гемоглобин, который переносит O_2 от легких к клеткам, представляет собой белок. Антитела, выполняющие в организме защитную функцию (защищают от вредных веществ), тоже состоят из белков.

Молекулярная масса белков колеблется от 10 000 до 50 миллионов. Простые белки (протейны) состоят только из аминокислот; другие белки, называемые **сложными белками**, (протеидами), построены из простых белков в сочетании с биохимическими структурами других типов. Белки преимущественно состоят из следующих элементов: углерода (50–55%), водорода (7%), кислорода (23%) и азота (16%). Сера присутствует в большинстве белков в количестве 1–2%, фосфор отсутствует вообще или содержится в очень незначительных количествах.

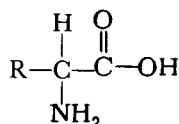
Простые белки представляют собой линейные полимеры аминокислот. Характерной связью между мономерами в белках является амидная связь, о которой уже говорилось в разд. 24.5:



Связь $-\text{CONH}-$ между аминокислотами называется **пептидной связью**. Белки иногда называют **полипептидами**. Однако обычно термин полипептид относится к полимеру аминокислот с молекулярной массой не менее 10 000. Чтобы понять, какую роль играет пептидная связь при образовании полимера, нам следует ознакомиться со структурами аминокислот, из которых состоят белки.

АМИНОКИСЛОТЫ

Самые разнообразные белки построены в основном всего из двадцати аминокислот. Все они являются α -аминокислотами, т.е. аминогруппа в них присоединена к атому углерода, непосредственно следующему за карбоксильной функциональной группой. Аминокислоты описываются формулой общего вида



Различия между аминокислотами связаны с природой группы R. На рис. 25.3 показаны структурные формулы 20 аминокислот, обнаруженных в большинстве белков. Хотя некоторые аминокислоты распространены больше других, в крупных белках обычно встречается подавляющая часть всех этих аминокислот.

Приведенная выше общая структурная формула аминокислот показывает, что

α -углеродный атом, к которому присоединены аминогруппа и карбоксильная группа, связан с четырьмя различными группами*. Молекула, в которой имеется атом углерода с присоединенными к нему четырьмя различными группами, **хиральна**. Как было указано в разд. 23.4, свойством хиральности обладает молекула, несовместимая со своим зеркальным отражением. Рассмотрим какую-нибудь конкретную аминокислоту, например аланин, и допустим, что имеются две молекулы, являющиеся зеркальными отражениями друг друга, как показано на рис. 25.4. На этом рисунке кроме того изображены зеркальные отражения двух обычных объектов – пары рук. Левая и правая рука человека подобны друг другу, но несовместимы, т.е. нельзя надеть на левую руку перчатку с правой руки. Точно так же одна из форм молекулы аланина не может быть совмещена с другой ее формой – зеркальным отражением первой.

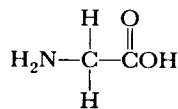
Две молекулы хирального вещества, являющиеся зеркальными отражениями друг друга, называются **энантиомерами**. Поскольку два энантиомера не являются точной копией друг друга, их называют изомерами. Описанный тип изомерии называется **конфигурационной**, или **оптической**, **изомерией**. Для того чтобы различить образующие пару энантиомеры, один из них обозначают символом R (от латинского *rectus* – правый), а другой символом S (от латинского *sinister* – левый) или соответственно D (от латинского *dexter* – правый) и L (от латинского *laevus* – левый). Энантиомеры любого хирального вещества обладают одинаковыми физическими свойствами, например растворимостью, температурой плавления и т.п. Их химическое поведение по отношению к обычным химическим реагентам также неразлично. Однако они различаются своей реакционной способностью по отношению к другим хиральным молекулам. Поразительно, что все природные аминокислоты обладают S-, или L-, конфигурацией у углеродного центра (исключение составляет глицин, не относящийся к хиральным соединениям). Только аминокислоты с такой конфигурацией у хирального углеродного центра биологически эффективны в образовании полипептидов и белков в большинстве организмов; пептидные связи образуются в клетках при таких специфических условиях, которые неодинаковы для энантиомерных молекул.

Хиральные соединения отличаются друг от друга по своему действию на плоскополяризованный свет. С примером такого явления мы столкнулись в разд. 23.4, где рассматривалась изомерия координационных соединений. Допустим, что пучок поляризованного света проходит через раствор, содержащий хиральное вещество, например аланин (схема установки изображена на рис. 23.14). Раствор одного энантиомера вызывает вращение плоскости поляризации в одном направлении, а раствор другого энантиомера – в противоположном направлении. В каждом случае угол вращения пропорционален концентрации раствора и длине кюветы с раствором. Раствор, содержащий равные концентрации двух энантиомеров, называется **рацемической смесью** и не вызывает вращения плоскости поляризации света. Энантиомеры хирального вещества часто называют **оптическими изомерами**, так как они оказывают действие на поляризованный свет.

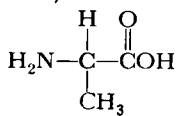
Относительные количества различных аминокислот в белке зависят от его происхождения и функции. Аминокислоты с углеводородными боковыми цепями преобладают в таких нерастворимых нитевидных белках, как шелк, шерсть и коллаген (белок, выполняющий функцию строительного материала в тканях). Аминокислоты с полярными боковыми цепями более распространены в водорастворимых белках. Полярные группы часто играют важную роль, определяя общую структуру белковой молекулы, о которой мы поговорим позже. Аминокислоты с кислотными или основными боковыми группами также повышают растворимость белков в воде. Кроме того, функцио-

* Единственное исключение составляет глицин, для которого R = H. В этой аминокислоте к α -углеродному атому присоединены два атома H.

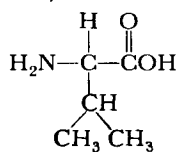
Аминокислоты с углеводородными боковыми цепями



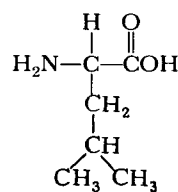
глицин (гли)



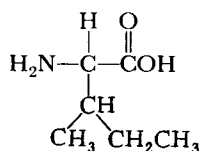
аланин (ала)



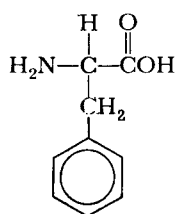
валин (вал)



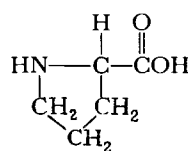
лейцин (лей)



изолейцин (илей)

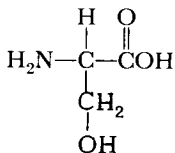


фенилаланин (фен)

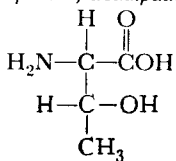


пролин (про)

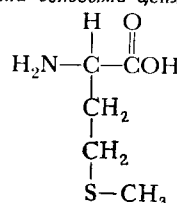
Аминокислоты с полярными, нейтральными боковыми цепями



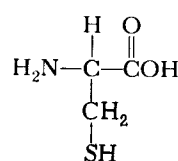
серин (сер)



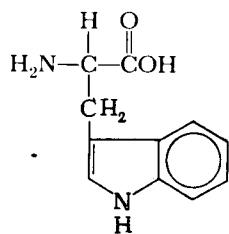
треонин (тре)



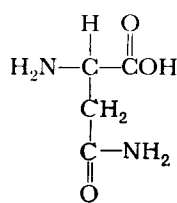
метионин (мет)



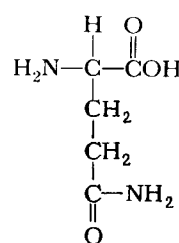
цистеин (цис)



триптофан (три)



аспарагин (асн)



глутамин (глен)

Рис. 25.3. Сокращенные структурные формулы аминокислот с трехбуквенными обозначениями каждой кислоты.

Аминокислоты с кислотными или основными функциональными группами в боковых цепях

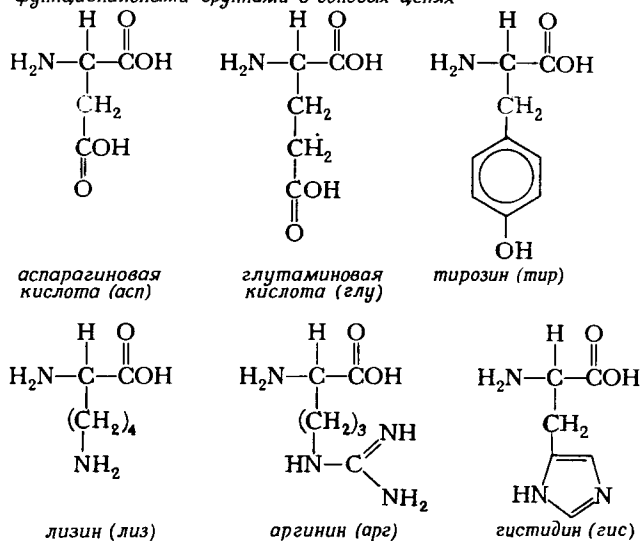


Рис. 25.3. (Продолжение.)

нальные группы в боковых цепях аминокислот могут придавать им кислотные либо основные свойства, играющие важную роль в реакциях, катализируемых кислотами или основаниями.

СТРУКТУРА БЕЛКОВ

Мы уже указывали, что для белков характерна амидная, или пептидная, связь. Эта связь образуется в результате конденсации (см. разд. 24.4 и 24.5) двух аминокислотных молекул. В качестве примера укажем, что аланин и глицин образуют

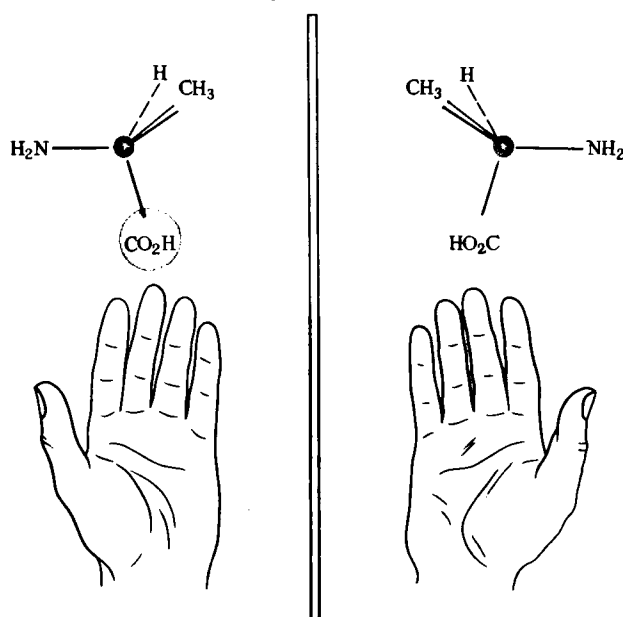
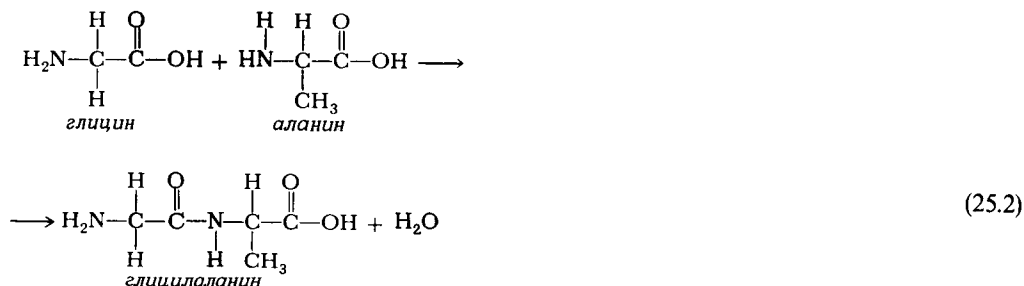


Рис. 25.4. Схематическое изображение хиральности. Изображенная на рисунке пара рук является взаимнонесовместимым зеркальным отражением друг друга. Точно так же нельзя совместить две молекулы аланина, являющиеся зеркальными отражениями друг друга.

дипептид глицилаланин:

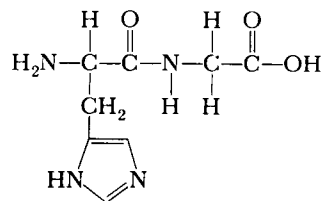


Отметим, что первая часть названия дипептида образуется из названия аминокислоты, связанной по своей карбоксильной группе, и суффикса *-ил*, а вторая его часть – из названия аминокислоты, связанной по своей аминогруппе.

УПРАЖНЕНИЕ 25.1

Напишите структурную формулу гистидилглицина.

Решение. Название этого дипептида указывает, что пептидная связь в нем образована аминогруппой глицина и карбоксильной функциональной группой гистидина. Это позволяет записать структуру гистидилглицина:



Поскольку белки содержат до 20 различных аминокислот, а отдельная белковая цепочка может состоять из сотни аминокислот, число возможных комбинаций аминокислот невообразимо велико. В природе встречается лишь часть из этих комбинаций, но все равно число различных белков оказывается очень большим.

Расположение, или последовательность, аминокислот вдоль белковой цепи определяет **первичную структуру** белка. Первичная структура ответственна за неповторимую индивидуальность белка. Замена хотя бы одной аминокислоты может привести к изменению биохимических свойств белка. Например, серповидноклеточная анемия представляет собой генетическое (наследственное) заболевание, вызываемое единственной «ошибкой» в построении белковой цепи гемоглобина. Эта белковая цепь содержит 146 аминокислот. Первые семь аминокислот в нормальной цепи – валин, гистидин, лейцин, треонин, пролин, глутаминовая кислота и снова глутаминовая кислота. У человека, страдающего серповидноклеточной анемией, шестая аминокислота в этой цепи – валин, а не глутаминовая кислота. Замещение всего одной аминокислоты с кислотной функциональной группой в боковой цепи на аминокислоту с углеводородной боковой цепью настолько изменяет растворимость гемоглобина, что в конечном итоге приводит к нарушению нормального кровообращения (см. также разд. 12.8, ч. 1).

В живых организмах белки существуют не просто в виде длинных, гибких цепей более или менее хаотической формы. Белковые цепи закручиваются или распрямляются определенным образом, принимая специфические формы, необходимые для функционирования того или иного белка. Эта особенность структуры белков называется их **вторичной структурой**. Одной из важнейших и наиболее распространенных вторичных структур является **α -спираль**, впервые установленная Лайнусом Полингом и Р.Б. Кори. Схематическое изображение спиральной структуры белка дано на

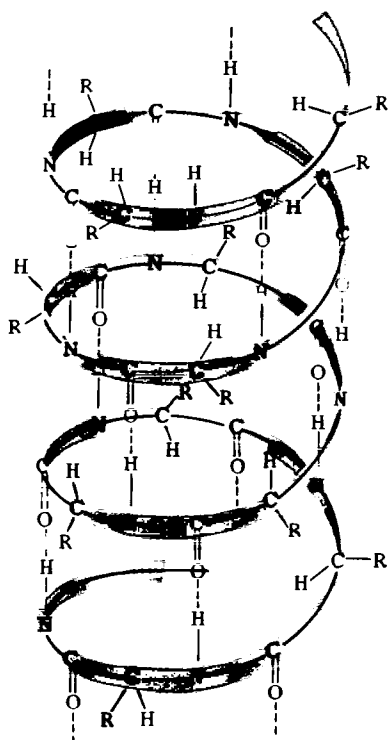


Рис. 25.5. α -Спиральная структура белка. Символ R обозначает любую боковую цепь из числа указанных на рис. 25.3.

рис. 25.5. Представьте себе длинную белковую цепь, закрученную в винтовую спираль. Белковая спираль сохраняет свою форму благодаря образованию водородных связей между N—H-группой и атомом кислорода карбонильной функциональной группы, расположенной как раз над связью N—H или под ней. Шаг спирали и диаметр «винта» должны быть такими, чтобы 1) не происходило напряжения структуры из-за искажения обычных валентных углов и 2) функциональные группы N—H и C=O в соседних витках спирали находились друг под другом в положениях, удобных для возникновения водородной связи. Структуры, удовлетворяющие этим условиям, могут возникать лишь при вполне определенном, а не произвольном расположении аминокислот вдоль белковой цепи. В цепях больших белковых молекул участки со структурой α -спирали могут перемежаться с участками, имеющими структуру беспорядочного клубка. Общая форма белка, определяемая всеми изгибами, перекручиваниями и прямыми участками α -спиральной структуры, называется **третичной структурой**. Вы можете предположить, что длинная сложная молекула белка способна принимать почти любую форму при заданной совокупности условий, однако на самом деле это не так. Свертываясь определенным образом, белковая цепь переходит в состояние с меньшей энергией (становится более устойчивой), чем в других конфигурациях. Например, белок, растворенный в водном растворе, свертывается таким образом, чтобы его неполярные углеводородные части были обращены внутрь молекулы, а более полярные кислотные и основные боковые цепи были направлены в раствор.

При нагревании белков выше температур, присущих живым организмам, либо при их помещении в необычные кислотные или основные условия белки постепенно утрачивают характерную для них третичную или вторичную структуру. В этом случае белок теряет свою биологическую активность, и говорят, что он **денатурируется**. Если денатурация протекает при очень мягких условиях, она часто бывает обратимой, т.е. при возврате к нормальным условиям биологическая активность белка

восстанавливается. Однако денатурация может быть и необратимой, если в белке произойдут химические изменения, приводящие к необратимому изменению его свойств. В качестве примера укажем, что протеины яичного белка необратимо денатурируются при достаточно продолжительной варке яйца.

Закончив это краткое ознакомление с белками, перейдем теперь к рассмотрению свойств очень важной группы белков – ферментов.

25.3. Ферменты

Для человеческого организма характерна чрезвычайно сложная система взаимосвязанных химических реакций. Все эти реакции должны протекать со строго контролируруемыми скоростями, так чтобы концентрации нескольких тысяч индивидуальных химических компонентов поддерживались на необходимых уровнях и система могла надлежащим образом откликаться на изменения внешних условий. Любую из многих тысяч химических реакций, протекающих в биохимической системе, можно описать обычным химическим уравнением. Более того, многие из них можно воспроизвести в обычных лабораторных условиях. Необычным в биохимических реакциях является то, что многие из них протекают с большой скоростью при невысоких температурах. В гл. 13 мы уже приводили пример очень быстрого окисления сахара в человеческом организме при 37°C с образованием диоксида углерода (углекислоты) и воды. В лабораторных условиях сахар не реагирует с кислородом при комнатной температуре со сколько-нибудь измеримой скоростью. Для инициирования этой реакции приходится предварительно нагревать систему до довольно высокой температуры, например в пламени горелки, прежде чем сахар загорится.

Окисление сахара в организме происходит в результате сложной реакции, состоящей более чем из двух дюжины биохимически катализируемых стадий. Катализатор каждой такой стадии называется **ферментом**. Ферменты образуются в живых клетках и по своей природе являются белками. Молекулярная масса ферментов колеблется от сравнительно небольших значений порядка 10 000 до величин порядка 1 миллиона. Фермент может состоять всего из одной белковой цепи или из нескольких цепей, прочно связанных между собой.

Катализируемая ферментом (ферментативная) реакция протекает на особом участке его белковой цепи; такой участок называется **активным центром фермента**. Вещества, вступающие в реакцию на этом участке, называются **субстратами**. Кроме субстрата в ферментативной реакции могут участвовать и другие необходимые вещества, называемые **кофакторами**, или **коферментами**. Например, для действия фермента иногда необходимо присутствие иона Mg^{2+} или другого металла или участия какой-либо небольшой органической молекулы.

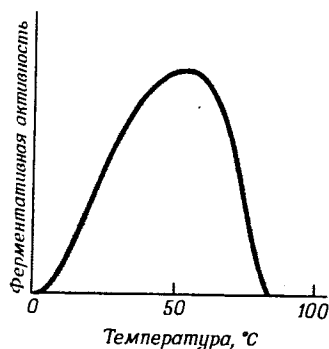


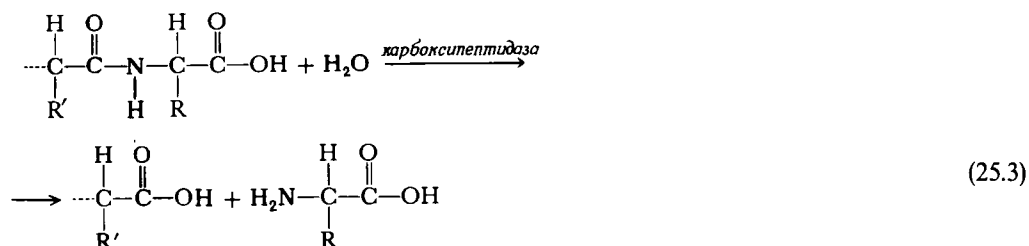
Рис. 25.6. Зависимость активности фермента от температуры. По достижении температуры, при которой активность фермента становится равной нулю, белок денатурируется.

Во многих ферментативных реакциях роль кофермента выполняет какой-либо витамин. Фермент без необходимого для него кофермента называют **апоферментом**, а сочетание апофермента и кофермента – **голоферментом**:



Ферменты обладают свойствами, необычными для других катализаторов. Прежде всего, они характеризуются весьма специфической чувствительностью к температуре. Экспериментальные исследования показали, что любой конкретный фермент проявляет максимальную активность при температурах, близких к нормальной температуре организма, в котором находится данный фермент. На рис. 25.6 показан типичный график зависимости активности фермента от температуры. Нередко случается наблюдать, что при повышении температуры выше обычной температуры действия фермента его активность временно возрастает, но затем снижается. Вторичная и третичная структуры белковой молекулы фермента, от которых зависит активность активного центра, поддерживаются множеством слабых сил, удерживающих белковую цепь в определенной конфигурации. Нагревание приводит к разрушению прежней структуры белковой цепи; фермент денатурируется и полностью теряет свою активность.

Вторая особенность ферментов заключается в том, что часто они резко изменяют свою активность в зависимости от кислотности или основности раствора. Это свидетельствует о том, что в каталитическом процессе важную роль играют кислотно-основные реакции. Третья особенность ферментов заключается в их высокой специфичности, т.е. в способности катализировать определенную реакцию, не оказывая воздействия на другие реакции, или даже катализировать конкретную реакцию только относительно одного соединения. Степень специфичности ферментов может изменяться в широких пределах. Например, ферменты, называемые карбоксипептидазами*, обладают довольно общим действием. Они катализируют гидролиз полипептидов с образованием аминокислот:



В этом уравнении указана только концевая часть пептидной цепи. Карбоксипептидаза атакует только амидную группу на конце цепи. Однако ее активность не зависит от природы боковых цепей R и R'. Карбоксипептидазы катализируют гидролиз пептидов, но не обладают никакой активностью в гидролизе жиров; последнюю реакцию катализирует совершенно другая группа ферментов. Присущая ферментам высокая степень специфичности необходима для того, чтобы все реакции, протекающие в сложных организмах, были в определенной мере независимы друг от друга.

Наконец, многие ферменты отличаются от обычных небioхимических катализаторов еще тем, что они несравненно более эффективны. Число индивидуальных актов катализируемых реакций, происходящих за одну секунду на отдельном ак-

* Названия большинства ферментов имеют суффикс *-аза*, а корнем названия служит название субстрата, на который воздействует фермент, или название катализируемой ферментом реакции. Так, пептидазы – это ферменты, воздействующие на пептиды; липаза – фермент, воздействующий на липиды, трансметилаза – фермент, катализирующий перенос метильной группы.

тивном центре, называемое **числом оборотов**, обычно составляет от 10^3 до 10^7 с^{-1} . Такое высокое число оборотов характерно для реакций с очень низкими энергиями активации.

УПРАЖНЕНИЕ 25.2

Разбавленные растворы перекиси водорода (порядка 3%) устойчивы в течение длительного времени, особенно при добавлении небольшого количества стабилизатора. Однако при обработке таким раствором открытой раны или пореза перекись водорода очень быстро разлагается с выделением кислорода и образованием воды:

$$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{водн.}) \rightarrow \text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$$

Как можно объяснить такое поведение перекиси водорода?

Решение. Высокая скорость реакции при контакте перекиси водорода с открытой раной наводит на мысль, что разложение перекиси водорода катализируется какими-то химическими частицами, имеющимися в ране. Этим веществом является фермент пероксидаза. Наличие в клетках организма пероксидазы предотвращает накопление в них перекиси водорода, которая может препятствовать протеканию в клетках многих других реакций. Пероксидаза — эффективный фермент с очень высоким числом оборотов.

Биохимики долгое время пытались выяснить, с чем связана такая фантастическая эффективность и селективность ферментов. За последние 20 лет благодаря развитию новых экспериментальных методов изучения структуры молекул и слежения за скоростью протекания очень быстрых реакций удалось намного глубже понять механизмы действия ферментов.

Поскольку для ферментов наблюдается большое число оборотов, можно предположить, что молекулы субстратов не очень прочно связаны с ферментом; в противном случае они блокировали бы активный центр. Это привело бы к замедлению реакции, так как активный центр не мог бы достаточно быстро очиститься. Большинство исследованных ферментативных систем ведут себя так, как при наличии равновесия между субстратом (S) и активным центром (E); такое равновесие можно представить уравнением



Символом ES обозначена частица, в которой субстрат каким-то образом связан с ферментом. Затем такой **комплекс фермент—субстрат** реагирует с образованием продукта (P) и свободного активного центра E:



В этой схеме предполагается, что скорость перемещения молекул субстрата к активному центру и от него гораздо больше скорости их реакции с образованием продуктов P. Это означает, что между ферментом и субстратом быстро устанавливается равновесие, описываемое уравнением (25.4). Предполагается также, что при равновесии большая часть активных центров фермента не занята субстратом, когда субстрат S присутствует в системе в нормальных концентрациях. Допустим теперь, что мы изучаем и строим график (см. рис. 25.7) скорости ферментативной реакции в зависимости от повышающейся концентрации субстрата S. При низких концентрациях S большая часть активных центров фермента не используется. При повышении концентрации субстрата S равновесие, описываемое уравнением (25.4), смещается вправо, что приводит к увеличению числа фермент-субстратных комплексов. Это в свою очередь повышает общую скорость реакции, поскольку она зависит от кон-

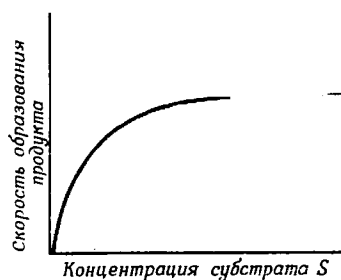


Рис. 25.7. Зависимость скорости образования продукта от концентрации субстрата для типичной ферментативной реакции. Скорость образования продукта пропорциональна концентрации субстрата в области низких концентраций. При высоких концентрациях субстрата все активные центры фермента оказываются связанными в комплексы; дальнейшее добавление субстрата не оказывает влияния на скорость реакции.

центрации комплексов ES, обозначаемой как [ES]:

$$\text{Скорость} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = k_2[ES] \quad (25.6)$$

Однако при дальнейшем повышении концентрации S значительная часть активных центров оказывается занятой. Еще большее повышение [S] в этих условиях не способно привести к такому же повышению [ES], и скорость реакции возрастает не столь быстро. В конце концов, при еще более высоких концентрациях S, все активные центры оказываются занятыми. Дальнейшее повышение [S] не приводит к ускорению реакции, поскольку все активные центры уже использованы.

Многие ферментативные системы ведут себя так, как показано на рис. 25.7. Это убедительно свидетельствует о том, что механизм действия ферментов включает образование комплекса фермент—субстрат.

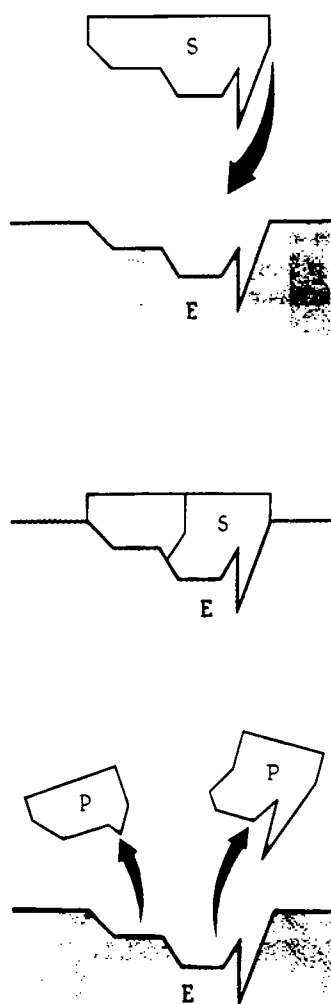


Рис. 25.8. Модель «ключа и замка», объясняющая образование комплекса фермент—субстрат.

МОДЕЛЬ «КЛЮЧА И ЗАМКА»

Одной из самых ранних моделей взаимодействия фермента с субстратом была модель «ключа и замка», иллюстрируемая рис. 25.8. На этом рисунке показано, что форма субстрата точно соответствует определенному участку структуры белка (активному центру), специально приспособленному для взаимодействия с данным субстратом. Когда субстрат связывается с ферментом, происходит катализируемая реакция, после чего продукты реакции отделяются от фермента. Очевидно, такая модель действия фермента имеет много общего с моделями действия гетерогенных катализаторов, обсуждавшимися в разд. 13.7. Различие заключается только в том, что действие фермента более специфично.

Модель «ключа и замка», объясняющая действие ферментов, прошла длительное испытание при исследовании многих аспектов ферментативного катализа, но ее нельзя считать окончательной. Когда молекулы субстрата притягиваются к активному центру, они каким-то образом активируются и становятся способными к чрезвычайно быстрой реакции. Активация осуществляется в результате оттягивания или, наоборот, усиления элект-

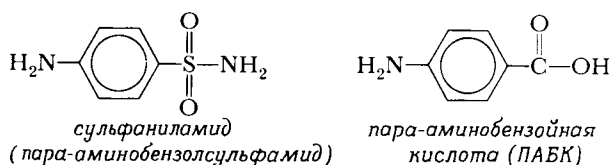
ронной плотности какой-либо конкретной связи под действием фермента. Кроме того, в процессе «притирки» к активному центру молекула субстрата под влиянием тех частей белковой цепи фермента, которые находятся вблизи активного центра, может деформироваться и вследствие этого стать более реакционной способной. При участии коферментов в ферментативном катализе фермент может ускорять реакцию, связывая одновременно кофермент и субстрат с одним активным центром или соседними центрами, что позволяет удерживать реагенты в непосредственной близости друг к другу. В ферментах, как и во всех белках, вдоль белковой цепи расположено много кислотных и основных центров, которые могут вовлекаться в кислотно-основные реакции с субстратом. Очевидно, взаимодействия типа фермент—кофермент—субстрат являются очень сложными и часто с трудом поддаются разгадке.

Один из наиболее интересных выводов, к которым приводит модель «ключа и замка», объясняющая механизм ферментативного действия, заключается в том, что определенные молекулы способны ингибировать фермент. Допустим, что некоторая молекула способна «притереться» к активному центру фермента, но по какой-либо причине не обладает реакционной способностью. Если такие молекулы присутствуют в растворе наряду с субстратом, они конкурируют с ним за связывание с активными центрами. Это препятствует образованию необходимых фермент-субстратных комплексов и понижает скорость образования продукта. Металлы с высокой токсичностью, например свинец и ртуть, по-видимому, действуют как ингибиторы ферментов. Ионы тяжелых металлов особенно прочно связываются с серосодержащими группами белковых боковых цепей. В результате образования прочных комплексов с этими центрами белков они препятствуют нормальным реакциям ферментов.

УПРАЖНЕНИЕ 25.3

Многие бактерии используют *пара*-аминобензойную кислоту (ПАБК) в жизненно важной для них биохимической реакции, катализируемой ферментами. Сульфамидные препараты, например сульфаниламид (*пара*-аминобензолсульфамид), убивают бактерии. Объясните это, исходя из представления об образовании комплекса фермент—субстрат.

Решение. Структурные формулы показывают, что ПАБК и сульфаниламид имеют сходные форму и расположение полярных функциональных групп. Сульфамидные препараты действуют как ингибиторы, связываясь с активным центром фермента и блокируя действие ПАБК. Лишенные этого активного ингредиента процессы обмена веществ у бактерий прекращаются, и они погибают.



25.4. Углеводы

Углеводы—очень важный класс природных соединений как растительного, так и животного происхождения. Углеводы (гидраты углерода) обязаны своим названием эмпирическим формулам большинства соединений этого класса, которые могут быть записаны в виде $C_x(H_2O)_y$. Например, глюкоза, наиболее распространенный угле-

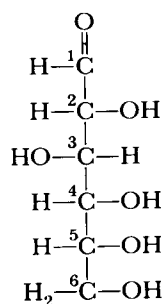
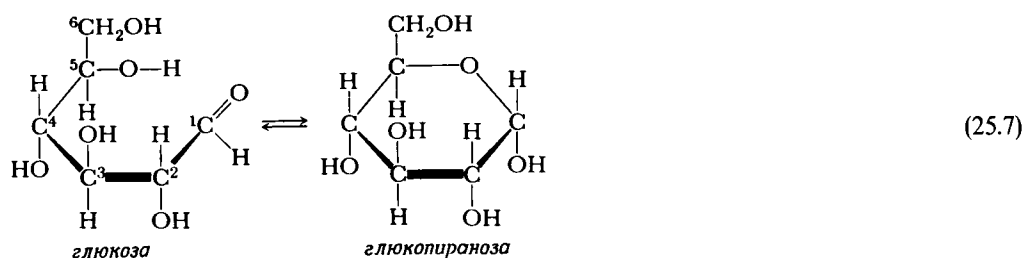


Рис. 25.9. Структура молекулы глюкозы.

вод, имеет молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, или $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$. Но на самом деле углеводы не являются гидратами углерода; правильнее считать их полиоксиальдегидами и полиоксикетонами. Структурную формулу глюкозы можно представить так, как это показано на рис. 25.9.

Отметим, что из шести атомов углерода молекулы глюкозы четыре атома, с номерами 2, 3, 4 и 5, хиральны, поэтому глюкоза имеет много конфигурационных изомеров. Несколько природных сахаров отличаются от глюкозы только конфигурацией у одного из четырех хиральных атомов углерода. Эти сахара имеют различные биологические свойства, что еще раз свидетельствует о чрезвычайной специфичности биологических систем. Многие сахара — оптически активные вещества, так как их растворы вызывают вращение плоскости поляризации линейнополяризованного света, как это показано на рис. 23.14.

В растворе альдегидная функциональная группа на одном конце молекулы глюкозы реагирует с гидроксильной группой на другом ее конце с образованием циклической структуры, называемой **полуацеталью**:

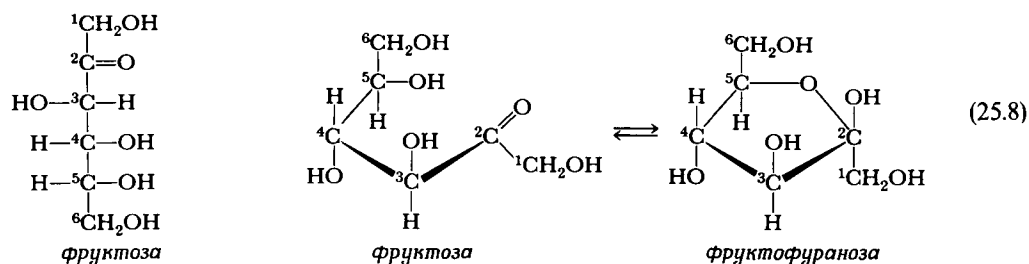


Отметим, что при образовании циклической структуры в реакции (25.7) группа OH, связанная с углеродным атомом 1, может оказаться расположенной по ту же сторону от кольца, что и группа OH, связанная с углеродным атомом 2 (α -форма), или по противоположную сторону от кольца (β -форма). Это, казалось бы незначительное, отличие, как мы вскоре убедимся, приводит к таким совершенно различным веществам, как крахмал и целлюлоза.

Шестиленные циклические полуацетали называются **пиранозами**. Название глюкوپираноза указывает, что глюкоза образует шестиленный цикл. Сахара могут также образовывать пятиленные циклы; в таком случае они называются **фуранозами**.

Некоторые сахара принадлежат скорее к кетонам, чем к альдегидам. К таким сахарам относится **фруктоза**, показанная ниже в своей нециклической (линейной) форме, а также в форме пятиленного цикла; последний сахар называется фрукто-

фуранозой:

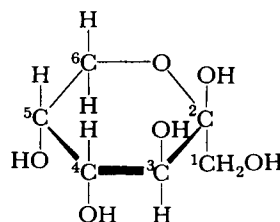


Глюкоза и фруктоза – примеры простых сахаров, иначе **моносахаридов**. При связывании двух или нескольких таких молекул образуются **полисахариды**.

УПРАЖНЕНИЕ 25.4

Нарисуйте структурную формулу фруктопиранозы.

Решение. Название вещества, для которого требуется нарисовать структурную формулу, говорит о том, что его молекула содержит шестичленный цикл. Поэтому, исходя из приведенной выше линейной формулы фруктозы, следует построить шестичленный цикл, замкнув его группой OH на последнем атоме углерода:



Отметим, что мы могли бы изобразить эту структуру и так, чтобы группа OH, связанная с атомом 2, оказалась на противоположной стороне цикла относительно группы OH углеродного атома 3. Следовательно, должны существовать две формы фруктопиранозы.

ДИСАХАРИДЫ

При связывании двух молекул моносахарида образуются **дисахариды**. Связывание моносахаридов происходит в результате конденсации, при которой от двух гидроксильных групп, принадлежащих двум молекулам моносахаридов, отщепляется одна молекула воды. Если у моносахаридов имеется несколько гидроксильных групп, дисахариды могут связываться несколькими различными способами. На рис. 25.10 изображены структуры трех распространенных дисахаридов: **сахарозы** (пищевой сахар), **мальтозы** (солодовый сахар) и **лактозы** (молочный сахар). Слово «сахар» связано в нашем представлении с понятием «сладкий». Все сахара обладают сладким вкусом, но отличаются по интенсивности вызываемого ими вкусового ощущения. Сахароза примерно в шесть раз слаще лактозы, приблизительно в три раза слаще мальтозы, несколько слаще глюкозы, но зато примерно вдвое менее сладкая, чем фруктоза. Дисахариды могут гидролизоваться, т.е. способны вступать в реакцию с водой, в присутствии какого-либо кислотного катализатора с образованием моносахаридов. Гидролиз сахарозы приводит к образованию смеси глюкозы и фруктозы, в форме называемой **инвертированным сахаром***, которая имеет более сладкий

* Термин «инвертированный сахар» связан с тем, что вращение плоскости поляризации света смесью глюкозы и фруктозы происходит в противоположном направлении, т.е. инвертировано, по сравнению с направлением вращения раствора сахарозы.

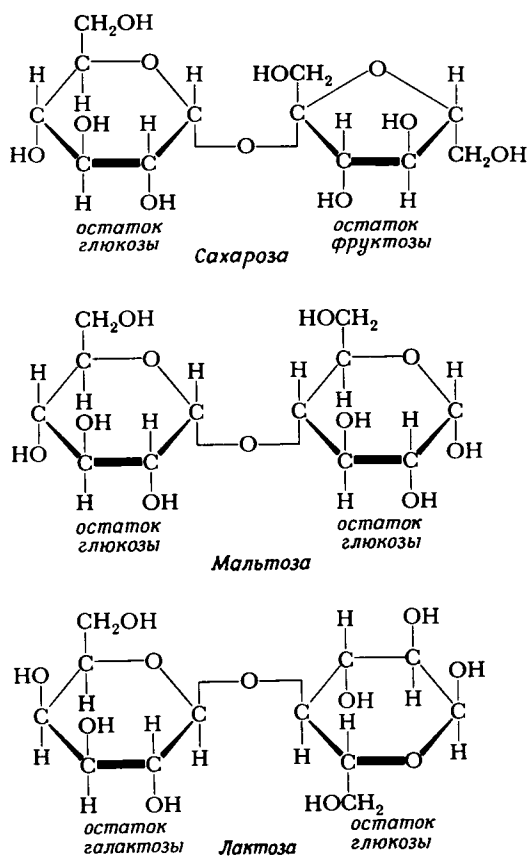


Рис. 25.10. Структура молекул трех дисахаридов.

вкус, чем исходная сахароза. Сладкий сироп в банках с консервированными фруктами и леденцы представляют собой главным образом инвертированный сахар, образующийся при гидролизе сахарозы.

ПОЛИСАХАРИДЫ

Полисахариды – это соединения, образованные несколькими молекулами моносахарида, которые связаны между собой так, как это показано для дисахаридов на рис. 25.10. К важнейшим полисахаридам относятся крахмал, гликоген и целлюлоза, которые состоят из повторяющихся остатков глюкозы.

Крахмал представляет собой не однородное вещество, а смесь содержащихся в растениях полисахаридов. Крахмалы служат основной формой пищи, запасаемой растениями в семенах и клубнях. Значительные количества крахмала содержатся в пшенице и кукурузе. Эти продукты служат главными источниками необходимой для человека энергии. Ферменты, имеющиеся в пищеварительном тракте организма человека, катализируют гидролиз крахмала в глюкозу.

Молекулы некоторых крахмалов линейны, другие крахмалы имеют разветвленную структуру. Но для всех крахмалов характерна цепная структура, изображенная на рис. 25.11. Очень важно обратить внимание на геометрическое расположение связанных между собой циклов; остатки глюкозы находятся в α -форме.

Гликоген – это крахмалоподобное вещество, синтезируемое в организме. Молеку-

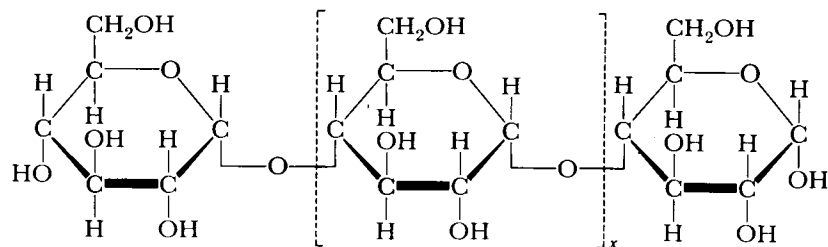


Рис. 25.11. Структура молекул крахмала.

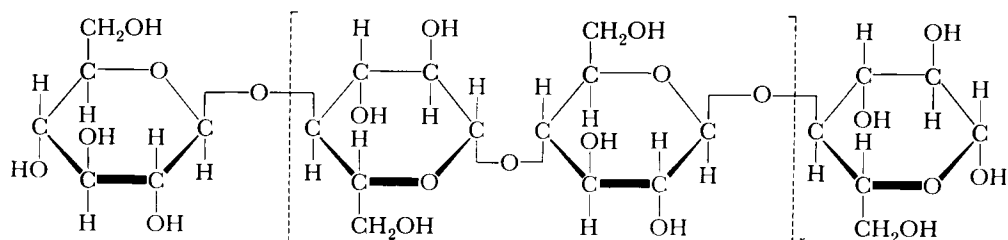


Рис. 25.12. Структура молекул целлюлозы.

лы гликогена могут иметь молекулярную массу от 5000 (приблизительно) до 5 миллионов и выше. Гликоген играет в организме роль энергетического резерва. Он накапливается в мышцах и печени. В мышцах он служит экстренным источником энергии, а в печени – формой накопления глюкозы и помогает поддерживать постоянную концентрацию глюкозы в крови.

Целлюлоза – главный строительный материал растений. Древесина приблизительно на 50% состоит из целлюлозы; хлопчатобумажные нити представляют собой почти чистую целлюлозу. Целлюлоза состоит из неразветвленных цепей, построенных из остатков глюкозы; ее молекулярная масса в среднем превышает 500 000. Структура целлюлозы показана на рис. 25.12. На первый взгляд она очень напоминает структуру крахмала. Однако между ними имеется важное различие, которое заключается в способе связывания остатков глюкозы. Отметим, что в целлюлозе глюкоза находится в своей β -форме. Ферменты, легко гидролизующие крахмалы, вовсе не гидролизуют глюкозу. Так, вы можете разжевать и проглотить фунт ($\sim 0,5$ кг) целлюлозы, не получив при этом вообще никаких калорий, хотя теплота сгорания целлюлозы в расчете на единицу массы почти не отличается от теплоты сгорания крахмала. В отличие от целлюлозы фунт ($\sim 0,5$ кг) крахмала обеспечивает значительный запас калорий. Дело в том, что крахмал гидролизуются в глюкозу, которая затем окисляется с выделением энергии. В отличие от крахмала целлюлоза не гидролизуются никакими ферментами, имеющимися в человеческом организме, и поэтому выводится из него неиспользованной. Многие бактерии содержат ферменты, называемые целлюлазами, которые гидролизуют целлюлозу. Эти бактерии присутствуют в пищеварительной системе жвачных животных, например лошадей, использующих целлюлозу в пищу.

25.5. Жиры и масла

Как растения, так и животные нуждаются в хранилищах энергии в различных химических формах, чтобы потом по мере необходимости расходовать эти энергетические запасы. Так, семена растений расходуют хранящийся в них запас энергии

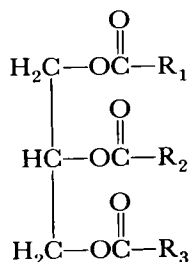


Рис. 25.13. Структура молекул триглицеридов. Группы R_1 , R_2 и R_3 представляют собой углеводородные цепи, содержащие от 3 до 21 атомов углерода. Эти цепи могут быть насыщенными или содержать одно или несколько олефиновых звеньев в *цис*-конфигурации.

на инициирование быстрого роста после прорастания. Когда при наступлении холодов оскудевают или исчезают многие источники пищи, животные впадают в спячку, во время которой им необходима накопленная ранее энергия. Одним из наиболее важных классов соединений, в форме которых организм хранит основные энергетические запасы, являются **жиры** и **масла**. Эти вещества представляют собой сложные эфиры высших (т.е. имеющих длинные углеводородные цепи) карбоновых кислот и 1,2,3-триоксипропана (глицерина) и называются иначе **триглицеридами**. Их общая структурная формула показана на рис. 25.13. Группы R_1 , R_2 и R_3 могут быть одинаковыми или различными. Отложения жира в организмах животных, а также растительные масла, содержащиеся в орехах и семенах, состоят из триглицеридов. Если при комнатной температуре они находятся в жидком состоянии, их принято называть маслами, а твердые соединения — жирами.

При гидролизе жиров или масел образуются глицерин и карбоновые кислоты, соответствующие радикалам R_1 , R_2 и R_3 . Эти кислоты обычно называют жирными кислотами или кислотами жирного ряда. Наиболее распространенные жирные кислоты содержат от 12 до 22 атомов углерода. Интересно, что почти во всех жирных кислотах имеется четное число атомов углерода, включая атом углерода карбоксильной группы. Некоторые из наиболее распространенных жирных кислот перечислены в табл. 25.1. Масла, получаемые главным образом из растений (кукуруза, подсолнечник, арахис, соя), состоят преимущественно из ненасыщенных жирных кислот. В отличие от них жиры животного происхождения (сливочное масло, говяжий и свиной жир) содержат преимущественно насыщенные жирные кислоты.

Некоторые жиры, извлекаемые из семян хлопчатника и кукурузы, или соевое масло используются как жидкие масла для приготовления пищи. Другие жиры растительного происхождения гидрируют, чтобы превратить двойные углерод-углеродные связи кислот в простые углерод-углеродные связи. В этом процессе жидкие жиры затвердевают. Из таких твердых жиров получают маргарин, арахисовое масло и тому подобные продукты. В качестве примера укажем, что трилинолеин, главный компонент хлопкового масла, при гидрировании превращается в тристеарин, являющийся при комнатной температуре твердым веществом:

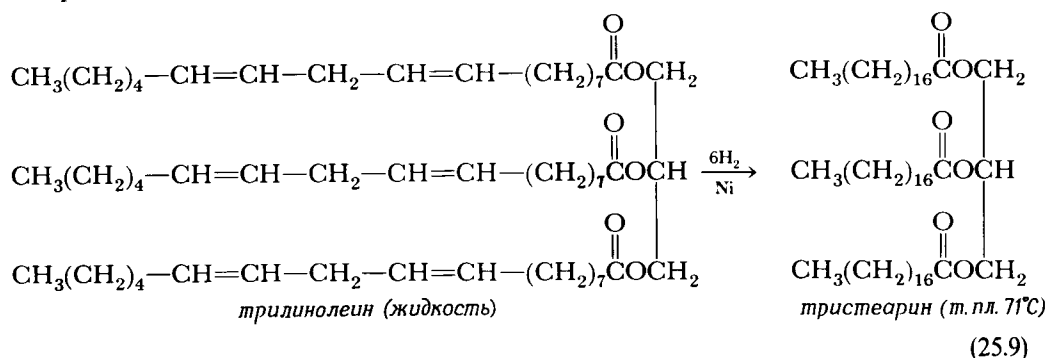
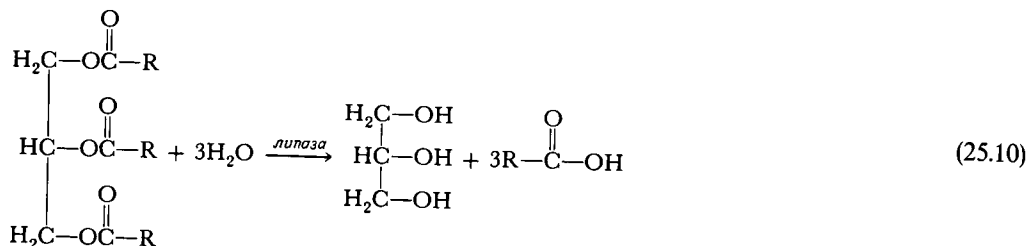


ТАБЛИЦА 25.1. Структуры, названия и источники получения некоторых жирных кислот

Формула или структура ^а	Название	Источник получения
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лауриновая кислота	Кокосовые орехи
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Миристиновая кислота	Сливочное масло
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеариновая кислота	Животные жиры
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Олеиновая кислота	Кукурузное масло
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Линолевая кислота	Растительное масло
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Линоленовая кислота	Льняное масло

^а Обратите внимание на то, что в ненасыщенных жирных кислотах реализуется *цис*-конфигурация относительно двойных связей.

Жиры и масла служат важным источником энергии в нашем пищевом рационе. В организме они гидролизуются на глицерин и карбоновые кислоты. Гидролиз жиров катализируется ферментами, называемыми **липазами**:



Эта реакция гидролиза протекает в водном растворе. Но так как жиры и масла практически нерастворимы в воде, она идет с большим трудом. Поэтому в желудке гидролиз жиров почти не происходит. Для того чтобы облегчить гидролиз жиров, желчный пузырь выделяет в тонкий кишечник соединения, называемые желчными солями. Желчные соли разбивают большие капли жиров на мелкие, превращая их в эмульсию (взвесь, состоящую из очень мелких капель), что значительно ускоряет гидролиз.

25.6. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты относятся к классу биополимеров, присутствующих почти во всех клетках. Они подразделяются на две группы – **дезоксирибонуклеиновые кислоты** (ДНК) и **рибонуклеиновые кислоты** (РНК). Молекулы ДНК очень велики; их молекулярная масса находится в пределах от 6 до 16 миллионов. Молекулы РНК намного меньше; их молекулярная масса варьирует в пределах от 20 000 до 40 000.

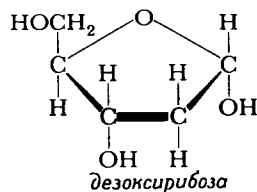
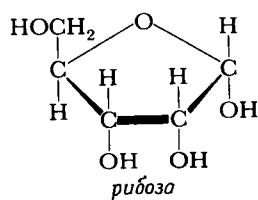
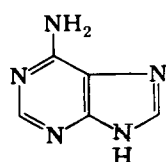


Рис. 25.14. Рибоза и дезоксирибоза — два сахара, входящие в состав молекул ДНК и РНК соответственно.

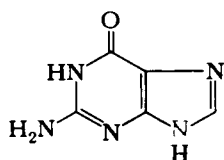
ДНК входит в состав клеточного ядра; РНК находится за пределами ядра в окружающей его жидкости, которая называется цитоплазмой.

ДНК и РНК представляют собой полимеры, основное повторяющееся мономерное звено которых называется **нуклеотидом**. Чтобы разобраться в структуре этих полимеров, следует сначала ознакомиться со структурой нуклеотидных звеньев. Нуклеотид состоит из трех остатков: 1) остатка молекулы фосфорной кислоты, 2) остатка сахара в фуранозной форме (пятичленный цикл) и 3) остатка азотсодержащего органического основания с циклической структурой, подобной циклической структуре ароматических молекул. Сахар, входящий в состав РНК, представляет собой рибозу, структура которой показана на рис. 25.14. В ДНК входит сахар дезоксирибоза, отличающийся от рибозы только тем, что один из его атомов углерода вместо группы —ОН связан просто с атомом водорода, как это видно из рис. 25.14. В молекуле ДНК нуклеотид содержит любое из четырех органических оснований, показанных на рис. 25.15. На рис. 25.16 в качестве примера изображена структура одного полного нуклеотида (дезоксиадениловой кислоты), образованного из всех трех составляющих. Замещение аденина в этой структуре на одно из трех остальных оснований позволяет получить все четыре нуклеотида, из которых построены молекулы ДНК.

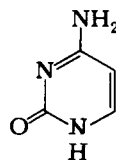
Подобно тому, как любой полипептид образуется конденсацией аминокислот, которые связываются пептидной связью, полинуклеотиды образуются в результате реакции конденсации, при которой возникают сложноэфирные фосфатные связи. Эта реакция конденсации приводит к отщеплению молекулы воды из группы ОН фосфорной кислоты и группы ОН сахара. Образование полимерной цепи схематически изображено на рис. 25.17. Органические основания на этом рисунке для простоты обозначены латинской буквой В; они могут быть представлены одинаковыми или различными основаниями.



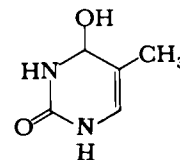
аденин (А)



гуанин (Г)



цитозин (Ц)



тимин (Т)

Рис. 25.15. Четыре органические основания, входящие в состав молекул ДНК. В молекуле ДНК каждый остаток основания присоединен к остатку рибозы связью, образуемой атомом азота (цветной).

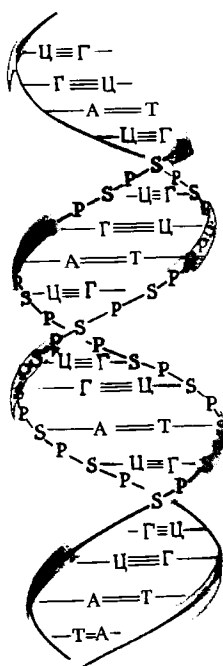


Рис. 25.18. Схематическое изображение двойной спирали ДНК. Водородные связи между комплементарными (взаимодополняющими) парами оснований представлены схематически, по способу, который поясняется на рис. 25.19.

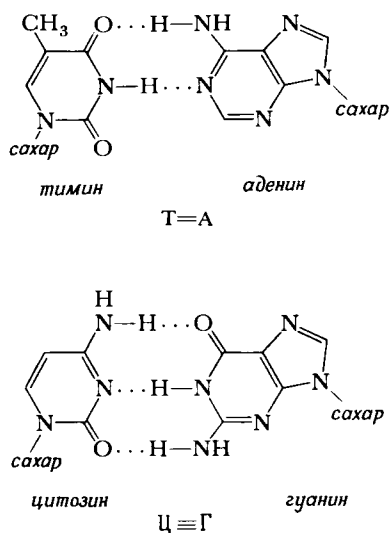


Рис. 25.19. Водородные связи между комплементарными (взаимодополняющими) парами оснований. Показанные здесь водородные связи ответственны за образование двойной спирали ДНК, схематически изображенной на рис. 25.18.

дого остатка сахара присоединены различные основания. Цепи двойной спирали ДНК удерживаются вместе благодаря образованию водородных связей между основаниями в противоположных цепях. Когда аденин и тимин расположены друг против друга вдоль двойной цепи, между ними образуются прочные водородные связи, как показано на рис. 25.19. Аналогично гуанин и цитозин образуют прочные водородные связи при взаимодействии друг с другом. Вследствие этого две цепи, из которых состоит молекула ДНК, оказываются комплементарными (взаимодополняющими)—против каждого аденинового основания одной цепи всегда находится тимин другой цепи, а против каждого гуанинового основания находится цитозин. Двойная спиральная структура ДНК, впервые предложенная Джеймсом Уотсоном и Френсисом Криком в 1953 г., сыграла ключевую роль в понимании синтеза белков в клетках, механизмов заражения клеток вирусными частицами, механизмов передачи наследственной информации при размножении клеток и многих других проблем, имеющих важнейшее значение в молекулярной биологии. Эти темы выходят за рамки настоящей книги. Однако если вы заинтересуетесь изучением наук о жизни, вы узнаете много нового по этой проблеме из других курсов.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Краткое содержание главы

В данной главе мы бросили беглый взгляд не некоторые важнейшие составляющие биосферы – той части физического мира, в которой протекают жизненные циклы организмов. Наряду с соответствующими условиями окружающей среды для поддержания жизни необходим какой-либо источник энергии. Первичным источником необходимой энергии является Солнце. В процессе **фотосинтеза** растения превращают солнечную энергию в химическую. Солнечная энергия поглощается растительным пигментом хлорофиллом и затем используется для образования углевода **глюкозы** и O_2 из CO_2 и H_2O .

Белки представляют собой полимеры **аминокислот**. Они играют роль главного структурного элемента в организмах животных. **Ферменты**, катализаторы биохимических реакций, по своей природе принадлежат к белкам. Все встречающиеся в природе белки образованы приблизительно 20 аминокислотами. Аминокислоты **хиральные**, т.е. способны существовать в виде несовместимых друг с другом изомерных форм, являющихся зеркальными отражениями друг друга, – **энантиомеров**. Обычно биологической активностью обладает только одна из двух энантиомерных форм. Структура белков определяется последовательностью аминокислот в полимерной цепи, скручиванием или растяжением цепи, а также общей формой молекулы. Все эти аспекты белковой структуры оказывают важное влияние на их биологическую активность. Нагревание или другие виды обработки могут инактивировать, или **денатурировать**, белок.

В данной главе рассматривается действие ферментов – их специфичность, механизм действия и способы ингибирования.

Углеводы, образующиеся из полиоксисаляльдегидов и полиоксикетонов, служат важнейшим строительным материалом растений и источником энергии для растений и животных. К трем важнейшим группам углеводов относятся **крахмал**, содержащийся в растениях, **гликоген**, обнаруживаемый

в организмах млекопитающих, и **целлюлоза**, которая тоже содержится в растениях. Все эти соединения являются **полисахаридами**, т.е. полимерами простейшего сахара глюкозы.

Жиры и масла наряду с белками и углеводами служат важнейшими источниками энергии в нашем пищевом рационе. Жиры и масла представляют собой сложные эфиры высших карбоновых кислот и глицерина (1,2,3-триоксипропана); их часто называют **триглицеридами**. Важнейшими источниками этих веществ служат жиры животного происхождения, а также растительные масла, извлекаемые из семян кукурузы, подсолнечника, арахиса, хлопка и сои.

Нуклеиновые кислоты – это биополимеры с высокой молекулярной массой, которые переносят наследственную информацию, необходимую для размножения клеток. Кроме того, нуклеиновые кислоты контролируют развитие клеток, регулируя синтез белков. Полимерная цепь нуклеиновых кислот состоит из чередующихся фосфатных и рибозных сахарных остатков, к которым присоединены органические основания. Полимерная молекула ДНК имеет вид двойной спирали, сохраняющей свою форму благодаря водородным связям между органическими основаниями, которые расположены друг против друга в двух цепях спирали во взаимодополняющей последовательности.

Цели изучения главы

Прочитав и изучив эту главу, вы должны уметь:

1. Указывать две различные причины, по которым живые организмы нуждаются в энергии.
2. Перечислять несколько функций, выполняемых белками в живых организмах.
3. Давать определение понятий «хиральность» и «энантиомер» и изображать энантиомер данной хиральной молекулы.
4. Записывать реакцию образования пеп-

- тидной связи между двумя аминокислотами.
5. Описывать структуры белков, различая первичную, вторичную и третичную структуры.
 6. Объяснять на основании известных вам сведений о белках следующие характеристики ферментов: специфичность, температурная зависимость ферментативной активности, подобная указанной на рис. 25.6, ингибирование.
 7. Объяснять, в чем заключается модель «ключа и замка», используемая для описания действия ферментов.
 8. Объяснять, в чем заключается различие между циклической полуацетальной и линейной формами какого-либо сахара, а также между пиранозной и фуранозной формами сахара.
 9. Описывать способ связывания моносахаридов в полисахариды.
 10. Перечислять главные группы полисахаридов и указывать их источники и общие функции.
 11. Описывать структуры жиров и масел и перечислять источники этих веществ.
 12. Изображать структуры нуклеотидов, из которых образуется полинуклеотидная ДНК.
 13. Описывать строение мономерного звена полинуклеотидов.
 14. Описывать двухцепную структуру ДНК и объяснять принцип, определяющий взаимосвязь оснований в двух цепях.

Важнейшие понятия

К числу важнейших понятий и выражений, впервые введенных в данной главе или примененных в новом контексте, относятся следующие:

Активный центр (разд. 25.3) – специфический участок структуры фермента, на котором происходит ферментативная реакция.

Аминокислота (разд. 25.2) – карбоновая кислота, содержащая аминогруппу ($-\text{NH}_2$), которая присоединена к атому углерода, смежному с карбоксильной функциональной группой (CO_2H). В живых организмах обнаружено 20 важнейших аминокислот.

Белки (разд. 25.2) – биополимеры аминокислот.

Биосфера (введение) – часть Земли, в которой могут существовать и совершать свои жизненные циклы живые организмы.

Вторичная структура белка (разд. 25.2) – способ закручивания или распрямления цепи белковой молекулы.

Гликоген (разд. 25.4) – общее название группы полисахаридов глюкозы, синтезируемых в организмах млекопитающих в качестве энергетического запаса.

Глюкоза (разд. 25.4) – полиоксиальдегид формулы $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ важнейший из моносахаридов.

Двойная спираль ДНК (разд. 25.6) образуется как бы в результате закручивания двух полинуклеотидных цепей друг около друга по винтовой линии вокруг общей оси. Две цепи двойной спирали ДНК являются комплементарными (взаимодополняющими), так как расположение органических оснований вдоль двух цепей создает оптимальные условия для возникновения водородных связей.

Дезоксирибонуклеиновая кислота, ДНК (разд. 25.6) – полинуклеотид, в котором остатком сахара является дезоксирибоза (в форме фуранозного цикла).

Денатурация (разд. 25.2) – потеря биологической активности белком вследствие разрушения его третичной структуры при нагревании, воздействии кислот или оснований или при каком-нибудь ином воздействии.

Жиры и масла (разд. 25.5) – сложные эфиры высших карбоновых кислот и спирта 1,2,3-триоксипропана (глицерина). Эти сложные эфиры называются также **триглицеридами**.

Конфигурационные изомеры (разд. 25.2) – молекулы, отличающиеся друг от друга только тем, что они являются несовместимыми зеркальными отражениями друг друга. Такие изомеры часто называют **оптическими**, поскольку их растворы вращают плоскость поляризации пропускаемого через них линейнополяризованного света в разные стороны.

Кофермент, или кофактор (разд. 25.3) – вещество, необходимое наряду с ферментом для протекания ферментативной реакции.

Крахмал (разд. 25.4) – общее название группы полисахаридов, которые служат резервными источниками энергии в растениях.

Липазы (разд. 25.5) – ферменты, катализирующие гидролиз жиров.

Макромолекулы (разд. 25.1) – полимерные молекулы с большой молекулярной массой. Применительно к веществам биохимического происхождения часто используется термин биополимеры.

Модель «ключа и замка» (разд. 25.3) объясняет ферментативное действие точным совмещением молекулы субстрата с активным центром фермента. Предполагают, что при связывании с активным центром фермента молекула субстрата каким-то образом активируется для реакции.

Моносахарид (разд. 25.4) – простой сахар, чаще всего содержащий шесть атомов углерода. Связывание моносахаридных звеньев в результате реакции конденсации приводит к образованию полисахаридов.

Нуклеиновые кислоты (разд. 25.6) – полимеры нуклеотидов с высокой молекулярной массой.

Нуклеотид (разд. 25.6) – соединение, состоящее из остатков фосфорной кислоты, сахара и органического основания. Нуклеотиды образуют линейные полимеры, называемые ДНК и РНК, которые принимают участие в синтезе белков и размножении клеток.

Первичная структура белка (разд. 25.2) – последовательность аминокислот вдоль молекулярной цепи белка.

Пираноза (разд. 25.4) – молекула сахара в форме шестичленного цикла.

Полуацетальная связь (разд. 25.4) образуется в реакции между альдегидной функциональной группой и спиртом. Полуацетальная связь возникает при циклизации альдегидсодержащих сахаров.

Поляризованный свет (разд. 25.2) – электромагнитное излучение, волны которого распространяются в одной плоскости.

Рибонуклеиновая кислота, РНК (разд. 25.6) – полинуклеотид, содержащий мономерные звенья сахара рибозы (в форме фуранозного цикла).

α -Спираль белка (разд. 25.2) образуется при закручивании цепей белка в форме винтовой спирали с образованием водородных связей между группами C=O и N—H, принадлежащими смежным виткам.

Третичная структура белка (разд. 25.2) – общая форма белковой молекулы, точнее способ укладки или свертывания отдельных участков белковой цепи.

Углеводы (разд. 25.4) – класс веществ, образуемый полиоксисалями или полиоксикетонами.

Ферменты (разд. 25.3) – белки, играющие роль катализаторов в биохимических реакциях.

Фотосинтез (разд. 25.1) – процесс, протекающий в листьях растений, при котором лучистая энергия используется для превращения CO₂ и воды в углеводы и кислород.

Фураноза (разд. 25.4) – молекула сахара в форме пятичленного цикла.

Хиральная молекула (разд. 25.2) – это молекула, несовместимая со своим зеркальным отражением.

Хлорофилл (разд. 25.1) – пигмент, содержащийся в листьях растений, который играет главную роль в превращении солнечной энергии в химическую в процессе фотосинтеза.

Целлюлоза (разд. 25.4) – полисахарид глюкозы; важнейший структурный элемент растений.

Число оборотов фермента (разд. 25.3) – число индивидуальных актов реакции в единицу времени на конкретном активном центре фермента.

Энантиомеры (разд. 25.2) – две молекулы хирального вещества, являющиеся взаимными зеркальными отражениями, которые невозможно полностью совместить друг с другом.

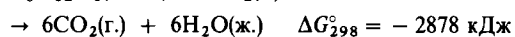
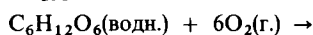
ЗАДАЧИ

Энергетические потребности организма

25.1. Какое соотношение существует между энтропией и энергетическими потребностями организма?

25.2*. Назовите по крайней мере четыре процесса, протекающие в организме (например, человека) с затратой энергии. Эти процессы могут происходить на молекулярном уровне или вовлекать весь организм.

[25.3]. При окислении глюкозы в растворе $\Delta G_{298}^\circ = -2878$ кДж:



а) Чему равна величина ΔG_{298}° для фотосинтеза? Протекает ли эта реакция самопроизвольно при стандартных условиях? б) Определите величину ΔG_{298}° для фотосинтеза при $P_{O_2} = 0,02$ атм, $P_{CO_2} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ атм и $[C_6H_{12}O_6] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М (при условии, что H_2O можно исключить из кажущейся константы равновесия; при необходимости обратитесь к разд. 18.6).

25.4. Какова роль пигментов в фотосинтезе? Какими особенностями должны, по вашему мнению, обладать их спектры поглощения?

25.5*. Дерево при максимальной интенсивности фотосинтеза способно превращать приблизительно 50 г CO_2 в сутки в углеводы. Сколько при этом граммов кислорода выделяет дерево в течение суток? Скольким литрам O_2 (при стандартных условиях) это количество соответствует?

25.6. Допустим, что в результате фотосинтеза на всей земной поверхности ежегодно связывается в виде глюкозы $1 \cdot 10^{14}$ кг углерода. Учитывая, что общее количество солнечной энергии, падающей на земную поверхность, равно $4 \cdot 10^{21}$ кДж/год и что для образования одного моля глюкозы требуется 2878 кДж, вычислите относительное количество солнечной энергии (в процентах), которое поглощается ежегодно в процессе фотосинтеза.

Белки

25.7. Назовите по крайней мере четыре различных функции белков в организмах животных.

25.8*. а) Что называется α -аминокислотой? б) Каким образом из аминокислот образуются белки?

25.9. Какое влияние на свойства аминокислот оказывают их боковые цепи (группы R)?

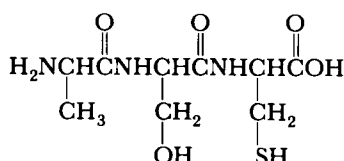
25.10*. Напишите структурные формулы ди-

пептидов, образующихся при конденсации глицина с валином.

25.11. Составьте уравнение реакции образования аспартилцистеина из входящих в его состав аминокислот.

25.12. Напишите структурную формулу трипептида три—гли—сер.

25.13*. Какие аминокислоты должны образовываться при гидролизе следующего трипептида?



25.14*. В какой форме должен существовать глицин в основном растворе? В кислом растворе?

25.15. Сколько различных трипептидов может образоваться из аминокислот глицина, валина и аланина?

25.16. Напишите структурные формулы двух энантиомерных форм аспарагиновой кислоты.

25.17*. Объясните, почему глицин не обладает оптической активностью.

25.18. Объясните, что подразумевается под первичной, вторичной и третичной структурами белков?

25.19. Какую роль играет водородная связь в образовании α -спиральной структуры белка?

25.20*. Что называется денатурацией белков? Объясните, почему при повышенных температурах происходит денатурация белков.

Ферменты

25.21. Объясните каждый из следующих терминов: а) фермент; б) апофермент; в) денатурация; г) активный центр; д) голофермент; е) специфичность; ж) пептидаза; з) число оборотов.

25.22. Пользуясь представлениями модели «ключа и замка», укажите, какими свойствами должен обладать ингибитор ферментативной реакции.

25.23*. Названия большинства ферментов имеют суффикс -аза. Суффикс -аза прибавляют к названию субстрата, на который действует фермент, или к названию типа реакции, которую фермент катализирует. Установите соответствие между названиями следующих ферментов и реакций: ферменты 1) эстераза; 2) декарбоксилаза; 3) уреазы; 4) трансметилаза; 5) пепти-

даза; реакции: а) удаление карбоксильных групп из соединений; б) гидролиз пептидных связей; в) перенос метильной группы; г) образование сложноэфирных связей (сложный эфир по-английски произносится «эстер»); д) гидролиз мочевины (мочевина по-английски произносится «уреа»).

25.24. Обычно скорости ферментативных реакций увеличиваются пропорционально концентрации субстрата. Какой вывод можно сделать на этом основании относительно положения равновесия в процессе, описываемом уравнением (25.4)? Поясните свой ответ.

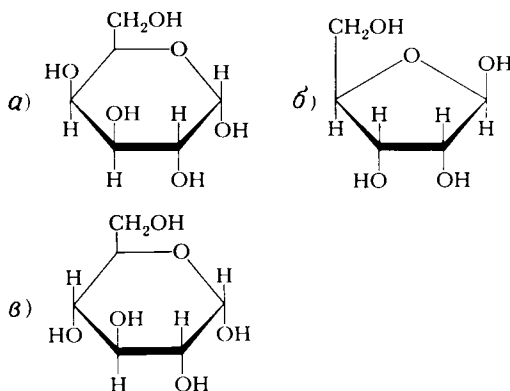
25.25*. Бытовая химия выпускает белковые ферменты, предназначенные для использования в качестве умягчителей мяса и пятновыводителей (например, для удаления пятен крови с одежды). Как вы думаете, какие это ферменты? Поясните принцип их действия.

25.26. Одним из наиболее интересных ферментов в человеческом организме является угольная ангидраза, которая катализирует выделение растворенной углекислоты из крови в воздух, находящийся в легких. Если бы не этот фермент, организм не смог бы достаточно быстро освобождаться от CO_2 , накапливаемого при клеточном обмене веществ. Этот фермент с молекулярной массой 30 000, содержащий один атом цинка в молекуле, способен катализировать дегидратацию с дальнейшим переходом в воздух до 10^7 молекул CO_2 в секунду. К какой части этого описания применимы термины го-лофермент, апофермент, кофактор или число оборотов?

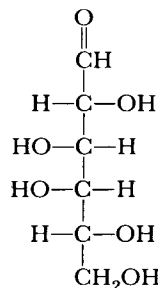
Углеводы

25.27*. В чем заключается различие между α -глюкозой и β -глюкозой? Покажите, как в результате конденсации двух молекул глюкозы образуется дисахарид с α -связями; с β -связями.

25.28. Укажите, какие из следующих соединений являются α - или β -формой полуацетали:



25.29*. Исходя из указанной ниже структурной формулы линейной формы галактозы, напишите структурную формулу пиранозной формы этого сахара:



25.30. Какие углеродные атомы галактозы (см. задачу 25.29) являются хиральными?

25.31. Глюкоза представляет собой гексозу, которая существует в растворе в пиранозной форме; фруктоза, также являющаяся гексозой, образует в растворе фуранозу. Объясните, что подразумевается под терминами гексоза, пираноза и фураноза. Почему глюкоза образует пиранозу, а фруктоза образует фуранозу?

Жиры и масла

25.32*. Напишите структурную формулу триглицерида олеиновой кислоты.

25.33. Реакция между глицерином и жирными кислотами называется этерификацией. Составьте уравнение реакции этерификации одного моля глицерина с тремя молями лауриновой кислоты.

25.34*. Гидролиз жиров и масел катализируется основаниями. Многие бытовые пятновыводители (например, водные растворы аммиака или раствор, содержащий NaOH) являются основаниями. Составьте уравнение реакции гидролиза триглицерида миристиновой кислоты.

25.35. Составьте уравнение реакции полного гидрирования триолеина и уравняйте его. Напишите также структурные формулы двух возможных продуктов частичного гидрирования триолеина, при котором на один моль жира расходуются только 4 моля H_2 .

25.36. Жиры и масла принадлежат к общему классу соединений, называемых липидами, отличительным признаком которых является растворимость в органических растворителях. Объясните на основании структурных соображений, почему жиры принадлежат к этому клас-

су соединений, а углеводы, например глюкоза или сахароза, не принадлежат к нему.

Нуклеиновые кислоты

25.37*. Опишите строение нуклеотида. Напишите структурную формулу дезоксицитидинмонофосфата, в котором роль органического основания играет цитозин.

25.38. Составьте полное уравнение реакции конденсации между одним молем дезоксирибозы и одним молем фосфорной кислоты.

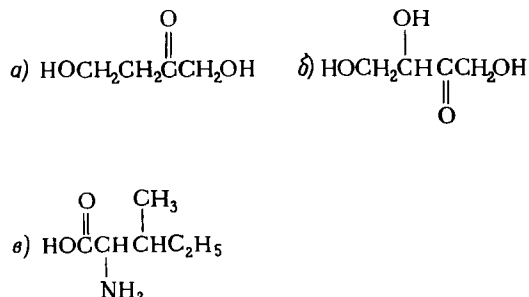
25.39*. Представьте себе, что одна из двух цепей молекулы ДНК содержит следующую последовательность оснований: А, Ц, Т, Ц, Г, А. Какую последовательность оснований содержит комплементарная цепь?

25.40. При анализе образцов двухцепной ДНК было обнаружено, что количество аденина равно количеству тимина. Объясните значение этого факта.

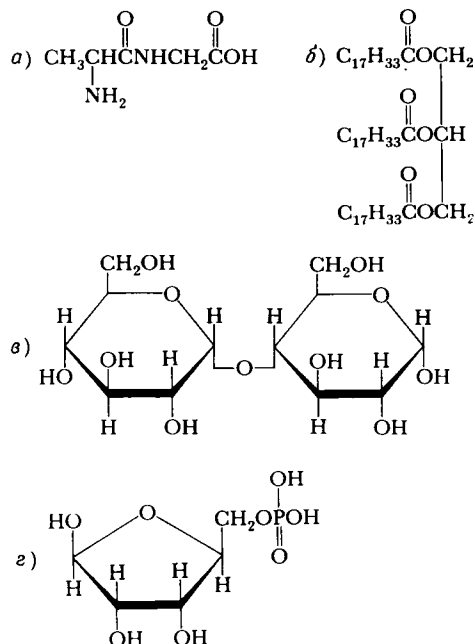
Дополнительные задачи

25.41. В умеренном климате поверхность листьев в $1,0 \text{ м}^2$ ежедневно поглощает приблизительно $2,0 \times 10^4 \text{ кДж}$ энергии. Приблизительно 1,2% этой энергии используется в процессе фотосинтеза. а) Вычислите, чему равна поверхность листьев, необходимая для превращения $10\,000 \text{ кДж}$ в сутки в растительное вещество. Такова приблизительно суточная потребность в энергии человека, выполняющего работу средней интенсивности (см. разд. 4.8, ч. 1). б) Исходя из того, что вам известно о составе растений, объясните, почему для обеспечения $10\,000 \text{ кДж}$ в ежедневном рационе питания человека необходима большая поверхность листьев, чем указано выше.

25.42*. Укажите, какие атомы углерода в следующих соединениях являются хиральными:



25.43. Предскажите продукты гидролиза каждого из следующих соединений:



25.44. Напишите сокращенную структурную формулу для каждого из следующих трипептидов: а) вал—гли—тре; б) про—сер—ала.

[25.45]. Объясните, почему пептидная связь имеет плоскую структуру.

25.46*. Глутатион представляет собой трипептид, входящий в состав большинства клеток. Его частичный гидролиз приводит к образованию дипептидов цис—гли и глу—цис. Какие структуры возможны для глутатиона?

25.47. Фенилкетонурия — заболевание, вызываемое недостаточным количеством в организме фермента фенилаланингидроксилазы. Этот фермент катализирует превращение фенилаланина в тирозин (оба эти соединения являются аминокислотами). Указанное заболевание может приводить к серьезной задержке умственного развития. а) Напишите сокращенные структурные формулы фенилаланина и тирозина; б) выскажите предположение относительно происхождения названия указанного фермента.

25.48*. а) Дайте качественное объяснение принципа действия ферментов. б) Что подразумевается под субстратом фермента? Под ингибированием фермента?

[25.49]. При введении в человеческий организм больших доз спирта некоторые ферменты теряют свои активные центры. Предложите возможный механизм действия спирта на молекулярном уровне.

25.50. Широко применяемый в пищевой промышленности вкусовой усилитель глутамат натрия представляет собой моноватриевую соль

глутаминовой кислоты. а) Напишите его сокращенную структурную формулу. б) Объясните, почему эффективен только L-изомер этого соединения.

25.51*. Стандартная свободная энергия образования глицина(тв.) равна -369 кДж/моль, а для глицилглицина(тв.) соответственно -488 кДж/моль. Определите величину ΔG° конденсации глицина с образованием глицилглицина.

25.52. Напишите линейные структурные формулы для рибозы и дезоксирибозы (см. рис. 25.14).

[25.53*]. Фермент *инвертаза* катализирует превращение дисахарида сахарозы в инвертированный сахар. Когда концентрация инвертазы равна $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л и концентрация сахарозы $0,01$ моль/л, инвертированный сахар образуется со скоростью $2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$. При удвоении концентрации сахара скорость образования инвертированного сахара также удваивается. Основываясь на известных вам представлениях о модели взаимодействия фермент—субстрат, оцените, насколько велика доля фермента, связанного в комплекс. Поясните свой ответ. Добавление другого сахара инозита замедляет образование инвертированного сахара. Предложите механизм этого явления.

25.54. Приведите конкретный пример каждого из следующих веществ: а) дисахарид; б) сахар, входящий в состав нуклеиновых кислот;

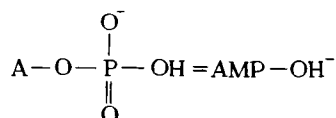
в) сахар, присутствующий в сыворотке крови человека; г) полисахарид.

[25.55]. Стандартная свободная энергия образования водных растворов глюкозы равна $-917,2$ кДж/моль, а для гликогена соответственно $-662,3$ кДж/моль мономерных звеньев глюкозы. Выведите общее выражение для ΔG° процесса образования молекулы гликогена, состоящей из n глюкозных звеньев.

25.56. Объясните своими словами, что означают термины конденсация и гидролиз. Почему эти реакции играют столь важную роль в биохимии?

25.57. Пользуясь представлением о спаривании комплементарных оснований, напишите комплементарную цепь нуклеиновой кислоты для цепи ТАТГЦА.

25.58*. Моноанион аденозинмонофосфата (АМР) является промежуточным продуктом в метаболизме фосфатов:



где А = аденозин. Если pK_a для этого аниона равно $7,21$, то каково отношение $[\text{AMP}-\text{OH}^-]$ к $[\text{AMP}-\text{O}^{2-}]$ в крови при $pH = 7,40$?

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Глава 13

13.1. Для последовательных промежутков времени средняя скорость (в моль·л⁻¹·мин⁻¹) равна соответственно: для интервала 0–79 мин $2,3 \cdot 10^{-3}$, для интервала 79–158 мин $1,9 \cdot 10^{-3}$, для интервала 158–316 мин $1,4 \cdot 10^{-3}$, для интервала 316–632 мин $0,95 \cdot 10^{-3}$. 13.2. Определите тангенсы углов наклона касательных в каждый из указанных моментов времени, а затем разделите найденные значения на концентрации CH_3NC в соответствующие моменты времени. При $t = 0$ скорость = $0,101$ мм рт. ст./с, а константа скорости равна $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При $t = 5000$ с скорость = $0,0348$ мм рт. ст./с, а константа скорости = $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При $t = 10000$ с скорость равна $0,0138$ мм рт. ст./с, а констан-

та скорости = $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Отметим, что оцененные таким образом значения константы скорости реакции первого порядка с удовлетворительной точностью остаются постоянными, несмотря на существенные изменения давления CH_3NC . 13.4. а) $-\Delta[\text{H}_2]/\Delta t = 3/2\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$; $-\Delta[\text{N}_2]/\Delta t = 1/2\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$; б) $-\Delta[\text{NOCl}]/\Delta t = \Delta[\text{NO}]/\Delta t = 2\Delta[\text{Cl}_2]/\Delta t$; в) $-\Delta[\text{HI}]/\Delta t = -\Delta[\text{CH}_3\text{I}]/\Delta t = \Delta[\text{CH}_4]/\Delta t = \Delta[\text{I}_2]/\Delta t$. 13.7. а) Первый порядок по реагенту А, первый порядок по реагенту В, полный порядок реакции равен двум; б) второй порядок по А, нулевой порядок по В, полный порядок равен двум; в) первый порядок по А, второй порядок по В, полный порядок реакции равен трем. 13.9.

Уравнение скорости
Скорость = $k[\text{A}][\text{B}]$
Скорость = $k[\text{A}]^2$
Скорость = $k[\text{A}][\text{B}]^2$

Влияние удвоения [А]	Влияние удвоения [В]
Удвоение скорости	Удвоение скорости
Учетверение скорости	Не оказывает влияния
Удвоение скорости	Учетверение скорости

13.11. а) Скорость = $k[\text{B}]^2$; б) реакция имеет нулевой порядок по реагенту А и второй порядок по реагенту В; в) $k = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \times \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$. 13.13. $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. 13.15. $k = 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. 13.18. а) $0,115$ моля N_2O_5 ; б) $t = 330$ с. 13.21. а) Реакция «б» должна быть самой быстрой, а реакция «в» — самой медленной. б) Обратная реакция является самой быстрой в случае «в» и самой медленной в случае «б». 13.23. $E_a = 47 \text{ кДж/моль}$. 13.25. а) $k_{308}/k_{298} = 2,51$; б) $k_{383}/k_{373} = 1,80$. 13.27. а) $k_{373} = 0,231 \text{ с}^{-1}$; б) $k_{373} = 53,5 \text{ с}^{-1}$. 13.29. а) Интермедиаом является NOBr_2 . б) Для первой стадии скорость = $\Delta[\text{NOBr}_2]/\Delta t = k[\text{NO}][\text{Br}_2]$, для второй стадии скорость = $-\Delta[\text{NOBr}_2]/\Delta t = k[\text{NOBr}_2][\text{NO}]$. в) Если первая стадия реакции намного медленнее, чем вторая, уравнение скорости полной реакции совпадает с уравнением скорости для первой стадии, которое приведено в ответе на пункт «б». г) Если уравнение скорости реакции имеет вид: скорость =

= $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$, это показывает, что вторая стадия рассматриваемой реакции с двухстадийным механизмом более медленная, чем первая.

13.32. Действие гетерогенного катализатора определяется свойствами его поверхности, на которой происходит реакция. Площадь поверхности катализатора, приходящаяся на единицу его массы, зависит от способа получения катализатора. В любом случае желательно получить катализатор с как можно большей площадью поверхности. Кроме того, химическая активность поверхности зависит от способа получения твердого катализатора и от его предварительной обработки. 13.34. а) Этими факторами являются концентрации реагентов, температура и введение катализатора. б) Повышение концентраций реагентов обуславливает более частые столкновения их частиц в единицу времени, а следовательно, большую вероятность реакции. Повышение температуры приводит к увеличению средней кинетической энергии моле-

кул реагентов, вследствие чего большая их доля обладает энергией, достаточной для образования продуктов. Катализатор понижает энергию активации реакции, и поэтому большая доля столкновений между молекулами реагентов приводит к образованию продуктов. 13.38. а) Удвоение $[A]$ изменяет $[A]^2$ и скорость реакции, но не влияет на k и на $[B]$. б) Внесение катализатора изменяет скорость реакции и константу скорости k . в) Множитель $[A]^2$ возрастает в четыре раза, множитель $[B]$ уменьшается в четыре раза, а скорость реакции и константа скорости k остаются неизменными. г) Повышение температуры увеличивает константу скорости k и скорость реакции. 13.40. Реакции чаще всего протекают в несколько стадий. Скорость образования продукта при этом зависит от того, какая стадия полной реакции оказывается самой медленной. Между «механизмом», или детальным путем, реакции, проходимым реагентами, и полным стехиометрическим уравнением реакции не существует однозначного соответствия. 13.43. а) $k = 4,28 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; б) $[\text{мочевина}] = 0,059 \text{ М}$. 13.46. $-\Delta[\text{H}_2\text{S}]/\Delta t = 5,8 \cdot 10^{-14} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. 13.50. $E_a = 24,4 \text{ кДж/моль}$. 13.51. $k_{773} = 9,82 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$.

Глава 14

14.1. а) $K = [\text{SO}_3]^2/[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$; б) $K = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2]$; в) $K = [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2][\text{H}_2]$; г) $K = [\text{N}_2]^2[\text{H}_2\text{O}]^6/[\text{NH}_3]^4[\text{O}_2]^3$; д) $K = [\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^2$. 14.3. $K_c = [\text{H}_2][\text{I}_2]/[\text{HI}]^2 = (4,79 \cdot 10^{-4})(4,79 \cdot 10^{-4})/(3,53 \cdot 10^{-3})^2 = 1,82 \times 10^{-2}$. 14.6. $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, а поскольку в данном случае $\Delta n = 0$, $K_p = K_c = 0,11$. 14.10. а) Число молей прореагировавшего NO составляет $0,100 - 0,070 = 0,030$. Следовательно, количество непрореагировавшего H_2 равно $0,050 - 0,030 = 0,020$ моля. При вступлении в реакцию $0,030$ моля NO образуется $0,030$ моля H_2O и половина от этого количества, т.е. $0,015$ моля, N_2 . Вначале имелось $0,100$ моля H_2O . б) $K_c = (0,015)(0,130)^2/(0,070)^2(0,020)^2 = 129$. 14.12. а) $K_c = 6,42 \cdot 10^{-2}$; б) $K_p = 1,98$; в) $P = 0,968 \text{ атм}$. 14.14. $K_p = 4,51 \cdot 10^{-5}$. В каждом случае с этим значением следует сопоставить кажущуюся константу равновесия Q . а) $Q = 2,7 \cdot 10^{-6}$; поскольку $Q < K_p$, для достижения равновесия реакция должна смещаться вправо; б) поскольку $Q > K_p$, для достижения равновесия реакция должна смещаться влево; для достижения равновесия в системе должно присутствовать некоторое количество N_2 ; в) поскольку $Q = K_p$, реакция находится в состоянии равновесия; г) поскольку

$Q > K_p$, реакция смещается влево в сторону равновесия. 14.16. $[\text{O}_2] = 61 \text{ М}$. 14.18. $3,07 \cdot 10^{-3} \text{ моля}$ Вг. 14.20. $P = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$. 14.22. $[\text{NO}] = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $[\text{O}_2] = 0,125 \text{ М}$, $[\text{N}_2] = 0,125 \text{ М}$. 14.25. а) Равновесие сместится вправо с образованием дополнительного количества CO; б) добавление C(тв.) не оказывает влияния на равновесие до тех пор, пока в системе имеется некоторое количество этого вещества; в) равновесие сместится вправо в направлении, соответствующем эндотермической реакции; г) равновесие сместится влево; д) равновесие не изменится; е) равновесие сместится вправо, т.е. дополнительное количество $\text{CO}_2(\text{г})$ прореагирует с C(тв.), в результате чего образуется дополнительное количество CO(г.). 14.28. Растворение $\text{CuSO}_4(\text{тв.})$ представляет собой эндотермический процесс. При повышении температуры равновесие смещается в направлении, соответствующем поглощению теплоты, т.е. в направлении увеличения растворимости соли. 14.30. $K = 1,48 \cdot 10^{-39}$. 14.35. Реакции «а», «г» и «д» гомогенные, а «б» и «в» гетерогенные. 14.38. $K_c = 3,74 \cdot 10^{-3}$. 14.40. $K_c = 4,4 \cdot 10^{-2}$, $K_p = 4,0$. 14.43. а) В состоянии равновесия $[\text{NO}] = 1,78 \times 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{O}_2] = 2,89 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $[\text{NO}_2] = 2,2 \times 10^{-3} \text{ М}$; б) $K_c = 0,53$. 14.47. а) Равновесие сместится влево, чтобы частично снизить концентрацию CO_2 ; б) равновесие сместится вправо, чтобы образовалось больше CO_2 ; в) равновесие сместится влево, чтобы компенсировать понижение давления; г) равновесие сместится вправо, в направлении уменьшения общего количества молей газа; д) равновесие сместится влево, в направлении, которому соответствует эндотермическая реакция. 14.48. Повышение температуры вызывает уменьшение константы равновесия K для реакций, подобных рассматриваемой, которые являются экзотермическими в прямом направлении. 14.51. $\Delta H = -128,1 \text{ кДж}$; процесс экзотермический, следовательно, константа равновесия уменьшается при повышении температуры. Выход реакции при повышении полного давления должен увеличиться. 14.53. а) $Q = 2,8 \cdot 10^7$. б) Поскольку $Q < K$, для достижения равновесия реакция должна сместиться вправо. Это означает, что $\text{AgCl}(\text{тв.})$ должен образовываться до тех пор, пока концентрации $\text{Ag}^+(\text{водн.})$ и $\text{Cl}^-(\text{водн.})$ не понизятся настолько, чтобы выполнилось условие $Q = K$. 14.54. $K_c = 1,04 \cdot 10^{-3}$; в положении равновесия $[\text{Br}] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. Br_2 диссоциирует на $0,016/1 = 0,016$. 14.58. $Q = 8,3 \cdot 10^{-6}$. Поскольку $Q > K_p$, для достижения равновесия реакция должна смещаться влево. Следовательно, катализатор, ускоряющий достижение равновесия, приведет к снижению концентрации CO в выхлопных газах.

Глава 15

15.2. Протон связан с одной или несколькими молекулами воды, образуя частицы наподобие H_3O^+ и H_9O_4^+ (см. рис. 15.3). При полной или почти полной диссоциации состояние протона совершенно не зависит, от какого аниона он отщепился. Это условие выполняется для сильных кислот HCl и HI . **15.5.** а) CN^- ; б) HSO_4^- ; в) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$; г) NH_3 ; д) NH_2^- ; е) SO_3^{2-} ; ж) O^{2-} . **15.7.** а) $\text{NH}_4^+(\text{водн.}) + \text{OH}^-(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. В этой реакции NH_4^+ играет роль кислоты, NH_3 – сопряженного основания, OH^- – основания и H_2O – сопряженной кислоты. б) $\text{HCN}(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{водн.}) + \text{CN}^-(\text{водн.})$. HCN играет роль кислоты, CN^- – сопряженного основания; H_2O – основание, H_3O^+ – сопряженная кислота. **15.8.** а) F^- ; б) S^{2-} ; в) NO_2^- ; г) OH^- . **15.10.** а) Основной; б) кислый; в) нейтральный; г) кислый; д) основной; е) кислый; ж) основной. **15.12.** а) 1,30; б) 4,16. **15.13.** а) $3,63 \times 10^{-3} \text{ M}$; б) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; в) $1,35 \cdot 10^{-13} \text{ M}$. **15.15.** а) $\text{pOH} = 3,19$; б) $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; в) $\text{pOH} = 8,2$; г) $\text{pH} = 11,38$; д) $\text{pK}_a = 3,23$; е) $K_a = 1,1 \cdot 10^{-6}$. **15.17.** а) 12,0; б) 1,26; в) 12,60; г) 4,43. **15.21.** Сильная кислота в воде ведет себя как вещество, передающее протон растворителю в реакции, которая протекает практически до конца. Реакция переноса протона с участием слабой кислоты достигает равновесия, но не проходит до конца. **15.24.** Фенол является самой слабой, а аскорбиновая кислота – самой сильной среди включенных в таблицу кислот. **15.26.** а) $[\text{H}^+] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. **15.29.** $\text{pH} = 2,99$. **15.31.** $K_a = 4,20 \cdot 10^{-4}$. **15.33.** Из перечисленных кислот HSO_3^- – самая сильная, а HPO_4^{2-} – самая слабая. **15.35.** а) $K_b = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{NH}_2]$; б) $K_b = [\text{HCN}][\text{OH}^-]/[\text{CN}^-]$. **15.36.** а) $\text{pH} = 8,61$; б) $\text{pH} = 11,44$ (в данном случае приходится решать полное квадратное уравнение); в) $\text{pH} = 11,13$. **15.38.** а) $K_b = 5,6 \times 10^{-11}$; б) $K_b = 2,38 \cdot 10^{-2}$. **15.40.** $\text{pH} = 5,48$. **15.43.** Степень ионизации 1,3%. **15.45.** а) Нейтральный; б) кислый; в) кислый; г) нейтральный или слабо кислый; д) основной; е) нейтральный. **15.48.** а) $\text{pH} = 10,10$; б) $\text{pH} = 4,89$; в) $\text{pH} = 10,84$. **15.50.** а) Кислый; б) нейтральный. **15.54.** а) H_2SO_4 ; б) H_2SO_4 ; в) HClO_4 ; г) H_3PO_4 ; д) H_2SO_3 . **15.56.** а) $\text{BF}_3(\text{г.})$ – льюисова кислота; $\text{F}^-(\text{водн.})$ – льюисово основание; в) $\text{HF}(\text{водн.})$ – льюисова кислота, H_2O – льюисово основание. **15.58.** а) ZnI_2 ; б) FeCl_3 ; в) NH_4Cl ; г) FeCl_3 . **15.59.** Концентрация ионов водорода уменьшается в 100 раз. **15.60.** HBr – сильная кислота; KOH – сильное основание; H_3PO_4 – слабая кислота; CH_3NH_2 – слабое основание; NH_4^+ – слабая кислота; CN^- – слабое основание; Rb_2O – сильное основание. **15.62.** Скорость реакции, за-

висающая от $[\text{H}^+]$, должна уменьшаться в последовательности: $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4 > 0,1 \text{ M}$ муравьиная кислота $> 0,1 \text{ M HCN}$. **15.64.** а) $5,00 \times 10^{-4}$ моля HCl ; б) $2,8 \cdot 10^{-2}$ моля $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; в) $1,25 \cdot 10^{-3}$ моля HF (в данном случае к вычисленному значению $[\text{HF}]$ следует прибавить $[\text{H}^+]$). **15.67.** $[\text{NH}_2^-] = 5,0 \cdot 10^{-30} \text{ M}$. **15.69.** При добавлении ионов OH^- равновесие сместится вправо вследствие уменьшения концентрации ионов H^+ в растворе. В результате концентрация красителя в форме сопряженного основания увеличится за счет его кислой формы; в растворе NaOH появляется синяя окраска, присущая анионной форме красителя. **15.71.** а) NH_3 не может служить донором протона в воде. Если в воде присутствует основание, достаточно сильное, чтобы отщепить от NH_3 протон, основание должно преимущественно реагировать с водой, поскольку H_2O – более сильный донор протонов, чем NH_3 . б) NH_2^- является сильным основанием в воде: $\text{NH}_2^-(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{водн.}) + \text{OH}^-(\text{водн.})$ в) $\text{pH} = 12,18$. **15.75.** а) Для первой ионизации необходимо решить полное квадратное уравнение. $[\text{H}^+] = 2,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{HC}_3\text{H}_2\text{O}_4^-] = 2,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\text{pH} = 1,57$. **15.77.** а) $\text{pH} = 9,45$; б) $\text{pH} = 5,45$.

Глава 16

16.1. $\text{pH} = 4,36$. **16.2.** а) $\text{pH} = 3,17$; б) $\text{pH} = 5,04$; в) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. **16.4.** а) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{водн.}) + \text{H}^+(\text{водн.}) \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{водн.})$; б) $K = 1/K_a = 5,6 \cdot 10^4$; в) $[\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = [\text{Na}^+] = 0,050 \text{ M}$; г) $[\text{ClO}_4^-] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. **16.10.** Наибольшей буферной емкостью обладает раствор «в», так как в нем содержится максимальное число молей кислоты или сопряженного ей основания в расчете на единицу объема раствора, которое может прореагировать с добавляемым основанием или кислотой. Раствор «б» имеет наименьшую буферную емкость. **16.11.** $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 11$. **16.13.** Исходный pH буфера равен 3,74. а) $\text{pH} = 3,73$; б) $\text{pH} = 3,65$; в) $\text{pH} = 3,75$; г) $\text{pH} = 3,83$. **16.15.** а) Количество основания, требуемое для достижения точки эквивалентности, в обоих титрованиях одинаково; б) исходный pH выше при титровании слабой кислоты; в) в точке эквивалентности pH выше при титровании слабой кислоты; г) при небольшом избытке основания pH практически одинаков в обоих титрованиях; д) при титровании слабой кислоты необходим индикатор, изменяющий окраску при более высоких значениях pH , чем при титровании сильной кислоты. **16.16.** а) 0,040 л раствора NaOH ; б) 36,1 мл раствора NaOH . **16.18.** а) В исходный момент

pH = 1,00; б) pH = 1,48; в) pH = 4,00; г) pH = 7,00; д) pH = 10,0; е) pH = 12,30. 16.22. а) $PR = [Ag^+][Br^-]$; в) $PR = [Cd^{2+}][IO_3^-]^2$. 16.23. $PR = 2,3 \cdot 10^{-11}$. 16.24. а) $PR = 1,0 \cdot 10^{-8}$. 16.25. $[Ni^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-5}$ М. 16.29. а) Молярная растворимость равна $1,3 \cdot 10^{-4}$ М; б) молярная растворимость $PbSO_4 = [Pb^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М; в) молярная растворимость $= [SO_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-6}$ М. 16.31. После смешения ионное произведение $Q = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 > PR$, поэтому должен образовываться осадок. 16.35. Соли, растворимые в кислом растворе, имеют анион, являющийся сопряженным основанием слабой кислоты. К их числу относятся: а) CdS ; б) $Co(OH)_2$ и в) $MnCO_3$. $PbSO_4$ может иметь несколько большую растворимость в очень кислом растворе, так как SO_4^{2-} является очень слабым основанием. 16.36. а) pH = 1,0; б) pH = 6,0; в) pH = 9,0. 16.39. К амфотерным относятся гидроксиды металлов, нерастворимые в нейтральной воде, но растворимые в избытке кислоты или основания. Амфотерными являются «б» $Cr(OH)_3$ и «д» $Al(OH)_3$. 16.43. Первые два эксперимента исключают из числа возможных катионы групп 1 и 2. То обстоятельство, что в ходе анализа не образуются нерастворимые карбонаты, исключает возможность существования в исходном растворе катионов группы 4. Таким образом, в растворе присутствуют только катионы групп 3 или 5. 16.48. а) $C_2H_3O_2^-(водн.) + H^+(водн.) \rightleftharpoons HC_2H_3O_2(водн.)$; б) pH = 5,22. 16.50. Константа равновесия реакции $Mg(OH)_2(тв.) + 2H^+(водн.) \rightleftharpoons Mg^{2+}(водн.) + 2H_2O(ж.)$ представляет собой произведение констант равновесия реакций растворения и нейтрализации $Mg(OH)_2$: $K = (1,8 \cdot 10^{-11})(1,0 \times 10^{28}) = 1,8 \cdot 10^{17}$. Очевидно, эта реакция в кислом растворе протекает до конца (сдвинута далеко вправо). 16.52. $pK_a = 6,60$. 16.55. pH = 7,00. 16.58. а) pH = 10,25; в) pH = 10,64. 16.60. а) pH = 3,75; б) pH = 3,65; в) pH = 3,85. 16.63. а) pH = 5,97; б) pH = 8,39; в) pH = 7,0. 16.68. а) 0,53 г MgC_2O_4 ; б) $4,8 \cdot 10^{-2}$ г MgC_2O_4 . 16.74. pH = 9,86; поскольку $Q = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 6,4 \cdot 10^{-10} < PR$, образования осадка не должно происходить. 16.78. pH = 7,82. 16.79. Концентрация ионов OH^- , образующихся при растворении $Fe(OH)_3$, пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией ионов OH^- , образующихся при самодиссоциации воды. Поэтому для расчета растворимости $Fe(OH)_3$ в воде следует положить $[OH^-] = 10^{-7}$ М. $[Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-17}$ М.

Глава 17

17.1. В мировом океане содержится $4,7 \cdot 10^{22}$ г солей. Количество солей, поступающее ежегод-

но в мировой океан из рек, составляет всего одну десятиллионную этой цифры, поэтому состав морской воды не может быстро меняться. 17.3. $2,3 \cdot 10^{-6}$ М PO_4^{3-} . 17.5. а) Морская вода представляет собой раствор, давление паров воды (растворителя) над которым понижено из-за присутствия растворенных веществ в соответствии с законом Рауля (см. разд. 12.7). б) Из-за наличия межмолекулярных сил притяжения и слегка основного характера морской воды (pH ~ 8) равновесия $H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}$ несколько смещены вправо. В результате этого содержание CO_3^{2-} в морской воде оказывается выше, чем в пресной, а концентрация HCO_3^- соответственно ниже. в) Вблизи поверхности моря происходит поглощение питательных веществ, таких, как нитрат-ион, образующимся фитопланктоном. На большей глубине происходит разложение отмерших растений и животных путем окисления с образованием нитрат-иона. 17.6. Следует обработать $1,5 \cdot 10^{13}$ л морской воды. 17.9. $4,8 \cdot 10^6$ г CaO. 17.10. $p = 5,8$ атм. 17.17. а) Продуктами аэробного разложения являются преимущественно CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_2 , SO_4^{2-} и фосфаты, например $H_2PO_4^-$. б) Продуктами анаэробного разложения являются углеводороды (например, CH_4) и другие гидриды, как, например, NH_3 , PH_3 , H_2S и H_2O . 17.18. 25,6 млн. д. O_2 . 17.23. $12,9 \cdot 10^{13}$ л H_2O . 17.25. Виновником загрязнения является кадмий, химически очень сходный с цинком и чрезвычайно токсичный. 17.28. В миллионных долях измеряют массу растворенного вещества, приходящуюся на единицу массы всего раствора, выраженную в миллион раз больших единицах. 17.33. $3,3 \cdot 10^8$ л H_2O . 17.37. Добавление CaO создает основную среду в результате реакций $CaO(тв.) + H_2O(ж.) \rightleftharpoons Ca^{2+}(водн.) + 2OH^-(водн.)$, $H_2PO_4^-(водн.) + 2OH^-(водн.) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(водн.) + 2H_2O(ж.)$. Осаждение $Ca_3(PO_4)_2$, имеющего $PR = 2 \cdot 10^{-29}$, приводит к удалению фосфата из раствора. 17.41. $1,1 \cdot 10^7$ г $C_{108}H_{226}N_{16}O_{109}P/O,1$ км³ воды.

Глава 18

18.2. а) 1 моль He при 25°C, так как молекулы гелия имеют большую кинетическую энергию движения; б) 2 моля N при 25°C содержат больше частиц, что, следовательно, приводит к большей хаотичности их возможных расположений; в) 1 моль $H_2O(г.)$ при 100°C, так как газовая фаза занимает больший объем, и поэтому характеризуется большей неупорядоченностью в расположении молекул H_2O ; г) 1 моль $HCl(г.)$ при 25°C, так как газовые молекулы занимают больший объем, и поэтому их расположение характеризуется большей хаотичностью; д) 1

моль C_2H_6 (г.) при $25^\circ C$; так как эти молекулы больше, для них существует больше способов распределения энергии по внутримолекулярным колебаниям. 18.5. а) ΔS положительно, так как система приобретает больший объем; б) ΔS положительно, так как каждый компонент системы в результате занимает больший объем (при смешении двух веществ увеличивается хаотичность их распределения); в) ΔS отрицательно, так как энтропия $AgCl$ (тв.) намного меньше энтропии изолированных ионов в водном растворе, которые могут свободно перемещаться по его объему. 18.6. а) ΔS положительно, так как в системе происходит образование газа; б) ΔS положительно, так как в системе образуется газ; в) ΔS отрицательно, так как реакция протекает с поглощением газа; г) ΔS положительно, так как в результате реакции число газовых частиц удваивается; д) ΔS положительно, так как в водном растворе $NaCl$ ионы могут перемещаться независимо друг от друга по всему объему раствора; е) ΔS положительно, так как при разбавлении раствора HCl (водн.) его ионы могут свободно перемещаться по большему объему. 18.7. а) $\Delta S^\circ = 237,6 - 197,9 - 2(130,6) = -221,5$ Дж/(К·моль). (Отметим, что продукты реакции содержат меньшее число газовых молекул, чем реагенты; следовательно, ΔS должно быть отрицательным.) 18.10. Самопроизвольность реакции определяется изменением энтропии, которое служит мерой изменения хаотичности системы, а также изменением энтальпии, которое служит мерой изменения потенциальной энергии системы. Образование H_2O (ж.) из H_2 (г.) и O_2 (г.) сопровождается большим уменьшением потенциальной энергии (продукты этой реакции более устойчивы, т.е. обладают более низкой энергией). Изменение энтальпии в данном случае имеет большее значение, чем уменьшение энтропии. 18.13. а) $\Delta G^\circ = -394,4 - (-318,2) - (-137,3) = 61,1$ кДж/моль. 18.15. а) $\Delta G^\circ = 2(-370,4) - 2(-300,4) = -140,0$ кДж; $\Delta H^\circ = 2(-395,2) - 2(-296,9) = -196,6$ кДж; $\Delta S^\circ = 2(256,2) - 2(248,5) - 205,0 = -189,6$ Дж/К. 18.18. а) $\Delta H^\circ = -90,7$ кДж, $\Delta S^\circ = -221,5$ Дж/К. Реакция имеет отрицательное ΔG при низких температурах и положительное ΔG при высоких температурах. Синтез CH_3OH из CO и H_2 протекает более самопроизвольно (смещается вправо) при низких температурах, но для того, чтобы реакция протекала с заметной скоростью, необходим катализатор. 18.20. а) При повышении парциального давления N_2 реакция смещается в сторону образования продукта. ΔG для реакционной смеси становится более отрицательным. б) $\Delta G = -53,85$ кДж. 18.23. а) $\Delta G^\circ = -193,1$ кДж, $K = 7,8 \cdot 10^{33}$; б) $\Delta G^\circ = 2,60$ кДж, $K = 0,35$.

18.26. $\Delta G^\circ = 60,7$ кДж. 18.32. Процесс денатурации является эндотермическим, следовательно, ΔH положительно. Изменение энтропии в этом процессе тоже положительно, поскольку денатурированный белок обладает меньшей регулярностью и упорядоченностью, чем исходный. Поэтому ΔG имеет положительное значение при низких температурах, но становится отрицательным по мере повышения температуры. 18.34. Энтропия чистого кристаллического вещества при 0 К, согласно определению, равна нулю. При повышении температуры энергия, которую система получает от окружающей среды, распределяется по различным формам энергии, доступным системе. Энтропия является мерой степени хаотичности распределения этой энергии по различным энергетическим состояниям. Эта мера всегда положительна по отношению к исходному состоянию (0 К), относительно которого ведется отсчет. 18.35. а) В перемешанной колоде карт; б) у игрушек, разбросанных по комнате; в) у деталей разобранного приемника. 18.37. а) Этот процесс протекает самопроизвольно с образованием насыщенного раствора $MgCl_2$. При $[MgCl_2] = 6$ М выполняется условие $\Delta G = 0$ и достигается равновесие. б) Самопроизвольной является обратная реакция. в) Реакция протекает самопроизвольно. 18.40. а) ΔH положительно, ΔS положительно; $\Delta G = 0$; б) ΔH положительно, ΔS положительно, ΔG отрицательно; в) ΔH положительно, ΔS положительно, ΔG положительно. 18.43. а) Следует заключить, что ΔH положительно, т.е. что процесс является эндотермическим. б) Если ΔG отрицательно при положительном ΔH , то ΔS должно иметь достаточно большое положительное значение, чтобы член $-T\Delta S$ в выражении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ был больше по абсолютной величине, чем член ΔH . $\Delta S = (\Delta G - \Delta H)/333$. 18.48. ΔG° равно нулю при $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$, откуда следует, что это должно иметь место при температуре $T = \Delta H^\circ/\Delta S^\circ$. Для реакции O_2 (г.) $\rightarrow 2O$ (г.) $\Delta H^\circ = 495$ кДж, $\Delta S^\circ = 117$ Дж/К. Следовательно, $T = 4230$ К. Разумеется, полученное значение является лишь приближенной оценкой, в которой использованы значения ΔH и ΔS при 298 К; последние вряд ли сохраняют такие значения при гораздо более высоких температурах. 18.50. Для аэробной реакции $\Delta G^\circ = -2875$ кДж, для анаэробной реакции $\Delta G^\circ = -226$ кДж. Константа равновесия первой реакции больше, она равна $3 \cdot 10^{504}$. Первая реакция позволяет получить больше энергии для выполнения работы, которая может быть израсходована на осуществление других, несамопроизвольных реакций, если они связаны с окислением глюкозы.

Глава 19

19.1. а) $\text{SO}_4^{2-}(\text{водн.}) + 4\text{H}^+(\text{водн.}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, восстановление;
 г) $\text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{водн.})$, восстановление. 19.3. а) Полуреакции описываются уравнениями: $2[\text{Fe}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{водн.}) + 3\text{e}^-]$ и $3[\text{SO}_4^{2-}(\text{водн.}) + 4\text{H}^+(\text{водн.}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})]$. Сбалансированное уравнение имеет следующий вид: $2\text{Fe}(\text{тв.}) + 12\text{H}^+(\text{водн.}) + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{водн.}) + 3\text{SO}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. В этой реакции Fe окисляется, а SO_4^{2-} восстанавливается. б) $\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{OH}^-(\text{водн.}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{водн.}) + \text{ClO}^-(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. В этой реакции Cl_2 одновременно окисляется и восстанавливается. 19.4. а) $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{водн.}) + 3\text{CH}_3\text{OH}(\text{водн.}) + 16\text{H}^+(\text{водн.}) \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}(\text{водн.}) + 3\text{HCO}_2\text{H}(\text{водн.}) + 11\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$; б) $2\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 6\text{I}^-(\text{водн.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 2\text{MnO}_2(\text{тв.}) + 3\text{I}_2(\text{тв.}) + 8\text{OH}^-(\text{водн.})$. 19.7. Ваш гальванический элемент должен быть сходен с изображенным на рис. 19.2, с той лишь разницей, что в нем вместо Fe(тв.) и $\text{Fe}^{2+}(\text{водн.})$ присутствуют Zn(тв.) и $\text{Zn}^{2+}(\text{водн.})$ соответственно. Стандартный потенциал этого элемента равен $0,44 + 0,34 = 0,78$ В. 19.10. $2\text{Cr}(\text{тв.}) + 3\text{MnO}_2(\text{тв.}) + 12\text{H}^+(\text{водн.}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{водн.}) + 3\text{Mn}^{2+}(\text{водн.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, $E^\circ = 1,97$ В. 19.11. Na^+ и SO_4^{2-} вообще не поддаются окислению в обычных условиях. Cl^- может окисляться электрохимически или сильными окислителями. Cl_2 окисляется с образованием таких частиц, как $\text{ClO}_3^-(\text{водн.})$, однако для этого требуется сильный окислитель, как это видно по значениям E° , указанным в приложении Е. 19.13. а) $\text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) < \text{O}_2(\text{г.}) < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{водн.}) < \text{Cl}_2(\text{водн.}) < \text{H}_2\text{O}_2(\text{водн.})$. 19.15. а) $E^\circ = +1,23$ В + $(-1,36$ В) = $-0,13$ В; реакция не является самопроизвольной; б) $E^\circ = +0,74$ В + $(-1,66$ В) = $-0,92$ В, реакция не может протекать самопроизвольно. 19.17. а) $E^\circ = 0,323$ В, $\Delta G^\circ = -62,3$ кДж; б) $E^\circ = 2,041$ В, $\Delta G^\circ = -393,9$ кДж. 19.21. $E = E^\circ - (0,0591/2) \lg ([\text{Cl}^-]^2 / [\text{I}^-]^2)$. Следовательно, при возрастании $[\text{I}^-]$ логарифмический член уменьшается, в результате чего E становится более положительной величиной. При возрастании $[\text{Cl}^-]$ происходит обратное. 19.22. $E^\circ = 1,562$ В, $E = 1,60$ В. 19.26. а) Главное преимущество заключается в том, что нет необходимости отделять анодное отделение от катодного при помощи солевого мостика или какого-либо иного устройства. Механическая прочность гальванического элемента повышается при использовании в качестве реагентов твердых веществ. б) Концентрация твердого ве-

щества практически постоянна до тех пор, пока хоть какое-то его количество находится в контакте с электролитом. Поэтому в процессе разрядки такого гальванического элемента его напряжение остается почти постоянным. 19.31. а) $\text{Mg}(\text{ж.}) + \text{Cl}_2(\text{г.})$; б) $\text{Cu}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.})$; в) $\text{Ag}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.})$; г) $\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.})$. 19.36. а) 5 Ф; в) 1 Ф. 19.37. 0,348 г Cd. 19.41. Осаждается 0,0373 моля Ni. После окончания электролиза $[\text{Ni}^{2+}] = 0,351$ М, $[\text{H}^+] = 0,298$ М, $[\text{SO}_4^{2-}]$ остается без изменений. 19.43. а) $2,98 \cdot 10^3$ А. 19.46. Цинк окисляется легче, чем железо, потому что окислительный потенциал цинка положительнее. Если хром находится в контакте с железом, он также играет роль «жертвенного анода», поскольку E° окисления Cr положительнее, чем для Fe. 19.50. а) $\text{I}_2(\text{тв.}) + \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{водн.}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{водн.}) + 2\text{H}^+(\text{водн.})$; е) $2\text{CrO}_4^{2-}(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 3\text{HSnO}_2^-(\text{водн.}) \rightarrow 2\text{CrO}_2^-(\text{водн.}) + 3\text{HSnO}_3^-(\text{водн.}) + 2\text{OH}^-(\text{водн.})$. 19.51. а) $5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{водн.}) + 24\text{NO}_3^-(\text{водн.}) + 24\text{H}^+(\text{водн.}) \rightarrow 30\text{CO}_2(\text{г.}) + 12\text{N}_2(\text{г.}) + 42\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$. 19.53. Сбалансированное уравнение реакции имеет следующий вид: $\text{I}_2(\text{тв.}) + 10\text{NO}_3^-(\text{водн.}) + 8\text{H}^+(\text{водн.}) \rightarrow 2\text{IO}_3^-(\text{водн.}) + 10\text{NO}_2(\text{г.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$, в ней образуется 13,1 г NO_2 . 19.55. а) Железо играет роль анода. б) $\text{Fe}(\text{тв.}) + \text{Sn}^{2+}(\text{водн.}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{водн.}) + \text{Sn}(\text{тв.})$; $E^\circ = +0,304$ В. 19.57. а) В самопроизвольной реакции цинк окисляется в Zn^{2+} , а Ag_2O восстанавливается до Ag. б) Электроны в действующем гальваническом элементе поступают с анода, роль которого играет цинковый электрод. Следовательно, анод заряжен отрицательно. в) Сбалансированное уравнение реакции и напряжение гальванического элемента таковы: $\text{Zn}(\text{тв.}) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{водн.}) + 2\text{Ag}(\text{тв.}) + 2\text{OH}^-(\text{водн.})$, $E^\circ = +1,10$ В. 19.59. а) $E_{\text{окисл}}$ должен иметь значение между $-0,54$ и $-0,80$ В. Следовательно, подходящими восстановителями могут быть $\text{Fe}^{2+}(\text{водн.})$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{водн.})$ в кислом растворе, а также $\text{MnO}_2(\text{тв.})$ в основном растворе. б) $E_{\text{восст}}$ должен иметь значение между 1,36 и 2,87 В. Среди веществ, перечисленных в таблице, подходящим окислителем может быть только $\text{MnO}_4^-(\text{водн.})$. 19.62. $E = 0,051$ В. Роль анода играет электрод, погруженный в менее концентрированный раствор, $5 \cdot 10^{-3}$ М. 19.63. а) $E^\circ = 0,14$ В; $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -27$ кДж, $K = 5,5 \cdot 10^4$; б) $E^\circ = 0,440$ В, $\Delta G^\circ = -84,9$ кДж, $K = 8 \cdot 10^{14}$. 19.66. Гальванический элемент, показанный на рис. 19.2, можно перезаряжать.

При наложении внешнего напряжения подходящего знака и величины реакция, протекающая в гальваническом элементе, меняет направление, поскольку все компоненты электродных полуреакций остаются в системе, а восстановление H^+ требует большого перенапряжения.

19.69. а) 0,103 г Ag; б) $8,1 \cdot 10^4$ с, или 22,5 ч.
19.71. 1,2 А. 19.73. 2651 с, или ~ 45 мин.
19.75. Максимальная работа, которую можно получить в этом случае, равна $4,3 \cdot 10^3$ кДж.
19.80. $1,37 \cdot 10^6$ Кл.

Глава 20

20.2. а) 8 протонов, 9 нейтронов; б) 42 протона, 57 нейтронов; в) 55 протонов, 81 нейтрон; г) 47 протонов, 68 нейтронов.

20.4. а) $^{181}_{72}\text{Hf} \rightarrow ^{-1}_0\text{e} + ^{181}_{73}\text{Ta}$; б) $^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$; в) $^{205}_{82}\text{Pb} \rightarrow ^{-1}_0\text{e} + ^{205}_{81}\text{Pb}$; г) $^{179}_{74}\text{W} + ^{-1}_0\text{e} \rightarrow ^{179}_{73}\text{Ta}$.

20.6. а) $^{32}_{16}\text{S} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^1_1\text{H} + ^{32}_{15}\text{P}$; б) $^7_4\text{Be} + ^{-1}_0\text{e}$ (орбитальный электрон) $\rightarrow ^7_3\text{Li}$; в) $^{187}_{75}\text{Re} \rightarrow ^{187}_{76}\text{Os} + ^{-1}_0\text{e}$; г) $^{98}_{42}\text{Mo} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^1_0\text{n} + ^{99}_{43}\text{Tc}$; д) $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{135}_{54}\text{Xe} + ^{99}_{38}\text{Sr} + 2^1_0\text{n}$.

20.8. $^{250}_{100}\text{Fm} \rightarrow ^{246}_{98}\text{Cf} + \alpha$; $^{246}_{98}\text{Cf} \rightarrow ^{242}_{96}\text{Cm} + \alpha$; $^{242}_{96}\text{Cm} \rightarrow ^{238}_{94}\text{Pu} + \alpha$; $^{238}_{94}\text{Pu} \rightarrow ^{234}_{92}\text{U} + \alpha$. (В этих уравнениях вместо ^4_2He использована сокращенная запись α .)

20.11. Радиоактивными ядрами являются нуклиды: б), низкое нейтронно-протонное отношение; в), низкое нейтронно-протонное отношение; д), большой атомный номер.

20.14. а) Нет-низкое нейтронно-протонное отношение. Должен быть радиоактивен с испусканием позитрона. б) Нет-низкое нейтронно-протонное отношение. Должен испускать позитрон или (возможно) подвергаться захвату орбитального электрона. в) Нет-большое нейтронно-протонное отношение. Должен испускать бета-частицы. г) Нет-большой атомный номер. Должен испускать альфа-частицы.

20.17. а) Таллий-210 имеет большое нейтронно-протонное отношение. Испускание бета-частиц, в сущности, превращает нейтрон в протон, чем снижает нейтронно-протонное отношение. б) $^{204}_{89}\text{Ac}$ имеет низкое нейтронно-протонное отношение. Захват орбитального электрона превращает протон в нейтрон, что повышает нейтронно-протонное отношение. в) $^{197}_{83}\text{Bi}$ имеет низкое нейтронно-протонное отношение. Испускание альфа-частицы снижает как число нейтронов, так и число протонов и понижает атомный номер ядра в сторону значения, для которого пониженное нейтронно-протонное отношение достаточно для устойчивости.

20.19. $^{66}_{32}\text{Ge} \rightarrow ^{66}_{31}\text{Ga} + ^0_+1\text{e}$. Десять часов соответствуют четырем периодам полураспада. Оставшееся количество ^{66}Ge равно $(1/2)^4 \cdot 25,0 = 1,56$ мг.

20.21. $t_{1/2} = 22,6$ г.

20.23. К 3000 г. н.э. должно остаться приблизительно 97% ^{239}Pu .

20.26. $t_{1/2} = 1,8 \cdot 10^9$ г.

20.30. Сначала следует найти k , а затем по уравнению (20.20) вычислить N . Далее следует найти число атомов водорода в 26,0 г H_2O . Молярная доля ^3H в этом образце равна $4,8 \cdot 10^{-13}$.

20.31. а) $\Delta E = 1,23 \cdot 10^{-12}$ Дж; б) $\Delta E = 1,41 \cdot 10^{-12}$ Дж; в) $\Delta E = 1,26 \cdot 10^{-12}$ Дж.

20.33. В расчете на 1 моль ядер ^6Li $\Delta E = 3,09 \cdot 10^{12}$ Дж.

20.36. а) $\Delta E = 1,70 \cdot 10^{12}$ Дж/моль; б) $\Delta E = 3,15 \cdot 10^{11}$ Дж/моль; в) $\Delta E = 1,77 \cdot 10^{12}$ Дж/моль.

20.38. Энергия связи в расчете на один нуклон максимальна для ядер с массовыми числами вблизи 50 (см. рис. 20.8). Поэтому $^{59}_{27}\text{Co}$ должен иметь наибольший дефект массы в расчете на один нуклон.

20.40. Как ^{90}Sr , так и ^{133}Ba , весьма вероятно, включаются в цепь питания, замещая кальций или, возможно, цинк. Ни H_2 , ни K не накапливаются в живых системах.

20.42. Вещества, излучающие альфа-частицы, представляют опасность только при их попадании в организм (вдыхание или проглатывание), поскольку альфа-частицы не обладают большой проникающей способностью. Плутоний плохо выводится из организма и, оставаясь в нем, вызывает его радиационное разрушение в течение длительного времени.

20.46. а) Добавьте ^{36}Cl в виде хлорида (соли) к воде. Растворите CCl_3COOH обычным способом. Через некоторое время перегонкой отделите летучие вещества от соли; CCl_3COOH является летучим веществом, и его можно отделить перегонкой от воды. Определите радиоактивность летучего вещества. Если обмен хлора успел произойти, то летучее вещество должно быть радиоактивно.

20.53. $N_t/N_0 = 0,180$.

20.55. а) $^6_3\text{Li} + ^{63}_{28}\text{Ni} \rightarrow ^{69}_{31}\text{Ga}$; б) $^{48}_{20}\text{Ca} + ^{248}_{98}\text{Cm} \rightarrow ^{296}_{118}\text{X}$; в) $^{88}_{38}\text{Sr} + ^{84}_{36}\text{Kr} \rightarrow ^{116}_{74}\text{Pd} + ^{36}_{28}\text{Ni}$; г) $^{48}_{20}\text{Ca} + ^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{70}_{20}\text{Ca} + 4^1_0\text{n} + ^{210}_{82}\text{Pb}$.

20.58. Наиболее тяжелые нуклиды должны обладать наибольшим нейтронно-протонным отношением и поэтому, вероятнее всего, испускать бета-излучение. Наиболее легкие нуклиды должны распадаться с испусканием позитрона или путем захвата орбитального электрона.

20.61. Энергии ядерных состояний столь велики, что простым изменением температуры на величину менее 100 К нельзя достичь измеримого воздействия на скорость распада ядер.

20.62. Семь альфа-распадов и четыре бета-распада.

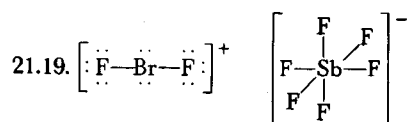
20.65. а) $^{78}_{35}\text{Br}$; б) ^7_4Be ; в) $^{32}_{15}\text{P}$.

20.68. Каждый фотон имеет длину волны $2,4 \cdot 10^{-3}$ нм. Эта длина волны приходится на коротковолновую (высокоэнергетическую) часть спектра гамма-лучей (см. рис. 5.3, ч. 1).

Глава 21

21.3. Оксиды металлических элементов при нормальных условиях, как правило, предста-

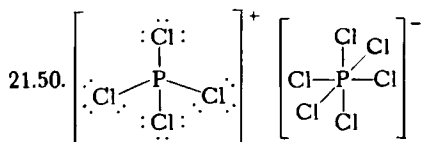
влияют собой ионные кристаллы с высокой температурой плавления, тогда как оксиды неметаллических элементов чаще всего представляют собой газы, жидкости или твердые вещества с низкой температурой плавления. Те оксиды металлических элементов, которые растворимы в воде, как правило образуют основные растворы; оксиды металлических элементов более растворимы в кислых растворах. Оксиды неметаллических элементов, как правило, растворимы в воде и образуют в ней кислые растворы. **21.5.** Среди элементов группы 5A металлические свойства должны быть выражены сильнее всего у висмута. Металлический характер проявляется в электропроводности, в структуре твердого вещества (когда у каждого атома много ближайших соседей), в способности оксида образовывать основной раствор при растворении в воде, а также в способности образовывать ионные соединения с более электроотрицательными элементами. **21.6.** а) IF_3 ; б) Bi_2O_3 ; в) BF_3 ; г) HF ; д) SnO_2 . **21.11.** а) HClO_3 (+5); б) BrF_3 (Br в степени окисления +3, F в степени окисления -1); в) XeOF_4 (Xe в степени окисления +6, F в степени окисления -1); г) H_3IO_6 (+7); д) IO_3^- (+5); е) KClO_2 (+3); ж) HBrO (+1); з) KI_3 (два атома иода в степени окисления 0 и один со степенью окисления -1; средняя степень окисления иода равна $-1/3$; и) PI_3 (степень окисления I равна -1). **21.13.** 28,9 М. **21.16.** а) CaF_2 (тв.) + H_2SO_4 (ж.) $\rightarrow$ 2HF (г.) + CaSO_4 (тв.); б) 2I^- (водн.) + Cl_2 (г.) $\rightarrow$ I_2 (тв.) + 2Cl^- (водн.); в) Xe (г.) + 2F_2 (г.) $\rightarrow$ XeF_4 (тв.); г) Ca^{2+} (водн.) + 2OH^- (водн.) + Cl_2 (водн.) $\rightarrow$ ClO^- (водн.) + Cl^- (водн.) + H_2O (ж.) + Ca^{2+} (водн.); д) S_8 (тв.) + 24F_2 (г.) $\rightarrow$ 8SF_6 (г.) или S_8 (тв.) + 24BrF_5 (ж.) $\rightarrow$ 8SF_6 (г.) + 24BrF_3 (ж.); е) 8H^+ (водн.) + I_2 (тв.) + 10NO_3^- (водн.) $\rightarrow$ 2IO_3^- (водн.) + 10NO_2 (г.) + $4\text{H}_2\text{O}$ (ж.)



На основании теории ОВЭП следует предсказать для катиона изогнутую структуру, а для аниона - октаэдрическую структуру. (Чтобы не усложнять рисунок, на нем не показаны неподеленные пары электронов фтора в анионе.) **21.21.** а) Br_2 (ж.) + 2OH^- (водн.) $\rightarrow$ BrO^- (водн.) + Br^- (водн.) + H_2O (ж.); б) Br_2 (водн.) + H_2O_2 (водн.) $\rightarrow$ O_2 (г.) + 2H^+ (водн.) + 2Br^- (водн.);

в) 3CaBr_2 (тв.) + $2\text{H}_3\text{PO}_4$ (ж.) $\rightarrow$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (тв.) + 6HBr (г.); г) AlBr_3 (тв.) + $3\text{H}_2\text{O}$ (ж.) $\rightarrow$ 3HBr (г.) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (тв.); д) 2HF (водн.) + CaCO_3 (тв.) $\rightarrow$ CaF_2 (тв.) + H_2O (ж.) + CO_2 (г.). **21.22.** Сбалансированное уравнение реакции имеет вид: 2ClO_3^- (водн.) + 10Fe^{2+} (водн.) + 12H^+ (водн.) $\rightarrow$ Cl_2 (г.) + 10Fe^{3+} (водн.) + $6\text{H}_2\text{O}$ (ж.); $E^\circ = +1,47 + (-0,771) = +0,70$ В. **21.25.** а) H_2S (-2); б) H_2SeO_3 (+4); в) TeO_3 (+6); г) KHSO_3 (+4); д) CaO_2 (-1); е) Al_2S_3 (-2); ж) H_6TeO_6 (+6); з) SeO_4^{2-} (+6); и) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. (Усредненная степень окисления двух атомов серы в тиосульфат-ионе равна +2. Однако эти атомы не эквивалентны, в действительности один из них имеет степень окисления +4, тогда как другой имеет нулевую степень окисления.) **21.28.** Электроотрицательность элемента связана как с его энергией ионизации, так и со сродством к электрону (см. разд. 7.9, ч. 1). В пределах группы 6A энергия ионизации изменяется значительно сильнее, чем сродство к электрону. **21.30.** $V = 5,2 \cdot 10^4$ л SO_2 . **21.32.** а) SeO_2 (тв.) + H_2O (ж.) $\rightarrow$ H_2SeO_3 (водн.); б) 2NaO_2 (тв.) + $2\text{H}_2\text{O}$ (ж.) $\rightarrow$ O_2 (г.) + H_2O_2 (водн.) + 2Na^+ (водн.) + 2OH^- (водн.); в) ZnS (тв.) + 2H^+ (водн.) $\rightarrow$ Zn^{2+} (водн.) + H_2S (г.); г) 8KI (тв.) + $9\text{H}_2\text{SO}_4$ (ж.) $\rightarrow$ 8KHSO_4 (тв.) + H_2S (г.) + 4I_2 (г.) + $4\text{H}_2\text{O}$ (г.); д) $2\text{H}_2\text{O}_2$ (водн.) $\rightarrow$ $2\text{H}_2\text{O}$ (ж.) + O_2 (г.). **21.34.** $2,0 \cdot 10^3$ моля H_2S в расчете на тонну угля, что соответствует объему $5,1 \cdot 10^4$ л при 300 К и давлении 740 мм рт. ст.; $9,6 \cdot 10^4$ г S. **21.36.** а) 2MnO_4^- (водн.) + $5\text{H}_2\text{SO}_3$ (водн.) $\rightarrow$ 2MnSO_4 (тв.) + 3SO_4^{2-} (водн.) + $3\text{H}_2\text{O}$ (ж.) + 4H^+ (водн.); б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (водн.) + $3\text{H}_2\text{SO}_3$ (водн.) + 2H^+ (водн.) $\rightarrow$ 2Cr^{3+} (водн.) + 3SO_4^{2-} (водн.) + $4\text{H}_2\text{O}$ (ж.); в) Hg_2^{2+} (водн.) + H_2SO_3 (водн.) + H_2O (ж.) $\rightarrow$ 2Hg (ж.) + SO_4^{2-} (водн.) + 4H^+ (водн.). **21.39.** а) $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (тв.) + 6SiO_2 (тв.) + 10C (тв.) $\xrightarrow{\Delta}$ P_4 (г.) + 6CaSiO_3 (ж.) + 10CO (г.); б) N_2 (г.) + 3H_2 (г.) $\rightarrow$ 2NH_3 (г.); в) 4NH_3 (г.) + 5O_2 (г.) $\xrightarrow[\text{катализатор}]{\Delta}$ 4NO (г.) + $6\text{H}_2\text{O}$ (г.); 2NO (г.) + O_2 (г.) $\rightarrow$ 2NO_2 (г.); 3NO_2 (г.) + H_2O (ж.) $\rightarrow$ 2H^+ (водн.) + 2NO_3^- (водн.) + NO (г.); г) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (тв.) + 4H^+ (водн.) + 3SO_4^{2-} (водн.) $\rightarrow$ 3CaSO_4 (тв.) + $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (водн.). **21.41.** а) Кислый (NH_4^+ является кислотой); б) кислый [образуется H_3PO_3 (водн.)]; в) кислый [см. уравнение (21.69)]; г) основной [N_2H_4 (водн.) + H_2O (ж.) $\rightarrow$ N_2H_5^+ (водн.) + OH^- (водн.)]; д) основной (гидролиз аниона). **21.44.** $\Delta H =$

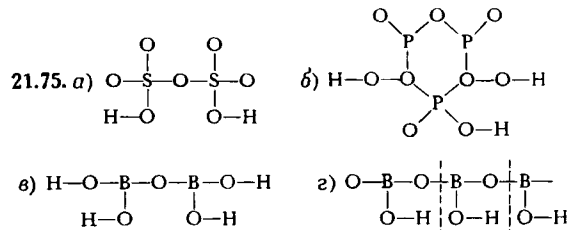
= 163 кДж/моль P_4 . 21.46. а) $N_2H_4(г.) + 5F(г.) \rightarrow 2NF_3(г.) + 4HF(г.)$; б) $SeO_3^{2-}(водн.) + N_2H_4(водн.) \rightarrow Se(тв.) + N_2(г.) + H_2O(ж.) + 2OH^-(водн.)$; в) $Cu^{2+}(водн.) + 2NH_2OH(водн.) \rightarrow Cu(тв.) + N_2(г.) + 2H_2O(ж.) + 2H^+(водн.)$; г) $2N_3^-(водн.) + Cl_2(г.) \rightarrow 3N_2(г.) + 2Cl^-(водн.)$. 21.48. 39 вес. %.



(Каждый атом хлора в PCl_6^- имеет три неподеленные электронные пары, для простоты не показанные на рисунке.) В PCl_4^+ атом фосфора образует четыре связи при помощи набора sp^3 -гибридных орбиталей, а в PCl_6^- — шесть связей при помощи sp^3d^2 -гибридных орбиталей. Ионная форма соединения PCl_5 стабилизируется в твердом состоянии в результате того, что образование ионов способствует выигрышу в энергии кристаллической решетки. 21.51. а) $NO_3^-(водн.) + 4H^+(водн.) + 3e^- \rightarrow NO(г.) + 2H_2O(ж.)$, $E^\circ = 0,96 В$; б) $N_2O(водн.) + H_2O(ж.) \rightarrow 2NO(водн.) + 2H^+(водн.) + 2e^-$, $E^\circ = -1,59 В$. 21.56. Ксенон имеет значительно меньшую энергию ионизации, чем аргон. Это объясняет возможность промотирования электронов из валентного октета ксенона на орбитали с более высокими энергиями (например, на $5d$ -орбитали), что допускает образование химических связей. Помимо того, атом аргона имеет меньший размер, чем атом ксенона; вокруг атома аргона меньше места для окружения его атомами, с которыми он мог бы образовывать связи. 21.59. а) $2Na(ж.) + 2HCl(г.) \rightarrow 2NaCl(тв.) + H_2(г.)$; б) $H_2SO_3(водн.) + Br_2(ж.) + H_2O(ж.) \rightarrow HSO_4^-(водн.) + 2Br^-(водн.) + 3H^+(водн.)$; в) $2K^+(водн.) + 2OH^-(водн.) + Br_2(ж.) + 5ClO^-(водн.) \rightarrow 5Cl^-(водн.) + 2KBrO_3(тв.) + H_2O(ж.)$; г) $2BrO_3^-(водн.) + 5H_2SO_3(водн.) \rightarrow Br_2(ж.) + 5HSO_4^-(водн.) + 3H^+(водн.) + H_2O(ж.)$; д) $UCl_4(тв.) + 4ClF_3(г.) \rightarrow 3UF_4(г.) + 8Cl_2(г.)$. 21.60. а) P_4O_6 ; б) Cl_2O_7 ; в) As_4O_{10} ; г) B_2O_3 ; д) SO_3 ; е) CO_2 . 21.63. 1,8 кг NaI. 21.66. 448 г $(NH_4)_2S_2O_3$. 21.67. Предположим, что во всех случаях, кроме «д», реакция протекает в основном растворе. а) $H_2O_2(водн.) + S^{2-}(водн.) \rightarrow 2OH^-(водн.) + S(тв.)$; б) $SO_2(г.) + 2OH^-(водн.) + H_2O_2(водн.) \rightarrow SO_4^{2-}(водн.) + 2H_2O(ж.)$; в) $NO_2^-(водн.) + H_2O_2(водн.) \rightarrow NO_3^-(водн.) + H_2O(ж.)$; г) $As_2O_3(тв.) + 2H_2O_2(водн.) + 6OH^-(водн.) \rightarrow 2AsO_4^{3-}(водн.) + 5H_2O(ж.)$; д) $2Fe^{2+}(водн.) + H_2O_2(водн.) + 2H^+(водн.) \rightarrow 2Fe^{3+}(водн.) + 2H_2O(ж.)$.

е) $6OH^-(водн.) \rightarrow 2AsO_4^{3-}(водн.) + 5H_2O(ж.)$; д) $2Fe^{2+}(водн.) + H_2O_2(водн.) + 2H^+(водн.) \rightarrow 2Fe^{3+}(водн.) + 2H_2O(ж.)$.

21.70. Для решения этой задачи следует обратиться к уравнениям (21.69), (21.67) и (21.63). Если предположить, что образующийся NO снова направляют в реакционную систему, так что эффективность его использования составляет 0,92, то $V = 7,0 \cdot 10^{10} л$.



Глава 22

22.1. Важнейшим минералом натрия является NaCl. Важнейшими минералами железа с экономической точки зрения являются Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Пирит FeS_2 распространен в природе, но не используется в промышленности. 22.3. а) CaO, б) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; в) $CaCO_3$; г) $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. 22.7. а) SiO_4^{4-} ; б) SiO_3^{2-} ; в) SiO_2^{2-} . 22.9. а) Да; как Al^{3+} . б) Нет. Pd встречается в соединениях в степенях окисления +2 и +4, но его устойчивые геометрические окружения являются плоско-квадратными и октаэдрическими соответственно. в) Нет. K^+ слишком большой ион и имеет слишком низкий заряд. г) Да; в степени окисления +4. Ti^{4+} должен быть подобен Si^{4+} . 22.12. Число молей В/число молей Si = 0,36. 22.14. а) $Ba^{2+}(водн.) + 2OH^-(водн.) + CO_2(г.) \rightarrow BaCO_3(тв.) + H_2O(ж.)$; б) $CaCO_3(тв.) \xrightarrow{\Delta} CaO(тв.) + CO_2(г.)$; в) $SrCO_3(тв.) \xrightarrow{\Delta} SrO(тв.) + CO_2(г.)$. 22.15. Равновесие растворения $FeCO_3(тв.) \rightleftharpoons Fe^{2+}(водн.) + CO_3^{2-}(водн.)$ сдвинуто вправо вследствие гидролиза иона CO_3^{2-} . Грунтовые воды насыщены CO_2 и поэтому имеют небольшую кислотность: $CO_3^{2-}(водн.) + H_2CO_3(водн.) \rightarrow 2HCO_3^-(водн.)$. 22.17. а) Октаэдрическая; б) тетраэдрическая; в) октаэдрическая; г) октаэдрическая. 22.21. а) $2CoS_2(тв.) + 5O_2(г.) \rightarrow 2CoO(тв.) + 4SO_2(г.)$; б) $2CoO(тв.) + C(тв.) \xrightarrow{\Delta} 2Co(ж.) + CO_2(г.)$; в) $Co(тв.) \rightarrow Co^{2+}(водн.) + 2e^-$; $Co^{2+}(водн.) + 2e^- \rightarrow Co(тв.)$. 22.23. 347 г Cu. 22.26. а)

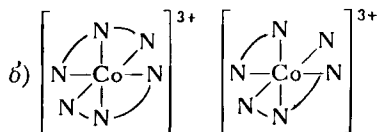
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + 4\text{Mg}(\text{тв.}) \rightarrow 3\text{Co}(\text{тв.}) + 4\text{MgO}(\text{тв.});$ б) $2\text{NiS}_2(\text{тв.}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NiO}(\text{тв.}) + 4\text{SO}_2(\text{г.});$ в) $\text{OsO}_4(\text{г.}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Os}(\text{тв.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г.});$ г) $2\text{Cs}^+(\text{ж.}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cs}(\text{ж.});$ $2\text{Cl}^-(\text{ж.}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{e}^-.$ 22.31. При сублимации Cr должен происходить разрыв металлических связей между атомами Cr . При сублимации I_2 должны преодолеваются лишь силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами I_2 . 22.35. а) Содержание $\text{Cu} = 68$ мол. %, содержание $\text{Zn} = 32$ мол. %; б) содержание $\text{Pb} = 53$ мол. %, содержание $\text{Sn} = 47$ мол. %; в) содержание $\text{Sn} = 76$ мол. %, содержание $\text{Pb} = 24$ мол. %. 22.38. а) Трехмерная решетка SiO_2 , в которой половина ионов Si^{4+} замещена ионами Al^{3+} . б) Трехмерная решетка SiO_2 , в которой одна треть ионов Si^{4+} замещена ионами Al^{3+} . В положениях внедрения находятся ионы K^+ . в) Вероятно, лучше всего рассматривать это вещество как полученное в результате замещения в решетке SiO_2 половины ионов Si^{4+} ионами Zr^{4+} . Оба катиона должны занимать тетраэдрические дырки. г) Производное $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, в котором половина ионов Si^{4+} замещена ионами Ti^{4+} . Ионы Ca^{2+} присутствуют для компенсации зарядов. 22.41. Ионы Na^+ находятся в октаэдрических дырках (возможно, в кубических); ионы Al^{3+} находятся в тетраэдрических дырках. 22.42. 493 г чугуна. 22.46. $3,0 \cdot 10^{13}$ Кл; $3,6 \cdot 10^7$ кВт·ч. 22.49. 75%. 22.51. а) $2\text{ZnS}(\text{тв.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{ZnO}(\text{тв.}) + 2\text{SO}_2(\text{г.});$ б)

$\text{ZnCO}_3(\text{тв.}) \xrightarrow{\Delta} \text{ZnO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.}).$ Затем

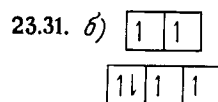
$\text{ZnO}(\text{тв.}) + \text{C}(\text{тв.}) \xrightarrow{\Delta} \text{Zn}(\text{ж.}) + \text{CO}(\text{г.}).$ Дальнейшее рафинирование цинка осуществляется обычно электролитически после растворения в кислотном водном растворе.

Глава 23

23.2. а) Четыре; б) шесть; в) шесть; г) четыре; д) семь. 23.4. а) +3; б) +3; в) +4; г) +3. 23.9. а) тетрацианоникелат(II) цезия, б) диаминтетрахлорокобальтат(III) тетраамминплатины(II). 23.10. а) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$; г) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{SCN})_2][\text{CdCl}_4]$. 23.12. а) SO_4^{2-} – бидентатный лиганд; б) ЭДТА – тетрадентатный лиганд; в) en – бидентатный лиганд; г) CO_3^{2-} – бидентатный лиганд. 23.17. а) Только один изомер;



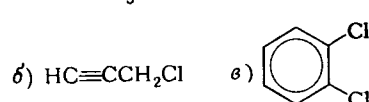
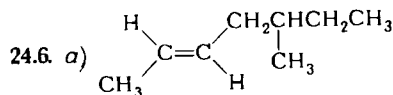
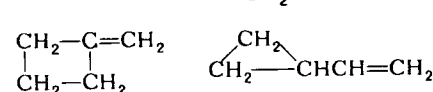
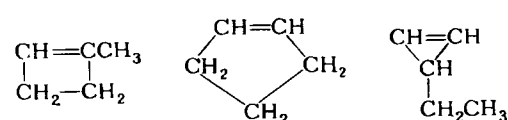
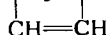
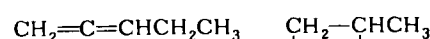
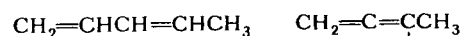
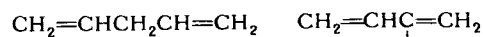
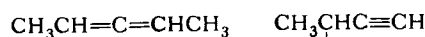
в) два геометрических изомера; г) четыре геометрических изомера, один из которых хиральный, и, следовательно, имеет оптический изомер. Возможна также изомерия положения группы NO_2 . 23.20. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{OH}$, гидроксид тетраамминдихлорокобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl}$; хлорид тетраамминхлорогидроксокобальта(III). 23.22. Пурпурный, розовый, анилиново-красный – близкий к розовому. 23.23. б) 8. 23.27. а) Низкоспиновый, $3d^4$; б) низкоспиновый; в) высокоспиновый. 23.30. а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. NH_3 – лиганд более сильного поля. б) $[\text{FeCl}_4]^-$. Расщепление сильнее для иона с большим зарядом. в) $[\text{V}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Нитрит-ион расположен в спектрохимическом ряду правее.



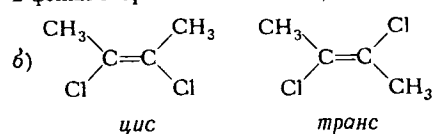
23.32. а) Большая константа образования для $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ обусловлена большим зарядом центрального иона металла. 23.36. По-видимому, реакция описывается уравнением $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]^{2+}(\text{водн.}) + \text{Br}^-(\text{водн.}).$ 23.40. Энергия расщепления кристаллическим полем больше в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, чем в $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ вследствие большего заряда на центральном ионе металла. По этой причине комплекс кобальта низкоспиновый, а комплекс железа высокоспиновый. 23.42. Длина волны максимума поглощения, обусловленного переходом $3d$ -электрона, должна уменьшаться в ряду $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} > \text{V}(\text{NH}_3)_6^{3+} > \text{V}(\text{CN})_6^{3-}$, что вызвано увеличением энергии расщепления кристаллическим полем в указанном ряду. 23.43. б) $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}(\text{водн.}) + \text{Cl}^-(\text{водн.})$ и $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} + \text{Cl}^-(\text{водн.}).$ 23.47. а) Комплекс с конфигурацией d^3 , ЭСКП = $1,2\Delta = 218$ кДж.

Глава 24

24.1. Алкан C_6H_{14} ; алкен C_6H_{12} ; алкин C_6H_{10} ; ароматический углеводород C_6H_6 .



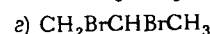
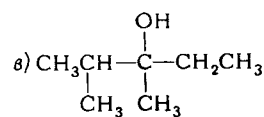
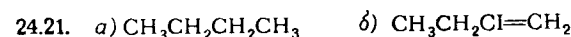
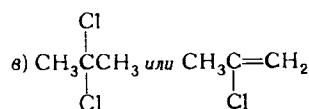
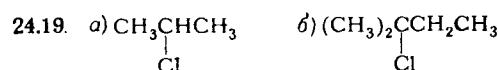
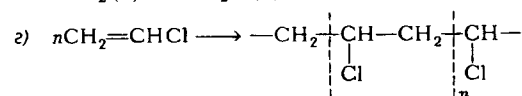
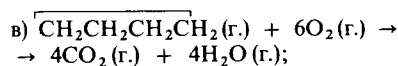
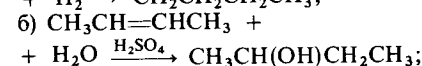
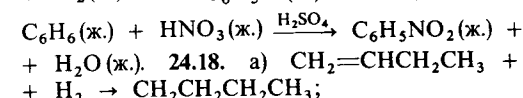
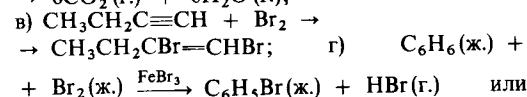
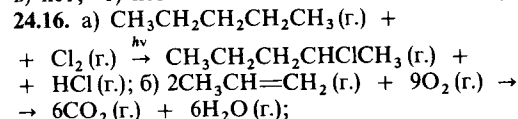
24.8. а) 2,3-Диметилгексан; б) 6-метил-цис-3-гептен; в) 2,3-дихлорнафталин; г) 4,4-диметил-1-пентин; д) 2-бромбутан; е) 2,5-гептадиен; ж) 2-фенил-3-бромгексан. 24.9. а) Нет;



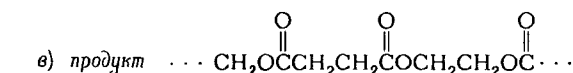
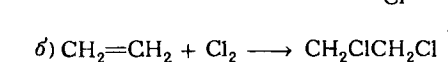
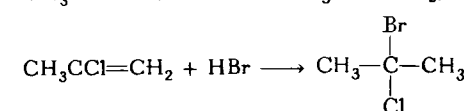
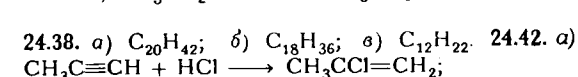
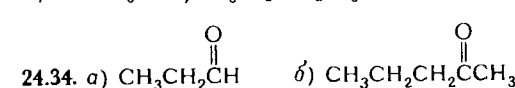
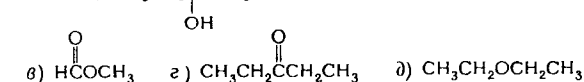
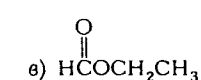
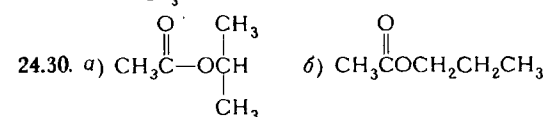
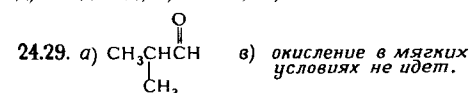
цис

транс

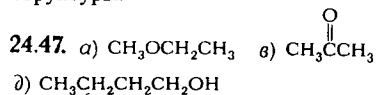
в) нет; г) нет. 24.13. Октановое число 72,5.



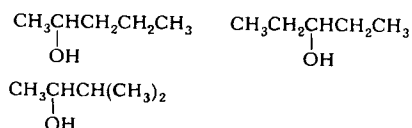
24.23. а) $\Delta H^\circ = -1427,7$ кДж. 24.26. а) Кетон; б) карбоновая кислота; в) спирт; г) сложный эфир; д) альдегид; е) кетон, ж) амид.



24.45. Циклогексин должен быть неустойчивым соединением, так как валентные углы в 180° у атома углерода в алкине не согласуются с требованием шестичленной циклической структуры.



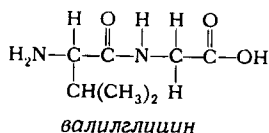
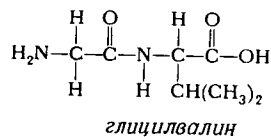
24.49. Эмпирическая формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. По уравнению (9.11) находим: мол. масса = 43,8 г/моль. Эта эмпирическая формула является также молекулярной формулой; вероятно, уксусный альдегид. 24.51. Соединение представляет собой вторичный спирт; имеются три возможности:



24.52. Соединение А представляет собой $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ или $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, а соединение В $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$.

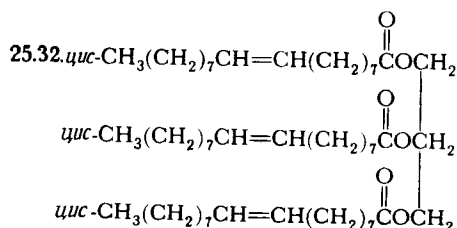
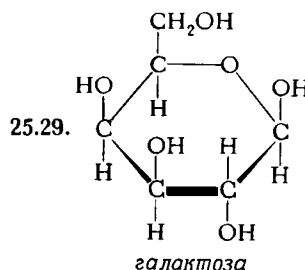
Глава 25

25.2. Для процессов роста необходима энергия. Например, всасывание воды растениями требует расхода энергии. В организмах животных мышечная деятельность, поддержание температуры тела и т.п. процессы требуют энергии. 25.5. 36,4 г O_2 , что соответствует при нормальных условиях объему 25,4 л. 25.8. а) α -Аминокислота содержит функциональную группу $-\text{NH}_2$, присоединенную к атому углерода, связанному с углеродным атомом карбоксильной группы. б) Образование белка представляет собой реакцию конденсации между аминогруппой одной аминокислоты и карбоксильной группой другой аминокислоты. 25.10. Возможны два дипептида:



25.13. Аланин, серин. 25.14. В основном растворе в форме аниона $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$; в кислом растворе в форме катиона $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$. 25.17. В молекуле глицина α -углеродный атом связан с двумя атомами водорода. Поэтому молекула глицина не является хиральной в том

смысле, как это показано на рис. 25.4. 25.20. Денатурация, изменение третичной или вторичной структуры белка, может существенно изменять его химические свойства. Денатурация может вызываться каким-либо изменением в свойствах растворителя или повышением температуры. 25.23. 1, г; 2, а; 3, д; 4, в; 5, б. 25.25. Эти ферменты являются пептидазами; их функция заключается в гидролизе амидных функциональных групп вдоль полипептидной цепи. 25.27. Глюкоза существует в растворе в циклической форме, в которой альдегидная функциональная группа у углеродного атома 1 реагирует с группой OH у углеродного атома 5 с образованием так называемой полуацетальной связи. В полуацетальной форме углеродный атом 1 связан с группой OH ; в α -глюкозе эта группа OH находится с той же стороны от кольца, что и группа OH , связанная с соседним углеродным атомом 2 (см. рис. 25.7). В β -форме группы OH находятся по противоположные стороны от кольца.



25.34. $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}(\text{O})\text{C}_{13}\text{H}_{27})_3(\text{ж.}) + 3\text{Na}^+(\text{водн.}) + 3\text{OH}^-(\text{водн.}) \rightarrow 3\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{C}(\text{O})\text{O}^-(\text{водн.}) + 3\text{Na}^+(\text{водн.}) + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3(\text{водн.})$. 25.37. Нуклеотид — это молекула, состоящая из остатков азотсодержащего ароматического соединения, сахара в фуранозной форме и молекулы фосфорной кислоты. 25.39. Комплементарная цепь имеет последовательность оснований ТГАГЦТ. 25.42. а) Ни одного; б) вторичный углеродный атом, связанный с группой OH хирален; в) углеродный атом, связанный с группой CH_3 , и углеродный атом, связанный с группой NH_2 , хиральны. 25.46. Единственная возможная структура: глутамин — гли. 25.48. а) Принцип действия фермента заключается в том, что он предоставляет

реагентам нечто вроде лекала, на котором они могут сойтись в определенной взаимной ориентации, необходимой для реакции. Так называемая модель «ключа и замка» проиллюстрирована на рис. 25.8. б) Субстрат представляет собой любое вещество, которое вступает в реакцию, катализируемую определенным ферментом. Ингибирование фермента происходит, когда его активный центр блокирован каким-либо реагентом, не являющимся субстратом, но способным взаимодействовать с активным центром, конкурируя в этом с субстратами. 25.51. $2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H (водн.)} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{H (водн.)} +$
 $+ \text{H}_2\text{O (ж.)}, \Delta G = -35,8 \text{ кДж.}$ 25.53. Так как скорость реакции удваивается при удвоении

концентрации сахара, очевидно, что доля фермента, связанного в форме комплекса фермент—субстрат, невелика. Удвоение концентрации субстрата приводит к удвоению концентрации комплекса фермент—субстрат, поскольку лишь небольшая часть молекул фермента находится в связанной форме. Поведение инозита наводит на мысль, что он конкурирует с сахарозой за связывание на активных центрах фермента. Такая конкуренция приводит к снижению эффективной концентрации активных центров, способных связываться с сахарозой, что приводит к уменьшению скорости реакции. 25.58. $\text{AMPON}^- \text{ (водн.)} \rightleftharpoons \text{AMPO}^{2-} \text{ (водн.)} +$
 $+ \text{H}^+ \text{ (водн.)}$ При $\text{pH} = 7,40$
 $[\text{AMPON}^-]/[\text{AMPO}^{2-}] = 0,65.$

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Математические действия

А.1. СТЕПЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ ВЕЛИЧИН

В химии то и дело приходится сталкиваться либо с чрезвычайно большими, либо чрезвычайно малыми численными величинами. Такие числа удобно представлять в степенном виде, т.е. как

$$N \cdot 10^n$$

где N – число, находящееся в пределах от 1 до 10, а n – показатель степени. Приведем несколько примеров такого степенного представления чисел:

$$1\,200\,000 = 1,2 \cdot 10^6$$

(читается «одна и две десятых на десять в шестой степени»).

$$0,000604 = 6,04 \cdot 10^{-4}$$

(читается «шесть и четыре сотых на десять в минус четвертой степени»)

Положительный показатель степени, как в первом примере, показывает, сколько раз следует умножить число на 10, чтобы получить обычную десятичную запись этого числа:

$$1,2 \cdot 10^6 = 1,2 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \text{ (шесть десятков)} = 1\,200\,000$$

Другими словами положительный показатель степени указывает, на сколько знаков *влево* следует перенести десятичную запятую, чтобы из числа, заданного в обычной десятичной форме, получилось число, находящееся в пределах от 1 до 10; например, если задано число 3450, то перемещая в нем десятичную запятую на три знака влево, мы получим $3,45 \cdot 10^3$.

Аналогично отрицательный показатель степени показывает, сколько раз следует разделить число на 10, чтобы перейти к его обычному представлению в десятичной форме, например:

$$6,04 \cdot 10^{-4} = \frac{6,04}{10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10} = 0,000604$$

Другими словами показатель степени показывает, на сколько знаков *вправо* следует перенести десятичную запятую, чтобы из числа, заданного в десятичной форме, получилось число, находящееся в пределах от 1 до 10; например, если задано число 0,0048, то перемещая в нем десятичную запятую на три знака вправо, мы получим $4,8 \cdot 10^{-3}$.

При степенном представлении чисел всякое перемещение десятичной запятой на один знак вправо соответствует *уменьшению* показателя степени на 1:

$$4,8 \cdot 10^{-3} = 48 \cdot 10^{-4}$$

Аналогично, всякое перемещение десятичной запятой на один знак влево соответствует *увеличению* показателя степени на 1:

$$4,8 \cdot 10^{-3} = 0,48 \cdot 10^{-2}$$

Имея дело со степенным представлением чисел, важно знать, что $10^0 = 1$. При проведении вычислений с использованием степенного представления чисел следует руководствоваться такими правилами:

1. Суммирование и вычитание. При суммировании или вычитании чисел, представленных в степенной форме, требуется предварительно уравнивать в них показатели степени числа 10:

$$5,22 \cdot 10^4 + 3,21 \cdot 10^2 = 522 \cdot 10^2 + 3,21 \cdot 10^2 = 525 \cdot 10^2 = 5,25 \cdot 10^4$$

$$6,25 \cdot 10^{-2} - 5,77 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-2} - 0,577 \cdot 10^{-2} = 5,67 \cdot 10^{-2}$$

2. Умножение и деление. При умножении чисел, представленных в степенной форме, следует просуммировать показатели их степеней; при делении чисел, выраженных в степенной форме, из показателя степени делимого следует вычесть показатель степени делителя:

$$(5,4 \cdot 10^2)(2,1 \cdot 10^3) = (5,4)(2,1) \cdot 10^{2+3} = 11 \cdot 10^5 = 1,1 \cdot 10^6$$

$$(1,2 \cdot 10^5)(3,22 \cdot 10^{-3}) = (1,2)(3,22) \cdot 10^{5-3} = 3,8 \cdot 10^2$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^5}{6,5 \cdot 10^2} = \frac{3,2}{6,5} \cdot 10^{5-2} = 0,49 \cdot 10^3 = 4,9 \cdot 10^2$$

3. Возведение в степень и извлечение корня. При возведении в степень числа, представленного в степенной форме, показатель его степени умножается на степень, в которую возводится число; при извлечении корня из числа, представленного в степенной форме, показатель его степени делится на показатель корня:

$$(1,2 \cdot 10^5)^3 = 1,2^3 \cdot 10^{5 \cdot 3} = 1,7 \cdot 10^{15}$$

$$\sqrt[3]{2,5 \cdot 10^6} = \sqrt[3]{2,5} \cdot 10^{6/3} = 1,3 \cdot 10^2$$

А.2. ЛОГАРИФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ ВЕЛИЧИН

Десятичный логарифм (сокращенно обозначаемый $\lg$) численной величины представляет собой показатель степени, в которую следует возвести число 10, чтобы получилась заданная численная величина. Например, десятичный логарифм числа 1000 (записывается $\lg 1000$) равен 3, поскольку возведение 10 в третью степень дает 1000:

$$10^3 = 1000$$

Приведем еще ряд примеров:

$$\lg 10^5 = 5$$

$$\lg 1 = 0$$

$$\lg 10^{-2} = -2$$

В этих примерах нахождение логарифма не вызывает затруднений. Однако найти логарифм, скажем такого числа, как 3,2, не так просто. Логарифмы произвольных чисел можно определять по таблице логарифмов, подобной приведенной в табл. 1. Эта та-

ТАБЛИЦА 1. Трехзначные десятичные логарифмы

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	000	041	079	114	146	176	204	230	255	279
2	301	322	342	362	380	398	415	431	447	462
3	477	491	505	519	532	544	556	568	580	591
4	602	613	623	634	644	653	663	672	681	690
5	699	708	716	724	732	740	748	756	763	771
6	778	785	792	799	806	813	820	826	833	839
7	845	851	857	863	869	875	881	887	892	898
8	903	909	914	919	924	929	935	940	945	949
9	954	959	964	969	973	978	982	987	991	996

Таблица позволяет находить логарифмы чисел от 1 до 10. Прежде всего необходимо найти в первой слева колонке таблицы первую цифру заданного числа, затем, следуя по найденной строке вправо, дойти до колонки, оцифрованной второй цифрой заданного числа. Поступая таким образом, мы найдем, что $\lg 3,2$ равен 505. В таблице не указано расположение десятичной запятой в искомом логарифме*. Однако, если учесть, что число 3,2 находится в пределах между 1 и 10, то следовательно, его логарифм должен быть заключен в пределах от 0 до 1, поэтому $\lg 3,2 = 0,505$. Приведем еще ряд примеров:

$$\lg 2,50 = 0,398$$

$$\lg 2,55 = 0,406$$

Чтобы найти $\lg 2,55$, пользуясь табл. 1, приходится оценивать интерполированием его величину как среднее между приведенными в таблице логарифмами чисел 2,5 и 2,6. В приложении Б дается таблица четырехзначных логарифмов, из которой можно непосредственно определить значение логарифма 2,55, равное 0,4065. (Пользуясь таблицей приложения Б, вы должны мысленно вставлять десятичную запятую в двухзначные числа, помещенные в первую слева колонку).

Определяя логарифм числа, меньшего 1 или большего 10, нужно сначала записать это число в стандартном степенном представлении, как это показано ниже:

$$\lg 450 = \lg(4,50 \cdot 10^2) = \lg 4,50 + \lg 10^2 = 0,653 + 2 = 2,653$$

$$\lg 0,0673 = \lg(6,73 \cdot 10^{-2}) = \lg 6,73 + \lg 10^{-2} = 0,828 - 2 = -1,172$$

Проверьте эти результаты, пользуясь таблицей из приложения Б.

Поскольку логарифмы чисел представляют собой не что иное, как показатели их степенных выражений по основанию 10, математические действия над логарифмами должны выполняться по следующим правилам:

1. Умножение и деление:

$$\lg ab = \lg a + \lg b$$

$$\lg a/b = \lg a - \lg b$$

* В табл. 1 указаны *мантиссы* логарифмов, однако авторы, не желая усложнять изложение, избегают этого понятия, равно как и понятия *характеристики* логарифма. – Прим. перев.

2. Возведение в степень и извлечение корня

$$\lg a^n = n (\lg a)$$

$$\lg a^{1/n} = \frac{1}{n} (\lg a)$$

Получение антилогарифмов. Процедура определения числа по заданному логарифму этого числа называется получением антилогарифма. Эта процедура обратна получению логарифма. Приведем ряд примеров:

1. Найдите число, логарифм которого равен 5,322.

$$\text{антилогарифм } 5,322 = \text{антилогарифм } 0,322 \cdot \text{антилогарифм } 5 = 2,10 \cdot 10^5$$

2. Найдите число, логарифм которого равен -2,133.

$$\text{антилогарифм } (-2,133) = \text{антилогарифм } 0,867 \cdot \text{антилогарифм } (-3) = 7,37 \cdot 10^{-3}$$

Задачи связанные с использованием pH. В курсе общей химии с логарифмами чаще всего приходится встречаться при решении задач, в которых определяется pH среды. Согласно определению, приведенному в разд. 15.3, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Приведенные ниже упражнения иллюстрируют использование логарифмов в таких задачах.

УПРАЖНЕНИЕ 1

а) Определите pH раствора с концентрацией ионов водорода 0,015 М. б) Какова концентрация ионов водорода в растворе с $\text{pH} = 3,80$?

$$\text{б) } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3,80$$

$$\lg[\text{H}^+] = -3,80$$

Решение.

$$[\text{H}^+] = \text{антилогарифм } (-3,80) =$$

$$\text{а) } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,015$$

$$= \text{антилогарифм } 0,20 \cdot \text{антилогарифм } (-4) =$$

$$= -\lg(1,5 \cdot 10^{-2}) =$$

$$= 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$= -\lg 1,5 - \lg(10^{-2}) =$$

$$= -0,18 + 2 = 1,82$$

Натуральные логарифмы. Натуральным логарифмом числа по основанию e (обозначается $\ln$) называется показатель степени, в которую следует возвести число $e = 2,71828 \dots$, чтобы получить заданное число. Между десятичным и натуральным логарифмом существует следующее соотношение:

$$\ln a = 2,303 \lg a$$

А.3. КВАДРАТНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Алгебраическое уравнение вида $ax^2 + bx + c = 0$ называется квадратным. Такое уравнение имеет два решения:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

УПРАЖНЕНИЕ 2

Определите x , если $2x^2 + 4x = 1$.

Решение. Чтобы решить заданное уравнение относительно x , следует прежде всего представить его в виде $ax^2 + bx + c = 0$, а затем решить как квадратное уравнение. Если $2x^2 + 4x = 1$, то $2x^2 + 4x - 1 = 0$. Подставляя в формулу $a = 2$, $b = 4$ и $c = -1$, получим

$$\begin{aligned} x &= \frac{-4 \pm \sqrt{4 \cdot 4 - 4 \cdot 2 \cdot (-1)}}{2 \cdot 2} = \\ &= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \\ &= \frac{-4 \pm 4,899}{4} \end{aligned}$$

Задача имеет два решения:

$$x_1 = \frac{0,899}{4} = 0,225 \text{ и } x_2 = \frac{-8,899}{4} = -2,225$$

В химических задачах отрицательное решение часто лишено физического смысла, в таких случаях используется только положительное решение.

А.4. ГРАФИКИ

Очень часто соотношение между двумя переменными величинами удобнее всего представить в виде графической зависимости. Обычно та переменная, которую меняют в процессе эксперимента, называется независимой переменной; ее значения откладывают вдоль горизонтальной оси графика (оси x). Переменная, которая изменяется вследствие изменения независимой переменной, называется зависимой переменной; ее значения откладывают вдоль вертикальной оси графика (оси y). Рассмотрим, например, эксперимент, в котором меняют температуру газа в замкнутом сосуде, а измеряют его давление. В этом случае температура представляет собой независимую переменную, а давление – зависимую переменную.

Допустим, что в результате такого эксперимента были получены данные, приведенные в табл. 2. Эти данные представлены в графической форме на рис. 1. Соотношение между температурой и давлением имеет вид прямой. Уравнение прямой линии записывается как

$$y = ax + b$$

где a – тангенс угла наклона линии относительно горизонтальной оси x , а b – длина отрезка, отсекаемого линией на оси y . Соотношение между температурой и давлением, представленное на рис. 1, имеет следующий вид:

$$P = aT + b$$

где P – давление, измеренное в атмосферах, а T – температура, измеренная в градусах Цельсия. Как показывает рис. 1, тангенс угла наклона прямой равен $4,10 \cdot 10^{-4}$ атм/°С,

ТАБЛИЦА 2. Соотношение между давлением и температурой газа

Температура, °С	Давление, атм
20	0,120
30,0	0,124
40,0	0,128
50,0	0,132

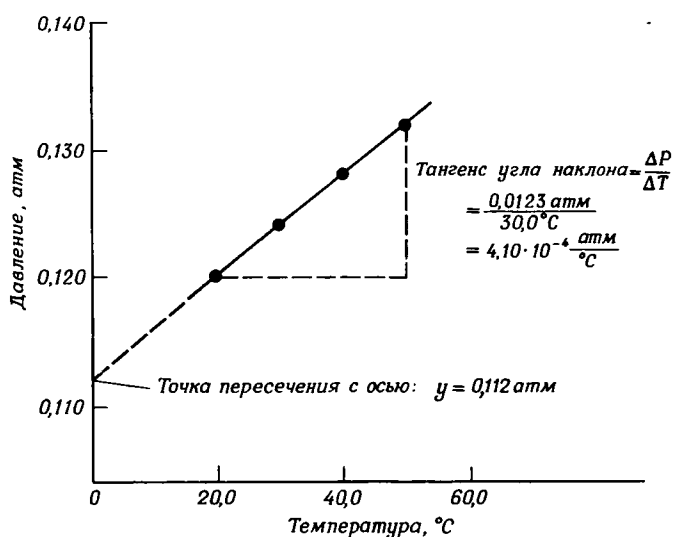


Рис. 1.

а точка пересечения прямой с осью y соответствует давлению 0,112 атм. Следовательно, уравнение этой зависимости можно записать в виде

$$P = (4,10 \cdot 10^{-4} \frac{\text{атм}}{\text{°C}}) T + 0,112 \text{ атм}$$

Приложение Б. Таблицы четырехзначных логарифмов

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757

Продолжение приложения Б.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5083
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445

Продолжение приложения Б.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

Приложение В. Свойства воды

Плотность: 0,99987 г/см³ при 0°C

1,00000 г/см³ при 4°C

0,99707 г/см³ при 25°C

0,95838 г/см³ при 100°C

Теплота плавления: 6,02 кДж/моль при 0°C

Теплота испарения: 44,94 кДж/моль при 0°C

44,02 кДж/моль при 25°C

40,67 кДж/моль при 100°C

Удельная теплоемкость: Лед (– 3°C) 2,092 Дж/(°C·г)

Вода (14,5°C) 4,184 Дж/(°C·г)

Пар (100°C) 1,841 Дж/(°C·г)

Равновесное давление паров воды

<i>T</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , мм рт. ст.
0	4,58	21	18,65	35	42,2	92	567,0
5	6,54	22	19,83	40	55,3	94	610,9
10	9,21	23	21,07	45	71,9	96	657,6
12	10,52	24	22,38	50	92,5	98	707,3
14	11,99	25	23,76	55	118,0	100	760,0
16	13,63	26	25,21	60	149,4	102	815,9
17	14,53	27	26,74	65	187,5	104	875,1
18	15,48	28	28,35	70	233,7	106	937,9
19	16,48	29	30,04	80	355,1	108	1004,4
20	17,54	30	31,82	90	525,8	110	1074,6

Приложение Г. Термодинамические характеристики ряда соединений (при 25°C)

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
Al (тв.)	0,00	0,00	28,32
Al ₂ O ₃ (тв.)	– 1669,8	– 1576,5	51,00
Ag ⁺ (водн.)	105,90	77,11	73,93
AgCl (тв.)	– 127,0	– 109,70	96,11
Ba (тв.)	0,00	0,00	63,2
Bг (г.)	111,8	82,38	174,9
Bг [–] (водн.)	– 120,9	– 102,8	80,71
Bг ₂ (г.)	30,71	3,14	245,3
Bг ₂ (ж.)	0,00	0,00	152,3
C (г.)	718,4	672,9	158,0
C (алмаз)	1,88	2,84	2,43
C (графит)	0,00	0,00	5,69
CCl ₄ (г.)	– 106,7	– 64,0	309,4
CCl ₄ (ж.)	– 139,3	– 68,6	214,4
CF ₄ (г.)	– 679,9	– 635,1	262,3
CO (г.)	– 110,5	– 137,3	197,9
CO ₂ (г.)	– 393,5	– 394,4	213,6
CH ₄ (г.)	– 74,8	– 50,8	186,3
C ₂ H ₂ (г.)	226,7	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г.)	52,30	68,11	219,4
C ₂ H ₆ (г.)	– 84,68	– 32,89	229,5
C ₃ H ₈ (г.)	– 103,85	– 23,47	269,9
CH ₃ OH (г.)	– 201,2	– 161,9	237,6
CH ₃ OH (ж.)	– 238,6	– 166,23	126,8
C ₂ H ₅ OH (ж.)	– 277,7	– 174,76	160,7
CH ₃ COOH (ж.)	– 487,0	– 392,4	159,8
C ₆ H ₆ (ж.)	49,0	124,5	172,8
C ₆ H ₆ (г.)	82,9	129,7	269,2
Ca (тв.)	0	0	41,4
Ca (г.)	179,3	145,5	154,8
CaCO ₃ (кальцит)	– 1207,1	– 1128,76	92,88
CaO (тв.)	– 635,5	– 604,17	39,75
Ca(OH) ₂ (тв.)	– 986,2	– 898,5	83,4
Cl ₂ (г.)	0,00	0,00	222,96
Co (тв.)	0,00	0,00	28,4
Co (г.)	439	393	179
Cr (тв.)	0,00	0,00	23,6
Cr (г.)	397,5	352,6	174,2
Cu (тв.)	0,00	0,00	33,30
Cu (г.)	338,4	298,6	166,3
F (г.)	80,0	61,9	158,7
F ₂ (г.)	0,00	0,00	202,7
Fe (тв.)	0,00	0,00	27,15
Fe ²⁺ (водн.)	– 87,86	– 84,93	113,4

Продолжение приложения Г

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
Fe ³⁺ (водн.)	– 47,69	– 10,54	293,3
FeCl ₃ (тв.)	– 405	—	—
Fe ₂ O ₃ (тв.)	– 822,16	– 740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (тв.)	– 1117,1	– 1014,2	146,4
H (г.)	217,94	203,26	114,60
H ⁺ (водн.)	0,00	0,00	0,00
HBr (г.)	– 36,23	– 53,22	198,49
HCl (г.)	– 92,30	– 95,27	186,69
HF (г.)	– 268,61	– 270,70	173,51
HI (г.)	25,94	1,30	206,3
H ₂ (г.)	0,00	0,00	130,58
H ₂ O (г.)	– 241,8	– 228,61	188,7
H ₂ O (ж.)	– 285,85	– 236,81	69,96
H ₂ O ₂ (г.)	– 136,10	– 105,48	232,9
H ₂ O ₂ (ж.)	– 187,8	– 120,4	109,6
H ₂ S (г.)	– 20,17	– 33,01	205,6
Hg (г.)	60,83	31,76	174,89
Hg (ж.)	0,00	0,00	77,40
I (г.)	106,60	70,16	180,66
I ₂ (тв.)	0,00	0,00	116,73
I ₂ (г.)	62,25	19,37	260,57
K (г.)	89,99	61,17	160,2
KCl (тв.)	– 435,9	– 408,3	82,7
KClO ₃ (тв.)	– 391,2	– 289,9	143,0
KClO ₃ (водн.)	– 349,5	– 284,9	265,7
KNO ₃ (тв.)	– 492,70	– 393,13	288,1
Mg (тв.)	0,00	0,00	32,51
MgCl ₂ (тв.)	– 641,6	– 592,1	89,6
Mn (тв.)	0	0	32,0
Mn (г.)	280,7	238,5	173,6
MnO ₂ (тв.)	– 519,6	– 464,8	53,14
NH ₃ (г.)	– 46,19	– 16,66	192,5
NH ₄ CN (тв.)	0,00	—	—
NH ₄ Cl (тв.)	– 314,4	– 203,0	94,6
NH ₄ NO ₃ (тв.)	– 365,6	– 184,0	151
NO (г.)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г.)	33,84	51,84	240,45
NOCl (г.)	52,6	66,3	264
N ₂ (г.)	0,00	0,00	191,50
N ₂ O (г.)	81,6	103,59	220,0
N ₂ O ₄ (г.)	9,66	98,28	304,3
Na (г.)	107,7	77,3	51,5
NaBr (водн.)	– 360,6	– 364,7	141
NaCl (тв.)	– 410,9	– 384,0	72,33
NaCl (водн.)	– 407,1	– 393,0	115,5
NaHCO ₃ (тв.)	– 947,7	– 851,8	102,1
Na ₂ CO ₃ (тв.)	– 1130,9	– 1047,7	136,0

Продолжение приложения Г

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
NaNO ₃ (водн.)	– 446,2	– 372,4	207
Ni (тв.)	0	0	29,9
Ni (г.)	429,7	384,5	182,1
O (г.)	247,5	230,1	161,0
O ₂ (г.)	0,00	0,00	205,0
O ₃ (г.)	142,3	163,4	237,6
ОН [–] (водн.)	– 230,0	– 157,3	– 10,7
P ₄ (г.)	54,8	24,3	280
PCl ₃ (ж.)	– 319,6	– 272,4	217
PH ₃ (г.)	23,0	25,5	210
POCl ₃ (г.)	– 542,2	– 502,5	325
POCl ₃ (ж.)	– 597,0	– 520,9	222
P ₄ O ₆ (тв.)	– 1640,1	—	—
P ₄ O ₁₀ (тв., гексагональный)	– 2940,1	– 2675,2	228,9
PbBr ₂ (тв.)	– 277,4	– 260,7	161
Pb(NO ₃) ₂ (тв.)	– 451,9	—	—
Pb(NO ₃) ₂ (водн.)	– 421,3	—	—
Rb (г.)	85,8	55,8	170,0
RbCl (тв.)	– 430,5	– 412,0	92
RbClO ₃ (тв.)	– 392,4	– 292,0	152
S (тв., ромбическая)	0,00	0,00	31,88
SO ₂ (г.)	– 296,9	– 300,4	248,5
SO ₃ (г.)	– 395,2	– 370,4	256,2
SOCl ₂ (ж.)	– 245,6	—	—
Sc (тв.)	0	0	34,6
Sc (г.)	377,8	336,1	174,7
Si (г.)	368,2	323,9	167,8
SiCl ₄ (ж.)	– 640,1	– 572,8	239,3
Ti (г.)	468	422	180,3
V (тв.)	0	0	28,9
V (г.)	514,2	453,1	182,2
Zn (тв.)	0,00	0,00	41,63
Zn (г.)	130,7	95,2	160,9
ZnO (тв.)	– 348,0	– 318,2	43,9

Приложение Д. Константы равновесий в водных растворах

Д.1. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ ПРИ 25°C

Название	Формула	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Азотистая	HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$		
Аскорбиновая	$\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$	$8,0 \cdot 10^{-5}$		
Азотоводородная	HN_3	$1,9 \cdot 10^{-5}$		
Бензойная	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	$6,5 \cdot 10^{-5}$		
Борная	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$		
Бромноватистая	HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$		
Винная	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	
Гидроселенат-ион	HSeO_4^-	$2,2 \cdot 10^{-2}$		
Гидросульфат-ион	HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$		
Гидрохромат-ион	HCrO_4^-	$3,0 \cdot 10^{-7}$		
Иодная	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$		
Лимонная	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Малоновая	$\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	
Молочная	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	$1,4 \cdot 10^{-4}$		
Муравьиная	HCHO_2	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Мышьяковая	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$6,0 \cdot 10^{-10}$		
Перекись водорода	H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$		
пара-Периодная	H_3IO_6	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	
Пирофосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	
Пропионовая	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$		
Селенистая	H_2SeO_3	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	
Серная	H_2SO_4	Сильная кислота	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Сернистая	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	
Сероводород	H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	
Угольная	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Фенол	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$		
Фосфорная	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Фтористоводородная (плавиковая)	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$		
Хлорноватистая	HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$		
Хлоруксусная	$\text{HC}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$		
Цианистоводородная (синильная)	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$		
Циановая	HCNO	$3,5 \cdot 10^{-4}$		
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	

Д.2. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ОСНОВАНИЙ ПРИ 25°C

Название	Формула	K_b
Аммиак	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Гидразин	H_2NNH_2	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	HONH_2	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Метиламин	CH_3NH_2	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,4 \cdot 10^{-4}$

Д.3. ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ РЯДА СОЕДИНЕНИЙ ПРИ 25°C

Название	Формула	ПР
Бария гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-3}$
карбонат	BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$
оксалат	BaC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$
сульфат	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
фосфат	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,4 \cdot 10^{-23}$
фторид	BaF_2	$1,0 \cdot 10^{-6}$
хромат	BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Железа(II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$
карбонат	FeCO_3	$3,2 \cdot 10^{-11}$
сульфид	FeS	$6,3 \cdot 10^{-18}$
Железа(III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-38}$
Золота(I) хлорид	AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$
Золота(III) хлорид	AuCl_3	$3,2 \cdot 10^{-25}$
Кадмия гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
карбонат	CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$
сульфид	CdS	$8,0 \cdot 10^{-27}$
Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
карбонат	CaCO_3	$2,8 \cdot 10^{-9}$
сульфат	CaSO_4	$9,1 \cdot 10^{-6}$
фосфат	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
фторид	CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$
хромат	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Кобальта(II) гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
карбонат	CoCO_3	$1,4 \cdot 10^{-13}$
α -сульфид ^a	CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$
Кобальта(III) гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-44}$
Лантана иодат	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$6,1 \cdot 10^{-12}$
фторид	LaF_3	$7 \cdot 10^{-17}$
Магния гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
оксалат	MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
карбонат	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$

Продолжение табл. Д3

Название	Формула	ПР
сульфид	MnS	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Меди(I) бромид	CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$
сульфид	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
хлорид	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Меди(II) гидроксид	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
карбонат	CuCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-10}$
сульфид	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
фосфат	Cu ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-37}$
хромат	CuCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Никеля гидроксид	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
карбонат	NiCO ₃	$6,6 \cdot 10^{-9}$
оксалат	NiC ₂ O ₄	$4 \cdot 10^{-10}$
α-сульфид ^a	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Олова(II) гидроксид	Sn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-28}$
сульфид	SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$
Ртут(II) оксалат	Hg ₂ C ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-13}$
сульфид	Hg ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-47}$
хлорид	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ртут(II) гидроксид	Hg(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-26}$
сульфид	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Свинца гидроксид	Pb(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-15}$
карбонат	PbCO ₃	$7,4 \cdot 10^{-14}$
сульфат	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
сульфид	PbS	$8,0 \cdot 10^{-28}$
фторид	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
хлорид	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
хромат	PbCrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-13}$
Серебра арсенат	Ag ₃ AsO ₄	$1,0 \cdot 10^{-22}$
бромид	AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$
иодид	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
карбонат	Ag ₂ CO ₃	$8,1 \cdot 10^{-12}$
сульфат	Ag ₂ SO ₄	$1,4 \cdot 10^{-5}$
хлорид	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
хромат	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$
цианид	AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Стронция карбонат	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Хрома(III) гидроксид	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$
фторид	CrF ₃	$6,6 \cdot 10^{-11}$
Церия(III) фторид	CeF ₃	$8 \cdot 10^{-16}$
Цинка гидроксид	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
карбонат	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
оксалат	ZnC ₂ O ₄	$2,7 \cdot 10^{-8}$
α-сульфид ^a	ZnS	$1,1 \cdot 10^{-21}$

^a Некоторые соединения существуют в нескольких кристаллических формах; приставка указывает конкретную форму, для которой приведено значение ПР.

Приложение Е. Стандартные электродные потенциалы при 25°C

Полуреакция	E° , В
$\text{Ag}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.})$	+0,799
$\text{AgBr} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Br}^- (\text{водн.})$	+0,095
$\text{AgCl} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Cl}^- (\text{водн.})$	+0,222
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{CN}^- (\text{водн.})$	-0,31
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{тв.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} (\text{тв.}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{водн.})$	+0,446
$\text{AgI} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{I}^- (\text{водн.})$	-0,151
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{водн.})$	+0,01
$\text{Al}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} (\text{тв.})$	-1,66
$\text{H}_3\text{AsO}_4 (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 (\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,559
$\text{Ba}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba} (\text{тв.})$	-2,90
$\text{BiO}^+ (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,32
$\text{Br}_2 (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- (\text{водн.})$	+1,065
$\text{BrO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2 (\text{ж.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,52
$\text{Ca}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca} (\text{тв.})$	-2,87
$2\text{CO}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{водн.})$	-0,49
$\text{Cd}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd} (\text{тв.})$	-0,403
$\text{Ce}^{4+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (\text{водн.})$	+1,61
$\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$	+1,359
$\text{HClO} (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,63
$\text{ClO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,47
$\text{Co}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co} (\text{тв.})$	-0,277
$\text{Co}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{водн.})$	+1,842
$\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr} (\text{тв.})$	-0,74
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{водн.}) + 14\text{H}^+ (\text{водн.}) + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} (\text{водн.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{тв.}) + 5\text{OH}^- (\text{водн.})$	-0,13
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ (\text{водн.})$	+0,153
$\text{Cu}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,521
$\text{CuI} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.}) + \text{I}^- (\text{водн.})$	-0,185
$\text{F}_2 (\text{г.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^- (\text{водн.})$	+2,87
$\text{Fe}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe} (\text{тв.})$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{водн.})$	+0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{водн.})$	+0,36
$2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.})$	0,000
$\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.}) + 2\text{OH}^- (\text{водн.})$	-0,83
$\text{HO}_2^- (\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,88
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,776
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} (\text{ж.})$	+0,789
$2\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.})$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{ж.})$	+0,854

Продолжение приложения Е

Полуреакция	E° , В
I_2 (тв.) + $2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ (водн.)	+0,536
IO_3^- (водн.) + $6H^+$ (водн.) + $5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2$ (тв.) + $3H_2O$ (ж.)	+1,195
K^+ (водн.) + $e^- \rightleftharpoons K$ (тв.)	-2,925
Li^+ (водн.) + $e^- \rightleftharpoons Li$ (тв.)	-3,05
Mg^{2+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Mg$ (тв.)	-2,37
Mn^{2+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Mn$ (тв.)	-1,18
MnO_2 (тв.) + $4H^+$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ (водн.) + $2H_2O$ (ж.)	+1,23
MnO_4^- (водн.) + $8H^+$ (водн.) + $5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ (водн.) + $4H_2O$ (ж.)	+1,51
MnO_4^- (водн.) + $2H_2O$ (ж.) + $3e^- \rightleftharpoons MnO_2$ (тв.) + $4OH^-$ (водн.)	+0,59
HNO_2 (водн.) + H^+ (водн.) + $e^- \rightleftharpoons NO$ (г.) + H_2O (ж.)	+1,00
NO_3^- (водн.) + $4H^+$ (водн.) + $3e^- \rightleftharpoons NO$ (г.) + $2H_2O$ (ж.)	+0,96
Na^+ (водн.) + $e^- \rightleftharpoons Na$ (тв.)	-2,71
Ni^{2+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Ni$ (тв.)	-0,28
O_2 (г.) + $4H^+$ (водн.) + $4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (ж.)	+1,23
O_2 (г.) + $2H_2O$ (ж.) + $4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ (водн.)	+0,40
O_2 (г.) + $2H^+$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ (водн.)	+0,68
O_3 (г.) + $2H^+$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons O_2$ (г.) + H_2O (ж.)	+2,07
Pb^{2+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Pb$ (тв.)	-0,126
PbO_2 (тв.) + HSO_4^- (водн.) + $3H^+$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons PbSO_4$ (тв.) + $2H_2O$ (ж.)	+1,685
$PbSO_4$ (тв.) + H^+ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Pb$ (тв.) + HSO_4^{2-} (водн.)	-0,356
$PtCl_4^{2-}$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Pt$ (тв.) + $4Cl^-$ (водн.)	+0,73
S (тв.) + $2H^+$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons H_2S$ (г.)	+0,141
H_2SO_3 (водн.) + $4H^+$ (водн.) + $4e^- \rightleftharpoons S$ (тв.) + $3H_2O$ (ж.)	+0,45
HSO_4^- (водн.) + $3H^+$ (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3$ (водн.) + H_2O (ж.)	+0,17
Sn^{2+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Sn$ (тв.)	-0,136
Sn^{4+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ (водн.)	+0,154
Zn^{2+} (водн.) + $2e^- \rightleftharpoons Zn$ (тв.)	-0,763

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная температура газа 1, 282–284, 293–294
Абсолютная энтропия 2, 179
Адгезия 1, 351
Аддитивность теплот реакций 1, 118
Аддукт 2, 100
Аденин 2, 461
Аденозинфосфат 2, 191–192, 326–327
Адсорбция 1, 38; 2, 347
Азиды 2, 317
Азот
 в атмосфере 2, 318–319
 – биологических системах 2, 320
 кругооборот 2, 319–321
 оксиды 1, 317–318, 322, 324, 328–331
 получение 2, 315
 применение 2, 315–316
 распространенность 2, 315
 свойства 1, 266; 2, 313–315, 319
 соединения 2, 316–319, 322
 строение молекулы 1, 261
 фиксация 2, 40–41, 315
Азотная кислота 1, 78; 2, 318–319
Азотоводородная кислота 2, 316–317
Активность фермента 2, 450–451
Активные металлы 1, 176
 восстановление 2, 224
 применение 2, 233
Активный ил 2, 160
Активный центр катализатора 2, 28
Активный центр фермента 2, 450
 блокирование 2, 452–454
 число оборотов 2, 452
Актиниды 1, 175
Алифатические соединения 2, 409
 реакции замещения 2, 425
Алифатические спирты 2, 428
Алкалоз 2, 118
Алканы 2, 408–414, 425. *См. также* Парафины
 изомеры 2, 411
 неразветвленные 2, 409–411, 419–420
 номенклатура 2, 411–412
 применение 2, 409
 разветвленные 2, 410–411
 реакции замещения 2, 425
 структура 2, 413–414
 циклические 2, 413
Алкены 2, 408–409, 414–416, 422–425. *См. также* Олефины
 гидрирование 2, 423
 изомерия 2, 415–416
 номенклатура 2, 415–416
 полимеризация 2, 423–425
 реакция присоединения 2, 422–423
Алкилсульфонат 2, 325
Алкильные группы 2, 412
Алкины 2, 408–409, 416, 422–423. *См. также* Ацетилены
 номенклатура 2, 416
 реакции присоединения 2, 422–423
Аллотропия 1, 265–269, 283; 2, 301, 308, 321, 327
 кислорода 2, 301
 мышьяка 2, 327
 неметаллов 2, 283
 селена 2, 308
 серы 2, 308
 сурьмы 2, 327
 теллура 2, 308
 фосфора 2, 321
Алмаз
 ковалентный кристалл 1, 372
 структура и свойства 1, 267–268
 теплота образования из графита 1, 120
 химическая связь 2, 285
Алюминий
 в минералах 2, 345–346
 восстановление 2, 224–225
 коррозия 2, 233
 получение 2, 354
Алмосиликаты 2, 345–346
Альдегиды 2, 430–431
 загрязнители атмосферы 1, 330
Альфа-излучение 2, 246, 249
 действие на организм 2, 263
 свойства 1, 48–51
Альфа-частицы 2, 246, 250–252
Амидная связь 2, 433, 444, 447
Амиды 2, 433
Аминокислоты 2, 444–447
Амины
 в лекарственных препаратах 2, 91
 слабые основания 2, 89–91
Аммиак
 загрязнитель атмосферы 1, 327
 получение 1, 78; 2, 41, 45, 53
 применение 2, 316–319
 свойства 1, 79; 2, 89, 316
Аммоний
 нитрат 2, 319
 растворимость соли 1, 408
 сульфат 1, 327
Аморфные вещества 1, 353, 373–375
 кристалличность 1, 375
Амфотерность 1, 225–226; 2, 132–133
Анализ размерностей 1, 27–29
Анализ химический 1, 89–91
Ангидриды
 кислотные 2, 284
 основные 2, 284
Ангстрем, единица измерения длины волны 1, 51
Анемия
 вследствие недостатка гемоглобина 2, 376
 серповидноклеточная 2, 448
Анионы, номенклатура 1, 61–62
Анод гальванического элемента 2, 205
Анодные шламы 2, 227
Анортит 2, 346

- Антитетонирующие присадки к бензину 2, 292, 420
 Апатиты 2, 321, 325–326
 Апофермент 2, 451
 Аргон 2, 286
 Ареометр 2, 218
 Ароматические углеводороды 2, 409
 гидрирование 2, 417
 номенклатура 2, 418
 октановое число 2, 420
 реакции замещения 2, 426–427
 – присоединения 2, 423
 устойчивость 2, 417
 электронная структура 1, 252–253
 Асбесты 2, 344–345
 Астат 2, 289
 Атмосфера, единица измерения давления 1, 277
 Атмосфера земная
 загрязнение 1, 324–336; 2, 59
 состав 1, 313–314
 строение 1, 311–313
 температура 1, 311–312
 фотохимические процессы 1, 315–317
 Атмосферное давление
 зависимость от высоты 1, 312
 стандартное 1, 276
 Атомизация 1, 214
 Атомная бомба 1, 296; 2, 262, 268–269
 Атомная единица массы 1, 83
 Атомная масса (вес) 1, 82
 Атомное оружие 2, 273
 Атомные орбитали
 водородоподобного атома 1, 154–160
 гибридизация 1, 245
 многоэлектронного атома 1, 167–169
 сжатие 1, 185
 узлы см. Узлы
 эквивалентные 1, 245
 Атомные радиусы 2, 284
 Атомные электростанции 2, 262, 266, 269–270
 Атомный номер элемента 1, 52, 170; 2, 244
 Атомы
 атомистические представления 1, 42–43
 возбужденные 1, 149
 квантовомеханическое описание, одноэлектронные 1, 153–156
 – многоэлектронные 1, 167–169
 модель Бора 1, 147–151
 размеры 1, 185, 204
 состав внутренний 1, 44–54
 электронные конфигурации 1, 170–177
 – оболочки 1, 177–179
 энергии ионизации 1, 150
 Ацетаты, растворимость 1, 408
 Ацетилен, химическая связь 1, 251
 Ацетилены 2, 408. См. также Алкины
 Ацетон 2, 431
 Ацидоз 2, 118–119
 Аэрация 2, 158, 160
 Аэрозоли 1, 419
 в фотохимическом смоге 1, 331
 распыление с хлорфторметанами 1, 323–324
 Бактерии
 синтез хелатообразователей 2, 377
 фиксация азота 2, 41, 320
 Бария сульфат 2, 350
 Барометр ртутный 1, 277
 Барьер реакции 2, 18
 Белок 2, 244–450
 вторичная структура 2, 448–449
 денатурация 2, 449–450
 калорийность 1, 127
 первичная структура 2, 448
 третичная структура 2, 449
 Бензин 2, 419–420
 теплотворная способность 1, 128
 Бензол
 реакции 2, 417, 426–427
 структура 1, 251–252; 2, 408, 417
 Бензо[а]пирен 1, 252
 Бета-излучение 2, 246, 249
 действие на организм 2, 263
 Бета-частицы 1, 49; 2, 246, 250–251
 Бетон 2, 348–349
 Бимолекулярные реакции 2, 20
 Биологическая активность
 белков 2, 449
 ферментов 2, 451
 Биологическое накопление
 радиоизотопов 2, 263–264
 токсичных веществ 2, 164
 Биополимеры 2, 443
 Биосфера 2, 441–463
 Биохимическая потребность в кислороде см. Пресная вода
 Благородные газы 1, 55; 2, 286
 соединения 2, 287–288
 электронные конфигурации 1, 173–174
 энергия ионизации 1, 181
 Благородные металлы 2, 341
 Блокирование активного центра фермента 2, 452–454
 Бомбардировка атомных ядер 2, 245, 251–252
 Бор 2, 328
 Боргидрид-ион 2, 328
 Борная кислота 2, 328
 Бром 2, 288–292
 получение 2, 149
 реакции с углеводородами 2, 426–427
 Бромоводород 2, 293–294
 Бромоний-ион 2, 427
 Бура 2, 328
 Бутан 2, 409–411
 Бутены 2, 415
 Буферная емкость 2, 115
 Буферные растворы 2, 113–119
 Бэр, единица эквивалентной дозы излучения 2, 265
 Валентность 1, 197; 2, 385
 Валентные оболочки 1, 198, 213
 Валентные (льюисовы) структуры 1, 206, 234, 237, 258
 правила составления 1, 208–209
 резонансные 1, 210–211
 Валентные углы 1, 234, 236
 Вандерваальсовы постоянные 1, 301
 Вандерваальсовы силы 1, 366
 Вещества 1, 9
 классификация 1, 36
 чистые 1, 35, 39
 Взвеси 1, 418
 Взрывчатые вещества 2, 319
 Винилхлорид 2, 289
 Висмут 2, 314, 327
 Витамины, растворимость 1, 401
 Влажность воздуха 1, 348–349
 Внешнее ядро Земли 2, 337, 339
 Внутреннее ядро Земли 2, 337, 339
 Внутренние переходные элементы 1, 176
 Вода см. также Морская вода, Пресная вода
 автоионизация 2, 75
 в атмосфере 1, 317, 333–335
 жесткость 2, 159
 загрязнение металлами 2, 161–165
 ионное произведение 2, 93
 кислотно-основные свойства 2, 76
 морская 2, 144–149
 подготовка 2, 158–161
 растворитель 1, 393–396, 399–400, 408
 соленая 2, 144, 156
 тройная точка 1, 376
 умягчение 2, 158–160
 фазовая диаграмма 1, 376

- Водные растворы
качественный анализ на металлы 2, 133–136
равновесия 2, 110–136
солей, кислотно-основные свойства 2, 94–95
- Водород
молекулы 1, 207
получение 2, 315
соединение 2, 316–317
теплотворная способность 1, 128
ядерные реакции 2, 273
- Водородная бомба 2, 262, 269, 273
- Водородная связь 1, 367–371
в белках 2, 449
– ДНК 2, 463
- Водородный показатель pH 2, 76–79
буферный раствор 2, 115
водные растворы солей 2, 95
- Водородный фонтан 1, 296
- Водородный электрод 2, 208
- Воздух. *См. также* Влажность воздуха
загрязнители 1, 93, 324–325, 330
состав 1, 14, 313–314
- Возраст объектов, радиометрическое определение 2, 255–256
- Волновая механика 1, 151
- Волновые функции 1, 153
атома водорода 1, 157–160
- Волны
материальные 1, 151–152
электромагнитные 1, 139–141
- Восстановители 2, 199, 210–211
- Восстановление 1, 219; 2, 199
активных металлов 2, 224
алюминия 2, 224–225
меди 2, 226
руд 2, 356–358
электрохимическое 2, 205
ядерного топлива 2, 271–272
- Вращение
вокруг двойной связи 2, 415–416
плоскости поляризации света 2, 445
- Вторичная структура белка *см.* Белок
- Вторичные спирты *см.* Спирты
- Второй закон термодинамики *см.* Закон
- Вульфенит 2, 340
- Выветривание 2, 346
- Выплавка металлов из руд 2, 356–359
- Высокоспиновые комплексы 2, 396–398
- Выхлопные газы 1, 328–331
- Выщелачивание 2, 355–356
- Вязкость 1, 350–351
- Газы
абсолютная температура 1, 282–283
выхлопные 1, 328–331
идеальные 1, 278–280
парциальные давления 1, 285–286
плотность 1, 281, 288
распределение молекул по скоростям 1, 291
растворимость в воде 1, 399, 402–403
реальные 1, 301
сжимаемость 1, 275, 281, 343
средняя длина свободного пробега молекул 1, 297–298
теплопроводность 1, 298
- Галогенид-ион 2, 294
- Галогениды
гидролиз 2, 294
несиликатные минералы 2, 341
- Галогеноводороды 2, 292–295
дипольные моменты 1, 242
получение 2, 323
присоединение к углеводородам 2, 422
- Галогены 1, 54, 265; 2, 288–292
кислородсодержащие кислоты 2, 296–299
реакции 2, 422–423, 425–427
- Гальванический элемент 2, 205–221
никель-кадмиевый 2, 219
свинцовая аккумуляторная батарея 2, 217
сухой 2, 219
цинк-медный 2, 205–207
электродвижущая сила 2, 207, 212–215
- Гамма-излучение 1, 49; 2, 246
действие на организм 2, 263
- Гардистонит 2, 342
- Гексафторкремневая кислота 2, 294
- Гелий 2, 287
- Гем 1, 331–332; 2, 376
- Гемоглобин 1, 331–333; 2, 376, 448
- Гемоллиз 1, 416
- Генетическое действие радиоактивного излучения 2, 264
- Геометрическая изомерия *см.* Изомерия
- Геометрическая структура молекул *см.* Молекулы
- Гептан 2, 419
- Германий 1, 269
- Гибридизация 1, 245–251
- Гибридные орбитали 1, 247–248, 253
- Гидразин 2, 316
- Гидратация 1, 394
- Гидриды элементов второго периода 1, 207
- Гидрирование
алкенов 2, 417, 423
бензола 2, 417
жиров 2, 459
этилена 2, 28
- Гидроксиды
амфотерность 2, 132–133
кислотно-основные свойства 2, 96–99
несиликатные минералы 2, 341
растворимость 1, 408
- Гидроксилламин 2, 316–317
- Гидролиз
дисахаридов 2, 456
жиров 2, 459–460
ионов металлов 2, 100–102
крахмала 2, 457
основной 2, 429
целлюлозы 2, 458
- Гидроселениты 2, 311
- Гидросульфат-ион 2, 293
- Гидросульфаты 2, 310
- Гидросфера 2, 143
- Гипероксиды 2, 303
- Гипертонический раствор 1, 415
- Гипосульфит 2, 310, 374
- Гипотеза 1, 14–15
Авогадро 1, 82, 86, 279, 314
Де Бройля 1, 151
- Гипотонический раствор 1, 415
- Гипохлориты 2, 297
- Гипс 2, 340, 348
- Гликоген 2, 457–458
- Глины 2, 346–347
- Глицерин 2, 319
- Глюкоза 2, 442, 454–456
изомеры 2, 455
- Глюкопираноза 2, 455
- Голофермент 2, 451
- Гомологические ряды 2, 410–411
- Горение 1, 13–14, 74, 77
- Горные породы 2, 341, 346
- Горючие ископаемые 1, 128
- Гравиметрический множитель 1, 92
- Графит 1, 120
структура и свойства 1, 268–269
- Гуанин 2, 461
- Давление 1, 349
газа 1, 276–277

- насыщенных паров 1, 345
 – – воды 1, 290
 паров растворителя 1, 411–412
 Дакрон 2, 434
 Дальний порядок 1, 343
 Дативная связь 1, 213
 Движущая сила реакции 1, 409; 2, 184
 Двойная связь 1, 208
 в молекуле этилена 1, 249–250
 сопряженная 2, 442
 Двойная спиральная структура ДНК 2, 463
 Двухатомные молекулы 1, 258–262, 264
 Дебай, единица измерения дипольного момента 1, 241
 Дезоксигемоглобин 2, 376
 Дезоксирибоза 2, 461
 Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 2, 460–463
 Дейтерий, ядерные реакции 2, 273
 Делокализация электронов 1, 251–253
 в бензоле 1, 251–252; 2, 417–418
 – графите 1, 269
 Денатурация см. Белок
 Детергенты 1, 421
 Дефект массы 2, 261
 Джоуль, единица измерения энергии 1, 114
 Диаграммы
 контурных волновых функций 1, 255
 молекулярно-орбитальные 1, 259–260
 орбитальные 1, 172, 245
 энергетических уровней атома 1, 168
 – – двухатомных молекул 1, 261
 – – октаэдрических комплексов 2, 391
 – – плоско-квадратных комплексов 2, 398
 – – тетраэдрических комплексов 2, 398
 Диализ 1, 422
 Диамагнетизм 2, 387
 Дибромэтан 2, 292
 Динамическое равновесие 1, 398
 Диполь-дипольные силы 1, 363–364
 Дипольный момент 1, 241–242
 Дисахариды 2, 456–457
 Дисперсионные силы 1, 364–366
 Диссоциативная рекомбинация 1, 318
 Диссоциация 1, 314
 Дистилляция 1, 37
 Дифракция рентгеновских лучей 1, 353–356
 Диффузия 1, 295–297
 Дихлорэтан 2, 289
 Длина волны 1, 141
 Длина связи 1, 234
 азот–азот 1, 208
 в молекуле водорода 1, 258
 – молекулах щелочных металлов 1, 258
 углерод–углерод 1, 251
 Доза излучения 2, 265–266
 безопасность атомных электростанций 2, 271–272
 поглощенная 2, 265
 предельная 2, 266
 Доменная печь 2, 356–357
 Донорно-акцепторная связь 1, 213
 в комплексах 2, 371
 Донорный атом лиганда 2, 372
 Дополнительные цвета 2, 389–390
 Драгоценные камни, окраска 2, 394
 Дырки в плотноупакованных структурах 2, 352–353
 Единицы измерения, система СИ 1, 17
 Железо
 в биологических системах 2, 376
 – почве 2, 377
 выплавка 2, 356–358
 гальванизированное 2, 232
 защита от коррозии 2, 231–233
 коррозия 2, 230–232
 сплавы 2, 233
 хелатированное 2, 377
 Желчные соли 2, 460
 Жидкости 1, 34
 вязкость 1, 350
 ионные 1, 362
 испарение 1, 345–346
 капиллярный подъем 1, 351
 летучесть 1, 347
 поверхностное натяжение 1, 350–352
 свободный объем 1, 342
 сжимаемость 1, 343
 смешиваемые 1, 399
 температура кипения 1, 349–350
 Жирные кислоты 2, 459–460
 Жиры 2, 458–460
 калорийность 1, 127
 Загрязнение
 атмосферы 1, 324–336; 2, 59
 окружающей среды радиоактивными отходами 2, 271–272
 воды 2, 161–165
 Закон
 Бойля – Мариотта 1, 280–281, 294
 второй термодинамики 2, 172, 177–178
 Гей-Люссака 1, 282–283, 294
 Генри 1, 402
 Гесса 1, 118
 Грэхема 1, 295–296
 Дальтона (парциальных давлений) 1, 285–286, 314
 действующих масс 2, 42–43
 кратных отношений 1, 43
 научный, определение 1, 14
 первый термодинамики 1, 111, 119; 2, 171–172, 178
 постоянства состава 1, 40
 Рауля 1, 411
 соединяющихся объемов 1, 279
 сохранения массы 1, 72–73
 – материи 1, 43
 третий термодинамики 2, 179
 Шарля 1, 284–285, 294
 Замедлители нейтронов 2, 269
 Замещение ионов в минералах 2, 354
 Замещение в углеводородах 2, 425–427
 Заряд
 нейтрона 1, 51
 протона 1, 51
 электрона 1, 47
 ядра, эффективный 1, 167
 Затвердевание 1, 346–347
 раствора, понижение температуры 1, 413–414
 Защита от коррозии 2, 227
 Значение цифры 1, 24–26
 Золото
 анодные шламы 2, 227
 выщелачивание 2, 355–356
 промывка 2, 355
 сплавы с серебром 2, 363
 Зонная плавка 2, 359
 Зонная структура металлов 2, 361–363
 Известкование почвы 2, 347
 Известково-содовый процесс 2, 159–160
 Известковый раствор 2, 351
 Известняк 2, 347–351
 Излучение
 радиоактивное см. Радиоактивное излучение
 электромагнитное 1, 139–141, 143
 Изомерия 2, 380–384, 411, 415, 445, 455
 геометрическая 2, 381–382
 конфигурационная 2, 445
 координационная 2, 380
 оптическая см. Оптическая изомерия
 положения 2, 380

- структурная 2, 380
цис-транс 2, 381, 382
Изооктан 2, 419
Изопропиловый спирт 2, 429
окисление 2, 431
Изотонический раствор 1, 415
Изотопы 1, 52
естественные 2, 244, 254
искусственные 2, 252, 254
радиоактивные 2, 245, 249, 250, 254
разделение 1, 296
синтез 2, 252
устойчивость 2, 248–250
Изоэлектронные ряды 1, 205
Инвертированный сахар 2, 456
Ингибирование фермента 2, 454
Индикаторы кислотно-основные 1, 99; 2, 119–123
Инертные комплексы см. Комплексы
Инсектициды 2, 292
Интенсивные свойства 1, 23
Интергалогенные соединения 2, 295–296
Интермедиаты 2, 22–23
Интерметаллические соединения 2, 365
Интерференция света 1, 354
Иод 1, 265; 2, 288–289, 292
Иод-131, радиоизотоп 2, 254
Иодная кислота 2, 297
Иодоватая кислота 2, 297
Иодоводород 2, 293–294
Ион-дипольные силы 1, 363
Ион-ионные силы 1, 362
Ионизация 1, 314
Ионизирующее излучение 2, 265–266
Ионная связь 1, 197–203
Ионное произведение 2, 127
Ионные радиусы 1, 203–205; 2, 353
Ионные соединения 1, 206
растворимость в воде 1, 407
Ионы 1, 58
водородоподобные 1, 156
гидратированные 1, 394
изоэлектронные 1, 205
металлов 2, 100–102
номенклатура 1, 60–62
Ионы-наблюдатели 1, 407
Искусственные изотопы 2, 252–254
Испарение 1, 345, 347–348
Испускание позитрона 2, 247, 249

Кажущаяся константа равновесия 2, 172
Калий
иодид 2, 292
хлорат 2, 302
Калий-40, радиоизотоп 2, 254
Калорийность пищевых продуктов 1, 126–128
Калориметр 1, 123–125
Калориметрическая бомба 1, 123, 126
Калориметрия 1, 122–126
Калория, единица измерения теплоты 1, 114
Кальций
в воде 2, 159
карбонат 2, 349–351
– разложение 2, 48
– растворимость 2, 147
оксид 2, 351, 357. См. также Негашеная известь
Кальцит 2, 340, 349
Канцерогены 1, 252–253; 2, 292
Каолинит 2, 347
Карбоксигемоглобин 1, 332–333
Карбонат-ион 2, 373
Карбонаты
несиликатные минералы 2, 341
превращение в оксиды 2, 349
растворимость 2, 134
Карбонилирование 2, 432
Карбонильная группа 2, 430
Карбоновые кислоты 2, 431–432
Карстовые образования 2, 349–351
Катализ 2, 25–31
гетерогенный 1, 326; 2, 28–29
гомогенный 2, 26–27
Катализаторы 1, 322, 326; 2, 25, 58
Каталитические яды 2, 31
Каталитические преобразователи 2, 29–31
Катионы 1, 60–62
Катод гальванического элемента 2, 205
Катодная защита металлов 2, 232–233
Катодные лучи 1, 45
Качественный анализ 2, 133–136
Квантовая механика 1, 151
Квантовомеханическая модель атома 1, 153–154
Квантовые числа 1, 147, 154–155, 169
главное 1, 147, 154
магнитное 1, 155
орбитальное 1, 154
спиновое 1, 169
Квант энергии 1, 143–144
Кварц
минералы 2, 340–341
структура 2, 344–345
Кельвин, единица измерения температуры 1, 22
Керосин 2, 419–420
Кетоны 2, 430–431
Кинетическая энергия см. Энергия
Кинетическое уравнение реакции 2, 9
Кипение 2, 181
Кислород
аллотропия 1, 265; 2, 301
в атмосфере 1, 318–324
– морской воде 2, 148
– пресной воде 2, 157
горение 1, 77
изотопы 1, 53
кругооборот 2, 304–305
молекулярные орбитали 1, 261–262
парамагнетизм 1, 262–263
получение 2, 302
применение 2, 304
распространенность 2, 302
реакции 1, 223–226
свойства 2, 300, 303
структура 1, 265
фотодиссоциация 1, 315–317, 320
энергия диссоциации 1, 315
Кислородно-конвертерный процесс 2, 359
Кислотно-основные реакции 2, 112–113
Кислотно-основные сопряженные пары 2, 73–74
Кислоты
водные растворы 2, 69–72, 79
– – электропроводность 2, 85
как электролиты 1, 406
кислородсодержащие 2, 97–99
львиные 2, 100
многоосновные 2, 87–89
нейтрализация 1, 79
неорганические, масштабы производства 1, 78
– номенклатура 1, 63–64
сильные 2, 80–81
слабые 2, 81–86
Кислый дождь 1, 326–327
Климат 1, 333–336
Коагуляция 1, 421
Кобальт-60, радиоизотоп 2, 253, 255
Ковалентная связь 1, 197, 206–208
кратность 1, 208
полярность 1, 217–219
прочность 1, 214–215
Ковкость металлов 2, 360–361
Когезия 1, 351, 362
Кокс 2, 356–358
Количественный анализ 2, 133

- Коллигативные свойства растворов 1, 411–417
 Коллоиды 1, 418–419
 гидрофильные 1, 420–421
 гидрофобные 1, 420–421
 Комплексные ионы 1, 58
 высокоспиновые 2, 396
 изомерия 2, 380–384
 инертные 2, 384–385
 константы образования 2, 374
 лабильные 2, 384–385
 низкоспиновые 2, 396
 номенклатура 1, 61–63; 2, 377–379
 структура 2, 370–373
 устойчивость 2, 384–385
 Комплексообразование
 влияние на растворимость 2, 130–131
 константы 2, 131
 Комплексообразователи в растворе 2, 374
 Комплексы
 высокоспиновые 2, 396–398
 инертные 2, 384–385
 координационная сфера 2, 371
 координационное число 1, 360; 2, 372, 373
 низкоспиновые 2, 396
 октаэдрические 2, 372, 391–398
 плоско-квадратные 2, 372, 398–399
 тетраэдрические, структура 2, 372
 – теория кристаллического поля 2, 398–399
 фермент–субстрат 2, 452–453
 Комплементарность цепей ДНК 2, 463
 Конвертер кислородный 2, 359
 Конденсации реакция
 аминокислот 2, 447
 борной кислоты 2, 328
 моносахаридов 2, 456
 нуклеотидов 2, 461
 фосфористой кислоты 2, 324–325
 фосфорной кислоты 2, 324–325
 Конденсационные полимеры *см.* Полимеры
 Конденсация паров 1, 345, 347
 Константы
 диссоциации воды 2, 75
 – кислот 2, 82, 496
 – оснований 2, 89, 497
 кислотности K_a 2, 81, 92
 комплексообразования 2, 374
 основности K_b 2, 90, 92
 равновесия 2, 41–48, 50, 51, 54–55, 172, 188–189
 скорости реакции 2, 9
 Контрольные стержни ядерных реакторов *см.* Ядерные реакторы
 Конфигурационная изомерия *см.* Изомерия и Оптическая изомерия
 Концентрация
 миллионная доля 1, 317
 молярная доля 1, 390
 моляльная 1, 390
 молярная 1, 95, 389
 нормальная 1, 392
 процентная 1, 389
 равновесная 2, 51
 Концентрированные растворы *см.* Растворы
 Координационная изомерия *см.* Изомерия
 Координационная связь 1, 213
 Координационные соединения 2, 370–376
 изомерия 2, 380–386
 кинетическая устойчивость 2, 384–385
 магнитные свойства 2, 387
 номенклатура 2, 377–379
 окраска 2, 387–390, 393–394
 теория строения 2, 390–400
 – – Вернера 2, 385–386
 Кора Земли 2, 337–340
 Коррозия 2, 230–233. *См. также* Защита от коррозии
 Корунд 2, 340
 Кофактор 2, 450
 Кофермент 2, 450–454
 Коэффициент качества излучения 2, 265
 Кратная связь 1, 208
 гибридизация орбиталей 1, 249–253
 предсказание структуры 1, 239
 Крахмал 2, 457
 Крекинг 2, 419–420
 Кремний, структура 1, 269; 2, 286
 Кренация 1, 416
 Кривые
 нагрева 1, 376–377
 титрования 2, 121–123
 Криптон-85, радиоизотоп 2, 263
 Криптон 1, 352
 фторид 2, 288
 Кристаллизация 1, 398
 Кристаллиты 1, 374
 Кристаллическая решетка 1, 353–361
 узлы *см.* Узлы
 элементарная ячейка 1, 356–361
 Кристаллические вещества
 атомные 1, 371
 ионные 1, 199, 372; 2, 352–353
 ковалентные (каркасные) 1, 372
 металлические 1, 372–373; 2, 360
 молекулярные 1, 371
 Кристаллические структуры
 дырки 2, 352–353
 плотноупакованные 2, 351–353, 358–361
 – гексагональные 1, 360
 – кубические 1, 353
 типы 1, 200
 число ближайших соседей 2, 282–283, 360
 Кристаллы
 атомные 1, 371
 ионные 1, 372; 2, 352–353
 ковалентные 1, 372
 Критическая масса в ядерных реакциях *см.* Ядерные реакции
 Критическая температура 1, 352–353
 Критическое давление 1, 352–353
 Кровь
 буферные свойства 2, 113, 118
 осмотические явления 1, 416
 очистка 1, 422
 содержание карбоксигемоглобина 1, 333
 Ксенон 1, 352
 соединения 2, 287–288
 Ксерокопирование 2, 309
 Кюри, единица измерения радиоактивности 2, 265
 Кюри-242 2, 253
 Лактоза 2, 456
 Лантаниды 1, 175
 Лед
 кристаллическая структура 1, 369; 2, 175
 плавление 2, 174
 Лейкемия 2, 264
 Лекарственные препараты, применение хелатов 2, 377
 Летучесть 1, 347
 Лиганды 2, 370, 378
 бидентатные 2, 373
 донорный атом 2, 372
 монодентатные 2, 373–374
 номенклатура 2, 378–379
 полидентатные 2, 373
 сила 2, 394
 спектрохимический ряд 2, 394
 хелатные 2, 373
 Лимитирующая (скоростьопределяющая) стадия *см.* Реакции
 Линейная модель действия радиоактивного излучения 2, 264–266
 Липазы 2, 460
 Литий

- молекулярные орбитали 1, 257, 261
нитриды 2, 316
Лондоновские силы 1, 364–366
Лучи
 катодные 1, 45
 радиоактивные 1, 48
 рентгеновские 1, 47
Льюисовы структуры *см.* Валентные структуры
- Магическое число нуклонов 2, 248
Магний
 в воде 2, 159
 нитриды 2, 316
 получение 2, 150–152
 хлориды 1, 201
Магнитные свойства
 кислорода 1, 262–263
 координационных соединений 2, 387, 394–396
Макромолекулы 2, 443
Мальтоза 2, 456
Мантия Земли 2, 337–339
Маскирующие агенты 2, 374
Масла 2, 458–460
Масса
 дефект 2, 260–261
 нейтрона 1, 51
 протона 1, 51
 связь с энергией 2, 260
 электрона 1, 47
Массовое число
 нуклида 2, 244
 элемента 1, 52
Масс-спектр 1, 85–86
Масс-спектрометр 1, 84–85
Материя 1, 9
 закон сохранения 1, 43
Медь
 выплавка 1, 92–93
 губчатая 2, 358
 рафинирование электролитическое 2, 359
Межмолекулярные силы 1, 361–378
Мезопауза 1, 311
Мембраны полупроницаемые 1, 415, 421; 2, 154–156
Мениск жидкости 1, 351
Метаболизм
 белков 1, 127
 живой клетки 2, 191–192
Металлическая связь 1, 197, 372–373; 2, 360–362
Металлические свойства 2, 282–284
Металлоиды 1, 55; 2, 283. *См. также* Полуметаллы
Металлургия 2, 354–359
 восстановление руд 2, 356–358
 выплавка 2, 356–358
 предварительная обработка 2, 355–356
 рафинирование металлов 2, 358–359
Металлы
 благородные 2, 341
 в биологических системах 2, 375–377
 – периодической таблице 1, 55
 выплавка 2, 356–358
 загрязнители воды 2, 161–165
 зонная структура 2, 361–363
 ковкость 2, 360–361
 кристаллическая структура 2, 360
 переходные *см.* Переходные металлы
 пластичность 2, 360–361
 получение 2, 354–359
 рафинирование 2, 358–359
 теплопроводность 2, 360–361
 токсичность 2, 163
 физические свойства 2, 360–363
 химическая связь 1, 372–373; 2, 360–363
Метан 2, 409
 как загрязнитель атмосферы 1, 324
Метанол
 получение 2, 428
 смесь с бензином 2, 429
Метилэтилкетон 2, 431
Механизмы реакций 2, 20–25
Меченые атомы 2, 24, 259–260
Миллионные доли 1, 317
Минералы 2, 340–354
 возраст 2, 256
 замещение ионов 2, 354
 кристаллические структуры 2, 351–354
 несиликатные 2, 341, 349–351
 нестехиометрические 2, 354
 силикатные 2, 341–349
Многостадийные реакции 2, 21
Модель
 атома водорода *Бора* 1, 147–151
 ключа и замка для действия ферментов 2, 453–454
Молекулы
 вращательное движение 2, 179
 геометрическая структура 1, 234, 239–240
 двухатомные 1, 56
 дипольные моменты 1, 241–243
 колебательное движение 2, 179
 объем 1, 299–301
 полярность 1, 241–243
 притяжение межмолекулярное 1, 299–301
 скорость движения в газе 1, 291
 средняя длина свободного пробега 1, 297
 средняя кинетическая энергия 1, 292
 форма 1, 234
 электронная структура 1, 207, 253
Молекулярная масса 1, 84
 установление из коллигативных свойств 1, 417–418
Молекулярная орбиталь 1, 254–264
двухатомных молекул 1, 255–265
 – полярных 1, 264–265
делокализация 1, 251–253; 2, 361
разрыхляющая 1, 255, 257, 259
связывающая 1, 255, 257, 259
Молекулярно-кинетическая теория
 газов 1, 291
 конденсированных фаз 1, 342–344
Молекулярные кристаллы 1, 371
Молекулярные формулы 1, 56
Молекулярные часы 2, 255
Моль 1, 86–88
Мольная доля 1, 314
Молярная константа
 повышения температуры кипения 1, 413
 понижения температуры затвердевания 1, 413–414
Молярная концентрация 1, 390
Молярная газовая постоянная *R* 1, 280
Монетные сплавы 1, 188–189
Монодентатные лиганды *см.* Лиганды
Мономеры 2, 423
Мономолекулярные реакции 2, 20
Моносахариды 2, 456
Морская вода
 биохимические процессы 2, 147–149
 буферные свойства 2, 113–114
 зона фотосинтеза 2, 148
 извлечение сырьевых ресурсов 2, 149–152
 опреснение 2, 152–156
 растворимость CO_2 2, 145–147
 состав 2, 144–145
Мочевина
 история синтеза 2, 407
 применение 2, 319–320, 350
Мусковит 2, 345
Мыло, моющее действие 1, 241
Мышь
 аллотропия 1, 267; 2, 327
 оксиды 2, 327
 распространенность в природе 2, 327
 свойства 2, 313–314, 327

- Найлон 2, 433–434
 Напряженные структуры
 в белом фосфоре 1, 266–267
 – циклоалканах 2, 414
 Насыщенный пар 1, 345
 Насыщенный раствор *см.* Раствор
 Натрия 2, 222
 гидроксид 1, 78; 2, 223
 гипохлорит 2, 291
 нитрат 2, 315
 хлорид, кристаллическая структура 1, 199, 356–358
 – получение из морской воды 2, 149
 – растворение 1, 393–394
 цианид 2, 355
 Негашенная известь. *См. также* Кальция оксид
 восстановление металлических руд 2, 357
 известкование почвы 2, 347
 известковый раствор 2, 351
 производство стекла и цемента 2, 347–349
 Нейтронно-протонное отношение 2, 248–249
 Нейтроны 1, 51
 бомбардировка ядер 2, 253
 магическое число 2, 248
 Неметаллы 1, 55; 2, 282–284
 Ненасыщенные углеводороды 2, 414, 416
 Ненасыщенный раствор *см.* Раствор
 Неон
 применение 2, 286
 электронная конфигурация 1, 177
 Нептуний 2, 253
 Неразветвленные алканы *см.* Алканы
 Несамопроизвольные процессы
 в биохимических системах 2, 191–192
 – живых организмах 2, 442
 условия протекания 2, 190–191
 Нефть
 переработка 2, 418–420
 содержание серы 1, 325
 Неэлектролиты 1, 405
 Нитраты 1, 408
 Нитроглицерин 2, 319
 Нитроцеллюлоза 2, 319
 Номенклатура
 алканов 2, 411–412
 алкенов 2, 415–416
 алкинов 2, 416
 ароматических углеводородов 2, 418
 карбоновых кислот 2, 431
 кислородсодержащих кислот галогенов 2, 297
 кислот 1, 63–64
 комплексных соединений 2, 377–379
 неорганических соединений 1, 60–65, 222
 оксанионов 1, 61
 сложных эфиров 2, 432
 спиртов 2, 427
 ферментов 2, 451
 фосфатов 2, 325
 Нормальная температура кипения 1, 349–350, 352
 Нормальные условия 1, 280
 Нуклеиновые кислоты 2, 460–463
 Нуклеотиды 2, 461–462
 Нуклид 1, 52–53
 масса 2, 262
 энергия связи 2, 261
 Нуклон 2, 244, 248
 Ньютон, единица измерения силы 1, 277
 Обогащение руд 2, 354–356
 Обратный осмос 2, 154–155
 Общий ион, влияние 2, 110–113
 Объем, единицы измерения 1, 18–19
 Одностадийные реакции 2, 20
 Озон
 в атмосфере 1, 320–324
 получение 2, 302
 свойства 1, 265; 2, 302
 структура 2, 301
 фоторазложение 1, 321
 Озоновый щит 1, 321–323
 Окисление 1, 219, 223; 2, 199
 анодное 2, 205
 каталитическое 1, 326
 фотохимическое 1, 326
 Окислители 2, 199
 Окислительно-восстановительная реакция 1, 220, 223, 410; 2, 199–204
 в гальваническом элементе 2, 204–209
 несамопроизвольная 2, 221
 самопроизвольная 2, 211
 составление уравнения 2, 200–203
 степень протекания 2, 211
 Окружающей среды термодинамическое определение 1, 113
 Оксалат-ион как бидентатный лиганд 2, 373
 Оксанионы 1, 61; 2, 296–299
 Оксигемоглобин 1, 331; 2, 376
 Оксиды
 амфотерные 1, 225–226; 2, 132–133
 бинарные 1, 223–226
 в несиликатных минералах 2, 341
 ионные 1, 224
 как гетерогенные катализаторы 1, 326
 кислотные 1, 225
 ковалентные 1, 222, 224–225
 металлов 2, 283
 неметаллов 2, 283, 303
 основные 1, 224
 получение из сульфидов и карбонатов 2, 349
 устойчивость 2, 357
 Октановое число 2, 419–420, 429
 Октаэдрические комплексы *см.* Комплексы
 Октет электронов 1, 173, 198, 206, 235, 286
 Олефины 2, 408, 414. *См. также* Алкены
 в фотохимическом смоге 2, 330
 Олиготрофные условия *см.* Пресная вода
 Олово
 аллотропия 1, 269
 защита от коррозии 2, 231
 Оловянная чума 1, 269
 Опреснение воды 2, 152–156
 Оптическая активность 2, 383–384, 455
 Оптическая изомерия
 аминокислот 2, 445
 координационных соединений 2, 382–384
 Орбита электрона в модели атома Бора 1, 147–148
 Орбитальная диаграмма 1, 245
 Органические соединения 2, 407–435
 Ортоклаз 2, 346
 Осаждение 1, 407–409; 2, 127–128
 Осмос 1, 415–417
 Осмотическое давление 1, 415
 Основания
 как электролиты 1, 406
 львоисовы 2, 99
 нейтрализация 1, 79
 неорганические масштабы производства 1, 78
 растворы 1, 79
 сила 2, 73
 сильные 2, 80–81
 слабые 2, 89–92
 сопряженные 2, 73
 Отбеливатели 2, 291
 Отстаивание воды 2, 158
 Очистка металлов 2, 359
 Парадигм 1, 16; 2, 287
 Парамагнетизм 1, 262–263; 2, 387
 Парапериодная кислота 2, 297–298
 Парафины 2, 408, 419. *См. также* Алканы

- Парциальное давление 1, 285–286
Паскаль, единица измерения давления 1, 277
Пентан-2, 409–411
Пептидная связь 2, 444, 447
Первичная структура белка см. Белок
Первичные спирты см. Спирты
Первый закон термодинамики см. Закон
Перегонка 1, 37–38
Перегруппировка внутримолекулярная 2, 11, 16–17
Перекристаллизация 1, 37
Перекрывание орбиталей 1, 244, 250, 255, 259
Перенапряжение 2, 223
Перенос
 заряда 1, 319
 электрона 1, 319–320
Пересыщенный раствор см. Раствор
Переходные металлы
 зонная структура 2, 361–363
 координационные соединения 2, 390–400
 температура плавления 2, 362
 электронные конфигурации 1, 174, 176
Периодическая система элементов 1, 54–55
 группы 1, 54, 170, 188–189
 семейства 1, 170, 185–188
Периодическая таблица 1, 176, 189–191
Периодические закономерности
 в семействах элементов 2, 284–286
 радиусов атомных 1, 185–186
 – ионных 1, 205
 сродство к электрону 1, 183–184
 степень окисления 1, 221
 температура плавления переходных металлов 2, 362
 электроотрицательность 1, 218
 энергия ионизации 1, 181–182
Пероксиацилнитраты, загрязнители атмосферы 1, 330
Пероксиды 2, 303–304, 424
Период полупревращения 2, 13–15
Период полураспада ядер 2, 253–257, 272
Персульфат-ион 2, 303
Перхлораты 1, 408; 2, 297
Пиранозы 2, 455
Пириты 2, 312, 340
Пи-связи 1, 250–253, 266, 269; 2, 285
Плавление 1, 346–347; 2, 181
Пластики 1, 374–375
Пластификаторы 1, 375
Пластичность металлов 2, 360–361
Плоско-квадратные комплексы см. Комплексы
Плотнейшая упаковка 1, 358–360
Плотность 1, 20–21, 281–288
Плотноупакованные структуры 1, 358–361
 дырки 2, 352–353
 координационное число 1, 360
 отношение ионных радиусов 2, 353
Плутоний
 период полураспада 2, 254
 получение 2, 253, 272–273
 ядерное деление 2, 267
Поверхностное натяжение жидкости см. Жидкости
Поглощение света 2, 388–389, 393–395
Погрешность измерения 1, 24–28
Подготовка воды 2, 158–161
Подоболочки электронные 1, 155
 заполненные 1, 183–184, 258
 полузаполненные 1, 182, 184
Позитрон 2, 247
Полевые шпаты 2, 346
Поливинилхлорид 2, 289
Полигалогенид-ионы 2, 296
Поликонденсация 2, 433–434
Полимеризация 2, 423–425, 433–434
Полимеры 2, 423, 434
 конденсационные 2, 433–434
 кристалличность 1, 375
Полинуклеотиды 2, 461–462
Полипептиды 2, 444
Полиприсоединение 2, 423–425
Полисахариды 2, 457–458
Полиэтилен 1, 374–375
Полиэферы 2, 434
Полуацетали 2, 455
Полуацетальная связь 2, 466
Полуметаллы 2, 283. См. также Металлоиды
Полуреакции окислительно-восстановительные 1, 219; 2, 200, 209
Полуэлементы электрохимические 2, 205
Полярность связи 1, 217–219, 241–243; 2, 96
 дипольный момент 1, 241–243
 разность электроотрицательностей 1, 218
Пороговая модель действия радиоактивного излучения 2, 264
Портландцемент 2, 348–349
Порфин 2, 376
Порфирины 2, 376
Порядок
 реакции 2, 9–10, 13–15
 связи 1, 261–263
Постоянная
 Планка 1, 143
 Ридберга 1, 148
Потенциал
 полуреакции 2, 210–211
 стандартный восстановительный 2, 207–208, 319
 – окислительный 2, 207–208
 – электродный 2, 207, 209
Потенциальная энергия см. Энергия
Почва, кислотно-основные свойства 2, 347
Пояс устойчивости радиоактивных изотопов 2, 248–250
Правило
 Гунда 1, 172–174, 177
 Марковникова 2, 422–432
 октета 1, 173, 198, 235
 – исключения 1, 212–213
Предельная доза излучения см. Доза излучения
Пресная вода 2, 144
 биохимическая потребность в кислороде 2, 157
 жесткость 2, 159
 использование 2, 157
 качество 2, 156–157
 олиготрофные условия 2, 157
 подготовка 2, 158–161
 растворимость CO₂ 2, 146
 эвтрофикация 2, 157
Принцип
 запрета Паули 1, 169, 171, 177
 Ле Шателье 1, 404; 2, 52–56, 110–113
 неопределенности Гейзенберга 1, 152
Природа света 2, 388
Природные воды 2, 143–166
Природный газ 1, 128
Присоединение углеводородов 2, 422–433
Продукты реакций 1, 73
Произведение растворимости 2, 125–126
 кажущееся 2, 127
 таблица 2, 497–498
Промотирование электрона 1, 245, 250
Проникающая способность радиоактивного излучения 2, 265
Пропан 2, 409, 414
Пропилен 2, 414
Протеиды 2, 444
Протеины 2, 444
Протоны 1, 51
 гидратированные 2, 71–73
Процентная концентрация см. Концентрация
Процесс
 Габера 2, 40–41, 53, 315, 319
 Оствальда 2, 317–319
 Фраша 2, 306
 Холла 2, 224–225
Пустая порода 2, 354–356

- Работа
механическая 1, 111
электрического тока 2, 228–229
- Равновесие
динамическое 1, 345
гетерогенное 2, 48–49
истинное 2, 42
метастабильное 2, 42
при растворении 2, 124–127
связь с кинетикой 2, 56–58
смещение 2, 52–56
термодинамические факторы 2, 171–192
- Равновесное давление паров 1, 345, 348–349
- Рад, единица поглощенной дозы излучения 2, 265
- Радикальные цепные реакции 2, 425
- Радиоактивное излучение 2, 246–247
действие биологическое 2, 263–266
– ионизирующее 2, 265
– соматическое 2, 264
доза см. Доза излучения
проникающая способность 2, 265
- Радиоактивное поражение 2, 264
- Радиоактивность 2, 245–251
методы обнаружения 2, 258–259
открытие 1, 47–49
ряды 2, 251
типы 2, 246–247, 249–250, 254
- Радиоактивный распад 2, 245
кинетика 2, 253–254
ряды 2, 251
типы 2, 246–247, 249–250, 254
- Радиоактивных отходов захоронение 2, 258–259, 272
- Радиоизотопы 2, 245, 249–250
датировка событий 2, 255
кинетика распада 2, 253–254
меченые атомы 2, 259
период полураспада 2, 253–254
применение в медицине 2, 256–257, 259–260
разрушающее действие на организм 2, 263–264
- Радиоиммуноанализ 2, 260
- Радиометрический анализ 2, 255
- Радиоуглерод 2, 255–256
- Радон 2, 286
- Разбавление 1, 97; 2, 310
- Разбавленный раствор 1, 389
- Разветвленные алканы см. Алканы
- Разрыхляющая молекулярная орбиталь см. Молекулярная орбиталь
- Растворение 1, 393–398
изменение упорядоченности 2, 176
как самопроизвольный процесс 1, 396; 2, 174
критерии 2, 127–128
физическое 1, 397
химическое 1, 397
экзотермическое 1, 395
эндотермическое 1, 395
- Растворенное вещество 1, 95
взаимодействие с растворителем 1, 394, 399
- Растворимость 1, 398; 2, 125
зависимость от давления 1, 402
– кислотности 2, 128–129
– температуры 1, 403–404
связь с комплексообразованием 2, 130–131
– молекулярной структурой 1, 398–401
– образованием водородных связей 1, 399
- Растворитель 1, 95, 388
парциальное давление паров 1, 413
полярность 1, 399
температура затвердевания 1, 414–415
– кипения 1, 413
- Раствор 1, 35
кислот и оснований 2, 75–76, 89
коллоидный 1, 418–423
концентрация 1, 95–101; 389–393
- концентрированный 1, 389
межмолекулярные взаимодействия 1, 394
насыщенный 1, 398
нейтральный 2, 75
ненасыщенный 1, 398
пересыщенный 1, 398
разбавление 1, 97–98
реакции 1, 407–411
соли 2, 94–95
стандартный 1, 99
типы 1, 388
титрование 1, 99–101
электролита 1, 405–406
электропроводность 2, 85
- Электропроводность 2, 85
- Рафинирование металлов 2, 358–359
- Рацемические смеси 2, 384, 445
- Реагент 1, 73
лимитирующий 1, 94–95
- Реакторы-размножители ядерные 2, 272–273
- Реакция
механизм см. Механизм реакции
направление 2, 50, 172
скорость см. Скорость реакции
- Реальные газы 1, 298–301
- Редкоземельные элементы 1, 175
- Резонансные структуры 1, 210–211, 251
- Рентген, единица экспозиционной дозы излучения 2, 265
- Рентгеновские лучи
дифракция 1, 353–356
доза излучения 2, 266
- Ржавление 2, 230, 233
- Рибоза 2, 461
- Рибонуклеиновая кислота (РНК) 2, 460–461
- Ртуть
ингибирование ферментов 2, 454
масс-спектр 1, 86
токсичность 2, 163–165
- Руда 2, 354
восстановление 2, 356–358
выплавка металлов 2, 356–358
выщелачивание 2, 355–356
обогащение 2, 355
предварительная обработка 2, 354–356
прокаливание 2, 356
распространенность 2, 354
- Ряды ядерного распада 2, 251
- Самодиссоциация воды 2, 75
- Самопроизвольный процесс 2, 172–187
окислительно-восстановительный 2, 111
растворение 1, 396–397
- Сахара 2, 455–456
- Сахароза 2, 456
- Свинец
в минералах 2, 256
изотопы 2, 251, 256
ингибирование ферментов 2, 454
- Свинцовая аккумуляторная батарея 2, 217
- Свободная энергия Гиббса см. Энергия
- Свободнорадикальная реакция 2, 424–425
- Свободные радикалы 1, 330; 2, 424
- Свободные элементы см. Элементы химические
- Свободный объем 1, 342
- Связывающая молекулярная орбиталь см. Молекулярная орбиталь
- Селен 2, 300, 307–309, 311–313
- Селенистая кислота 2, 307, 311
- Селениты 2, 311
- Селеновая кислота 2, 312
- Семиметаллы 1, 55. См. также Полуметаллы
- Сера 2, 300, 305–313
аллотропия 1, 266; 2, 308
гексафторид 1, 234

- оксиды 1, 93, 324–328; 2, 309–310
- Серебро
- бромид 2, 292
 - в анодных шлаках 2, 227
 - выщелачивание 2, 355–356
 - сплавы с золотом 2, 363
- Серная кислота 2, 308
- применение 2, 311
 - производство 1, 78; 2, 310
 - разбавление 2, 310
- Сероводород 2, 312–313
- Серпентин-асбест 2, 344
- Серповидноклеточная анемия 1, 422–423
- Сигма-связи 1, 249, 253
- Сила кислот и оснований 2, 74
- Силикатный тетраэдр 2, 342–344
- Силикаты 2, 341–349
- Синтетические моющие средства 2, 325
- Синтетический газ 1, 131
- Синхротрон 2, 252
- Системы единиц
- английская 1, 18–20
 - коэффициенты перевода 1, 27–28
 - СИ (метрическая) 1, 16–18
- Скорость реакции 2, 5–31
- зависимость от концентраций 2, 8–10
 - температуры 2, 15–20
- Скорость света 1, 139
- Скоростьопределяющая (лимитирующая) стадия реакции 2, 22, 23
- Сложноэфирная связь 2, 434
- Слюда 2, 345–346
- Смачивание 1, 351
- Смесь 1, 35–40
- рацемическая 2, 384, 445
 - эвтектическая 2, 365
- Смешиваемость жидкостей 1, 399
- Сода кальцинированная 2, 347
- Соединения 1, 36, 40
- Солевой мостик 2, 205–206
- Соли, растворимость 1, 406–408; 2, 129
- Солнечная энергия 1, 130
- Соляная кислота см. Хлороводородная кислота
- Сольватация 1, 394
- Сопряженные кислоты и основания 2, 73
- Сопряженная двойная связь см. Двойная связь
- Состояние окисления
- восстановители 2, 111
 - и номенклатура соединений 1, 222–223
 - электроотрицательность 1, 217, 220
 - окислители 2, 110
- Спаривание спинов электронов 1, 212
- Спектрохимический ряд лигандов см. Лиганды
- Спектры
- линейчатые 1, 144–146
 - непрерывные 1, 145
 - поглощения 2, 389
 - хлорофилла 2, 443
- Специфичность ферментов 2, 450
- Спин электрона 1, 169–170, 212
- α -Спиральная структура белка 2, 448–449
- Спирты 1, 399–400; 2, 423, 427–432
- вторичные 2, 428, 431
 - первичные 2, 428, 431
 - третичные 2, 428
- Сплавы 1, 188–189; 2, 363–365
- Средняя длина свободного пробега 1, 298
- Сродство к электрону 1, 179, 182–185, 217
- Стабилизация
- коллоиды 1, 420–421
 - пи-электроны 2, 417–418
- Сталь 2, 359, 363
- высокоуглеродистая 2, 364
 - легированная 2, 364
 - малоуглеродистая 2, 364
 - нержавеющая 2, 233
 - перлитная 2, 364
- Стандартная свободная энергия
- образования 2, 493–495
 - реакция 2, 185–186
 - связи с константой равновесия 2, 188–189
- Стандартная теплота образования см. Стандартная энтальпия образования
- Стандартная энтальпия
- образования 1, 120–121; 2, 493–495
 - реакции см. Энтальпия
- Стандартное атмосферное давление 1, 277–278
- Стандартное состояние 1, 120; 2, 186, 207
- Стандартные условия 1, 280
- Стандартный восстановительный потенциал см. Потенциал
- Стандартный окислительный потенциал см. Потенциал
- Стандартный электродный потенциал см. Потенциал
- Старение озер 2, 157
- Стекло 2, 347–348
- Степень окисления в уравнениях окислительно-восстановительных реакций 2, 203. См. также Состояние окисления
- Стереоиomerия 2, 381–384
- Стерические эффекты 1, 234
- Стехиометрия 1, 72, 92, 95–101
- Столкновения молекул 1, 297
- Сточные воды 2, 160–161
- Стратопанза 1, 311
- Стронций 2, 253–254, 263–264, 272
- Структурная изомерия см. Изомерия
- Структурные формулы 1, 58; 2, 409–410
- Сублимация 1, 346–347
- Субстрат 2, 450
- Сульфаты 2, 310
- в несиликатных минералах 2, 341
 - растворимость 1, 408
- Сульфиды
- в несиликатных минералах 2, 341
 - превращение в оксиды 2, 349
 - растворимость 1, 408; 2, 134
 - флотация руд 2, 355
 - элементы группы 5A 2, 327
- Сульфиты 1, 408
- Суперфосфат 2, 326
- Сурьма 1, 267; 2, 313–314, 327
- Счетчик Гейгера 2, 258–259
- Тальк 2, 340, 343–345
- Твердые вещества 1, 34, 342–343, 346, 353, 371–375
- Твердые растворы 2, 364
- Теллур 2, 300, 307–313
- Теллуриды 2, 311
- Теллуровая кислота 2, 312
- Температура
- абсолютная 1, 282–284, 293–294; 2, 179–182
 - затвердевания растворителя 1, 414–415
 - кипения 1, 349–352
 - гидридов 1, 367
 - ионных жидкостей 1, 362
 - органических соединений 1, 364
 - растворителя 1, 412–415
 - шкалы 1, 22–23
- Теория 1, 15
- витализма 2, 407
 - Дальтона 1, 43–44
 - ионной связи 1, 202
 - квантовая 1, 142–143
 - кислот и оснований Аррениуса 1, 78; 2, 68
 - Бренстеда-Лаури 2, 73–74
 - Льюиса 2, 99–102, 286
 - ковалентной связи Льюиса 1, 206–209, 212–213, 244
 - координационных соединений Вернера 2, 385–386
 - кристаллического поля 2, 390–400
 - отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП) 1, 235–241, 244

- флогистонная 1, 12, 16
химической связи в координационных соединениях 2, 390–400
--- металлах 2, 360–362
--- молекулах 1, 254–264
Тепловое загрязнение окружающей среды 1, 113; 404; 2, 270
Теплоемкость 1, 122–124
Теплопроводность
газа 1, 298
металла 2, 360–361
Теплосодержание (энтальпия) 1, 115
Теплота
образования (энтальпия образования) 1, 120
реакции, аддитивность 1, 118
сгорания 1, 122–125
Теплотворная способность
пищевых продуктов 1, 126–128
топлив 1, 128–129
Термодинамическая система 1, 113
Термосфера 1, 311
Термоядерные реакции 2, 273–274
Тетрагидрофуран 2, 430
Тетраметилсвинец 2, 420
Тетраэдрические комплексы см. Комплексы
Тетраэтилсвинец 2, 420
Тефлон 2, 291
Тимин 2, 461
Тиоацетамид 2, 313
Тиосульфат-ион 2, 375
Тиосульфаты 2, 310–311
Типичные элементы см. Элементы химические
Титрование 1, 99–101; 2, 119–124
точка эквивалентности 1, 99
Токсичность 2, 163–165
Топлива 1, 128
Топливные элементы, электрохимические 2, 219–221
Топливные стержни ядерных реакторов см. Ядерный реактор
Торий 2, 251, 254, 273
Торр, единица измерения давления 1, 278
Трансурановые элементы 2, 253, 269
Тремолит 2, 343
Третичная структура белка см. Белок
Третичные спирты см. Спирты
Триглицериды 2, 459
Триолеин 2, 459
Тримолекулярная реакция 2, 20
Тринитротолуол 2, 319
Тристеарин 2, 459
Тритий 2, 273
Тройная связь 1, 208, 251
Тройная точка 1, 376
Тропауза 1, 311
Тропосфера 1, 312–313, 324–336
Тяжелых ядер деление 2, 262, 267
- Углеводороды 2, 408–409
ароматические 2, 409, 417–419
в фотохимическом смоге 2, 330
загрязнение воздуха 2, 330–331
ненасыщенные 2, 414, 416
нефти 2, 479
окисление 2, 421
октановое число 2, 479–480
производные 2, 427–431
Углеводы 1, 127; 2, 454–460
Углерод
аллотропия 1, 267–269
диоксид в атмосфере 1, 324, 333–336
--- морской воде 2, 145–147
--- пресной воде 2, 123
--- фазовая диаграмма 1, 378
изотопы 2, 255–256, 259
моноксид в атмосфере 1, 324, 331–333
--- крови 1, 331–333
- Уголь 1, 128–129, 325
Удобрения искусственные
азотные 2, 315–316, 319–321
фосфатные 2, 325–326
Узлы атомных орбиталей 1, 157
Узлы кристаллической решетки 1, 353
Уксусная кислота 2, 82–83, 431
Умягчение воды 2, 159–160
Уравнение
Аррениуса 2, 18
Брэггов 1, 356
Ван-дер-Ваальса 1, 300–301
Гендерсона–Хассельбаха 2, 115
Клаузиуса–Клапейрона 1, 349
Нернста 2, 215
скорости реакции 2, 9
состояния идеального газа 1, 278–280, 286–288, 293, 298–300
химической реакции, интерпретация 1, 91–95
--- ионное 1, 407
--- молекулярное 1, 407
--- полное 1, 73
--- составление 1, 73–76, 200–203
Эйнштейна 2, 260
ядерной реакции 2, 245, 252
Уран
в ядерных отходах 2, 272
- ядерных реакторах 2, 353
гексафторид 1, 296
изотопный состав 2, 244
обогащение 2, 269
оксиды 2, 353
Уран-233 2, 272
Уран-235 2, 246, 251, 254, 266–267, 269, 272
Уран-238 2, 246, 251, 253–254, 256, 272
Ускорители элементарных частиц 2, 252
Устойчивость изотопа 2, 247–250
- Фазовое равновесие 1, 344–347
Фазовые диаграммы 1, 376–378
Фазовый переход 1, 346–347, 376; 2, 180–182
Фенол 2, 429
Фенолфталеин 2, 78, 120
Фермент 2, 450–454
Физические превращения 1, 35
Физические свойства 1, 35
Физические состояния вещества 1, 343
Фильтрация 2, 158, 160
коллоидов 1, 421
Фильтрование 1, 36–37
Фитопланктон 2, 147–149
Флеш-дистилляция 2, 153–154
Флогистон 1, 11–14, 16
Флотация 2, 355
Флуоресценция 1, 47; 2, 258
Флюорит 2, 340
Фоновое радиоактивное излучение 2, 265–266
Форма молекул и ионов 1, 234, 240–241
Формальдегид (муравьиный альдегид) 1, 253–254
Формульная масса 1, 83
Формы энергии 1, 111–112
Фосфатная связь 2, 461
Фосфаты
в несиликатных минералах 2, 341
источник фосфора 2, 321
применения 2, 325–326
Фосфор
аллотропия 1, 266; 2, 321–322
в биологических системах 2, 326–327
- морской воде 2, 148
галогениды 2, 322–323
кислородсодержащие кислоты 2, 323–327
оксиды 2, 323
распространенность 2, 321
свойства 2, 313–314, 321
Фосфористая кислота 2, 324–325

- Фосфорная кислота 2, 323–325
Фотографический процесс 2, 310–311, 375
Фотодиссоциация 1, 315, 320
Фотоионизация 1, 317–318, 320
Фотолиз 1, 323
Фотоны 1, 144; 2, 246
Фоторазложение 1, 321
Фотосинтез 2, 255, 259
 в растениях 2, 442–443
 – фитопланктоне 2, 147–149
Фотохимический смог 1, 328–331
Фотохимическое окисление 1, 326
Фотоэлектрический эффект 1, 144
Фракции нефти 2, 419
Фракционная перегонка 1, 37
Фриделя–Крафтса реакция 2, 426
Фруктоза 2, 455
Фруктофураноза 2, 455–456
Фтор
 молекулы 1, 262
 открытие 2, 288
 получение 2, 289, 291
 распространенность 2, 289
 реакционная способность 2, 290
 состояние окисления 2, 289
Фтористоводородная (плавиковая) кислота 1, 368–369; 2, 294–295
Фтороводород 1, 264; 2, 292–293
Фторуглероды 2, 291
Функции состояния 1, 115; 2, 177, 183
Функциональные группы 2, 407, 427, 435
Фуранозы 2, 455

Хаотичность 2, 174, 176–177
Хелатообразователи 2, 373–374, 376–377
Хелаты 2, 373–377
Химическая кинетика 2, 5–31
Химическая связь 1, 197, 371–372; 2, 285, 390–400
Химические превращения 1, 35
Химические свойства 1, 35
Химические формулы 1, 56–60, 74
Химическое строение 2, 96–99
Хиральность 2, 382, 445, 447, 455
Хлор
 открытие 2, 288
 получение 2, 223, 289, 291
 применение 2, 289, 291–292
 распространенность 2, 289
 реакции в атмосфере 1, 323
 – с алканами 2, 425
 стерилизация воды 2, 158
 физические свойства 1, 265
 фотодиссоциация 2, 425
Хлораты 1, 408; 2, 297
Хлориды 2, 134
Хлористоводородная (соляная) кислота 1, 78; 2, 69–71, 85
Хлориты 2, 297
Хлороводород 2, 69–71, 173, 293
Хлороводородный фонтанчик 2, 71
Хлороз 2, 373
Хлорофилл 2, 376, 442–443
Хлоруглеродные соединения 2, 292
Хлорформетаны 1, 323–324
Холестерин 2, 429–430
Хром
 сплавы с железом 2, 233
 электронная конфигурация 1, 174
Хроматография 1, 38–39

Цвета спектральные 2, 388–389
Цезий 2, 254
Целлюлоза 2, 458
Цемент 2, 348–349
Цементит 2, 365
Цепные реакции
 свободнорадикальные 2, 425
 ядерные 2, 267–268
Цепь питания 2, 264
Циклоалканы 2, 413–414
Циклогексен 2, 417
1,4-Циклогексадиен 2, 417
Циклотрон 2, 252, 289
Цинк
 покрытие железа 2, 232
 сульфид 2, 258
Циркон 2, 342
Цитозин 2, 461

Частотный фактор 2, 18
Четырехкоординационные комплексы 2, 372
Число
 Авогадро 1, 86–88
 квантовое 1, 147, 154–155, 169
 магическое нуклонов 2, 248
 Фарадея 2, 212–213
Чугун 2, 357

Шестикоординационные комплексы 2, 373
Шлак 2, 357
Штерна–Герлаха эксперимент 1, 169–171

Щелочные металлы 1, 54
 двухатомные молекулы 1, 258
 гидроксиды 2, 187
 соли, растворимость 1, 408
 физические свойства 1, 186
 химические свойства 1, 185
 энергия ионизации 1, 181
Щелочноземельные металлы 1, 54
 химические свойства 1, 187–188

Эвтектическая смесь 2, 365
Экаалюминий 1, 190
Экасилиций 1, 190–191
Эквивалент 1, 392
Эквивалентная доза излучения 2, 265
Эквивалентные орбитали 1, 245
Экзотермические процессы 1, 113, 116; 2, 173
Экранирование ядра 1, 167, 181, 185
Экспозиционная доза излучения 2, 265
Экстенсивные свойства 1, 23
Электрические батареи
 никель-кадмиевая 2, 219
 свинцовая аккумуляторная 2, 217–218
Электрод
 активный 2, 225
 водородный 2, 208
Электродвижущая сила гальванического элемента см.
 Гальванический элемент
Электродный потенциал 2, 207
 вычисление 2, 299
 зависимость от температуры 2, 215
Электролиз 2, 221–228
 водных растворов 2, 222–223
 расплавов солей 2, 221–222
Электrolизеры 2, 221–222
Электролиты 1, 405–407
 плотность 2, 218
 сильные 2, 80–81
 слабые 1, 405
 – влияние общего иона 2, 110
Электронная конфигурация
 атомов 1, 171–177
 двухатомных молекул 1, 262
 элементов 1, 170–178
Электронная плотность 1, 153, 157–160
 радиальная 1, 177–179
 смещение 1, 219
Электронные оболочки
 атомные 1, 177–179
 валентные 1, 198

- расширенные 1, 213
- Электронные пары 1, 206–208, 236–240
 - неподеленные 1, 209, 237
 - обобществленные 1, 206
- Электронный захват 2, 247, 249
- Электроны
 - аннигиляция 2, 247
 - валентные 1, 173, 198
 - в атоме 1, 49–54, 153–156
 - дифракция 1, 152
 - заряд 1, 47
 - масса 1, 47
 - на орбите 1, 147–150
 - обобществленные 1, 206–208, 237–240
 - прототипирование 1, 245
 - распределение по орбиталям 1, 171–177
 - спаривание 1, 171, 212
 - спин 1, 169–170
 - экранирование 1, 167
- Электроосаждение 2, 227, 233
- Электроотрицательность 1, 217–218, 241–242; 2, 284
- Электропокрытие 2, 226–227
- Электропроводность
 - металлов 2, 360–361
 - электролитов 2, 206
- Элементарная реакция 2, 21
- Элементы химические 1, 39
 - аналоги 1, 175
 - атомный номер 2, 244
 - атомистическая теория 1, 44
 - в биологических системах 2, 375
 - древнегреческой философии 1, 10–11
 - экономике 2, 339
 - жизненно важные 2, 375
 - массовое число 2, 244
 - переходные 1, 176
 - различия между металлами и неметаллами 2, 282
 - распространенность в живых организмах 2, 443
 - земной коре 2, 339
 - свободные 2, 341
 - символы 1, 41
 - типические 1, 176
 - трансуранные 2, 253
 - электронные конфигурации 1, 171–177
- Эмпирические формулы 1, 56–58, 89–91
- Энантиомеры 2, 445
- Эндотермические процессы 1, 114, 167; 2, 174
- Энергетические потребности
 - живых организмов 2, 441
 - современного общества 2, 443
- Энергетические уровни
 - атома многоэлектронного 1, 168
 - одноэлектронного 1, 156, 167
 - металла (зонная структура) 2, 361–363
 - молекулы водорода 1, 256
- Энергетический барьер реакции 2, 18
- Энергетический кризис 1, 113, 130
- Энергетический профиль реакции 2, 16–17
- Энергия 1, 111
 - активации 2, 16, 27
 - диссоциации 1, 214, 258, 262–263, 315
 - единицы измерения 1, 114
 - излучения 1, 139–140
 - ионизации 1, 150, 179–182; 2, 284
 - источники 1, 129–131; 2, 273
 - квантование 1, 143
 - кинетическая 1, 111
 - кристаллической решетки 1, 199–201
 - молекул газа 1, 292–295
 - потенциальная 1, 112
 - потребление 1, 129–131
 - расщепления кристаллическим полем 2, 393–394
 - свободная Гиббса 2, 183, 186–187, 190–191, 212–213
 - связи ядра 2, 261–262
 - соотношение с массой 2, 260
 - стабилизации кристаллическим полем 2, 396–397
 - стандартная свободная см. Стандартная свободная энергия
 - фотона 1, 144
 - химической связи 1, 214–216
 - электрическая 2, 229
 - электрона в атоме водорода 1, 147–150, 156, 167
 - многоэлектронном атоме 1, 168
- Энстатит 2, 343
- Энтальпия 1, 115
 - гидратации переходных металлов 2, 396–398
 - испарения 1, 352
 - изменение 1, 115–116
 - реакции, вычисление 1, 215–216
 - стандартная 1, 121
 - связь со свободной энергией 2, 183
 - фазового превращения 1, 347
- Энтропия 2, 177–179
 - абсолютная 2, 182
 - живых организмов 2, 441–442
 - зависимость от температуры 2, 179–182
 - изменения, вычисление 2, 182
 - при самопроизвольных процессах 2, 174–178
 - фазовых превращениях 2, 180–182
 - молекулярная интерпретация 2, 178–181
 - связь со свободной энергией 2, 183
- Эрозия известняка 2, 350
- Этанол 2, 429
- Этилен 2, 414
 - гидрирование 2, 28
 - полимеризация 2, 424
 - структура 1, 249–250
- Этиленгликоль 2, 429
- Этилендиамин 2, 373–374
- Этилендиаминтетрауксусная кислота 2, 373–374
- Эутрофикация 2, 157, 321
- Эфиры
 - простые 2, 430
 - сложные 2, 432–433
- Эффективность ферментов 2, 451
- Эффективный заряд ядра 1, 181–182
- Эффект Тиндала 1, 420
- Эффузия 1, 295–296
- Ядерная медицина 2, 259
- Ядерная модель атома 1, 49–54
- Ядерная энергия 1, 130; 2, 274
- Ядерное деление 2, 246, 262, 266–273
- Ядерное оружие 2, 262, 268–269, 272–273
- Ядерное топливо 2, 269–273
- Ядерные отходы 2, 272
- Ядерные превращения 2, 245, 251–253
- Ядерные реакции 2, 245–246, 251–253
 - критическая масса 2, 268
 - надкритическая масса 2, 268
 - подкритическая 2, 268
 - самоподдерживающиеся 2, 269
 - цепные 2, 267–268
- Ядерный реактор 2, 269–273, 353
 - активная зона 2, 269–271
 - контрольные стержни 2, 269
 - охлаждающая жидкость 2, 269–271
 - топливные стержни 2, 270–272
- Ядерный котел 2, 270
- Ядерный синтез 2, 246, 262, 273–274
- Ядра атомные
 - дефект массы 2, 261
 - история обнаружения 1, 50
 - радиоактивный распад 2, 253–254
 - слияние 2, 262, 273
 - состав 2, 244, 248
 - строение 1, 51–52
 - устойчивость 2, 247–250
 - энергия связи 2, 261–262
 - эффективный заряд 1, 167

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 13. СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	5
13.1. Скорость реакции	5
13.2. Зависимость скорости реакции от концентраций	8
13.3. Уравнения скорости, включающие время и концентрации	10
Реакции первого порядка	10
Период полупревращения	13
Реакции второго порядка	14
13.4. Зависимость скорости реакции от температуры	15
Энергия активации	16
Уравнение Аррениуса	18
13.5. Механизмы реакций	20
Многостадийные механизмы	21
13.6. Катализ	25
Гомогенный катализ	26
Гетерогенный катализ	28
Катализ и загрязнение воздуха	29
Материал для повторения	32
Задачи	34
ГЛАВА 14. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	40
14.1. Процесс Габера	40
14.2. Константа равновесия	41
Единицы измерения концентрации и константы равновесия	46
14.3. Гетерогенные равновесия	48
14.4. Применение констант равновесия	49
Предсказание направления реакции	50
Вычисление равновесных концентраций	51
14.5. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье	52
Изменение концентраций реагентов или продуктов	52
Влияние изменений давления и объема	54
Влияние изменений температуры	54
14.6. Связь между химическим равновесием и химической кинетикой . . .	56
Влияние катализаторов	58
Материал для повторения	60
Задачи	61
ГЛАВА 15. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	68
15.1. Вода и растворы кислот	69
Строение гидратированного протона	71
15.2. Теория кислот и оснований Бренстеда–Лаури	73

15.3.	Диссоциация воды и шкала pH	75
	Водородный показатель pH	76
	Индикаторы	78
	Другие шкалы pH	79
15.4.	Сильные кислоты и основания	80
15.5.	Слабые кислоты	81
	Многоосновные кислоты	87
15.6.	Слабые основания	89
	Амины	90
	Анионы слабых кислот	91
15.7.	Соотношение между константами K_a и K_b	92
15.8.	Кисотно-основные свойства растворов солей	94
15.9.	Связь между кислотно-основными свойствами вещества и его химическим строением	96
	Влияние полярности и прочности связи	96
	Гидроксиды и кислородсодержащие кислоты	97
15.10.	Теория кислот и оснований Льюиса	99
	Гидролиз ионов металлов	100
	Материал для повторения	102
	Задачи	104
ГЛАВА 16. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ		110
16.1.	Влияние общего иона	110
	Общие ионы в кислотно-основных реакциях	112
16.2.	Буферные растворы	113
	Добавление кислот или оснований к буферным растворам	117
16.3.	Кривые титрования	119
	Титрование сильной кислоты сильным основанием	119
	Титрование с участием слабой кислоты или слабого основания	120
16.4.	Равновесия при растворении	124
16.5.	Критерии осаждения или растворения	127
	Растворимость и pH	128
	Влияние комплексообразования на растворимость	130
	Амфотерность	132
16.6.	Качественный анализ на металлические элементы	133
	Материал для повторения	136
	Задачи	138
ГЛАВА 17. ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД		143
17.1.	Морская вода	144
	Химический состав морской воды	145
	Диоксид углерода в морской воде	145
	Биохимические процессы в морях и океанах	147
17.2.	Извлечение сырьевых ресурсов из морской воды	149
	Хлорид натрия	149
	Бром	149
	Магний	150
17.3.	Опреснение воды	152
	Опреснение путем дистилляции (перегонки)	152
	Опреснение воды методом обратного осмоса	154
17.4.	Пресная вода	156

	Биологическая потребность в кислороде и качество воды	156
	Использование воды	157
17.5.	Подготовка воды	158
	Подготовка водопроводной воды	158
	Умягчение воды	159
	Обработка сточных вод	160
17.6.	Загрязнение воды металлическими элементами	161
	Материал для повторения	165
	Задачи	167
ГЛАВА 18. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНТРОПИЯ И РАВНОВЕСИЕ		171
18.1.	Самопроизвольные процессы	171
18.2.	Самопроизвольные процессы, энтальпия и энтропия	173
	Самопроизвольные процессы и изменение энтропии	174
	Второй закон термодинамики	177
18.3.	Интерпретация энтропии на молекулярном уровне	178
18.4.	Вычисление изменений энтропии	182
18.5.	Функция свободной энергии	183
	Вычисление ΔG°	185
	Свободная энергия и температура	186
18.6.	Свободная энергия и константа равновесия	188
	ΔG и работа	190
	Материал для повторения	192
	Задачи	194
ГЛАВА 19. ЭЛЕКТРОХИМИЯ		199
19.1.	Окислительно-восстановительные реакции	199
	Полуреакции	200
	Уравнивание химических уравнений по методу полуреакций	200
19.2.	Гальванические элементы	204
19.3.	Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванического элемента	207
	Стандартные электродные потенциалы	207
	Окислители и восстановители	210
19.4.	Самопроизвольность и степень протекания окислительно-восстановительных реакций	211
	Э.д.с. и изменение свободной энергии	212
	Э.д.с. и константа равновесия	214
	Э.д.с. и концентрация	214
19.5.	Гальванические элементы, применяемые на практике	216
	Свинцовая аккумуляторная батарея	217
	Сухой элемент	219
	Никель-кадмиевые батареи	219
	Топливные элементы	219
19.6.	Электролиз и электролитические ячейки (электролизеры)	221
	Электролиз водных растворов	222
	Восстановление алюминия	224
	Электролиз с активными электродами	225
19.7.	Количественные аспекты электролиза	227
	Работа электрического тока	228
19.8.	Коррозия	230
	Материал для повторения	233
	Задачи	236

ГЛАВА 20. ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ	244
20.1. Ядерные реакции	245
20.2. Радиоактивность	246
Типы радиоактивного распада ядер	246
Устойчивость ядра	247
Ряды радиоактивности	251
20.3. Получение новых ядер	251
Трансурановые элементы	253
20.4. Период полураспада	253
Датировка событий при помощи радиоактивных изотопов	255
Расчеты, основанные на периоде полураспада радиоизотопов	256
20.5. Обнаружение радиоактивности	258
Меченые атомы	259
20.6. Взаимопревращения массы и энергии	260
Энергии связи ядер	261
20.7. Эффекты, вызываемые радиоактивным излучением	263
Доза излучения	265
20.8. Ядерное деление	266
Ядерные реакторы	269
Реакторы-размножители	272
20.9. Ядерный синтез	273
Материал для повторения	274
Задачи	276
ГЛАВА 21. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	281
21.1. Сравнение металлов и неметаллов	281
Периодические закономерности в свойствах элементов одного семейства	284
21.2. Элементы семейства благородных газов	286
21.3. Элементы семейства галогенов	288
Применение галогенов	291
Галогеноводороды	292
Интергалогенные соединения	295
Кислородсодержащие кислоты и оксианионы галогенов	296
21.4. Общие свойства элементов группы 6A	299
21.5. Кислород	301
Распространенность в природе и способы получения	302
Свойства кислорода и его соединения	303
Применения кислорода	304
Кругооборот кислорода в природе	304
21.6. Сера, селен и теллур	305
Распространенность в природе и способы получения	306
Свойства и применение	308
Оксиды и другие соединения	309
Сульфиды, селениды и теллуриды	312
21.7. Общие свойства элементов группы 5A	313
21.8. Азот	315
Соединения азота с водородом	316
Соединения азота с кислородом	317
Кругооборот азота в природе	319
21.9. Фосфор	321
Распространенность в природе, получение и свойства	321

Галогениды фосфора	322
Кислородсодержащие соединения фосфора	323
21.10. Мышьяк, сурьма и висмут	327
21.11. Углерод, кремний и бор	327
Материал для повторения	329
Задачи	332
 ГЛАВА 22. ЛИТОСФЕРА: ГЕОХИМИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ	337
22.1. Строение и состав Земли	337
22.2. Минералы	340
22.3. Силикаты	341
Алюмосиликаты	345
Глина	346
Стекло	347
Цемент	348
22.4. Несиликатные минералы	349
Карбонат кальция	349
22.5. Кристаллическая структура минералов	351
22.6. Металлургия	354
Предварительная обработка	355
Восстановление	356
Рафинирование	358
22.7. Электронное строение и физические свойства металлов	360
Сплавы	363
Материал для повторения	365
Задачи	367
 ГЛАВА 23. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ: КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	370
23.1. Структура комплексов	370
Координационное число и геометрическая структура	372
23.2. Хелаты	373
Металлы и хелаты в биологических системах	375
23.3. Номенклатура комплексных соединений	377
23.4. Изомерия	380
Структурная изомерия	380
Стереоизомерия	381
23.5. Скорость замещения лигандов	384
23.6. Структура и изомерия координационных соединений: исторический обзор	385
23.7. Магнитные свойства и окраска координационных соединений	386
Магнитные свойства	387
Окраска	387
23.8. Теория кристаллического поля	390
Материал для повторения	400
Задачи	403
 ГЛАВА 24. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	407
24.1. Углеводороды	408
Алканы	409
Номенклатура алканов	411
Структура алканов	413

Алкены	414
Алкины	416
Ароматические углеводороды	417
24.2. Нефть	418
Бензин	419
24.3. Реакции углеводородов	421
Окисление	421
Реакции присоединения	422
Полиприсоединение	423
Реакции замещения	425
24.4. Производные углеводородов	427
Спирты	427
Простые эфиры	430
Окисление спиртов; альдегиды и кетоны	430
24.5. Карбоновые кислоты и их производные	431
Конденсационные полимеры	433
Материал для повторения	434
Задачи	437
 ГЛАВА 25. БИОСФЕРА	 441
25.1. Энергетические потребности организмов	441
25.2. Белки	444
Аминокислоты	444
Структура белков	447
25.3. Ферменты	450
Модель «ключа и замка»	453
25.4. Углеводы	454
Дисахариды	456
Полисахариды	457
25.5. Жиры и масла	458
25.6. Нуклеиновые кислоты	460
Материал для повторения	464
Задачи	467
 ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ	 471
 ПРИЛОЖЕНИЯ	 484
Приложение А. Математические действия	484
А.1. Степенное представление численных величин	484
А.2. Логарифмическое представление численных величин	485
А.3. Квадратные уравнения	487
А.4. Графики	488
Приложение Б. Таблицы четырехзначных логарифмов	489
Приложение В. Свойства воды	492
Приложение Г. Термодинамические характеристики ряда соединений (при 25°С)	493
Приложение Д. Константы равновесий в водных растворах	496
Д.1. Константы диссоциации кислот при 25°С	496
Д.2. Константы диссоциации оснований при 25°С	497
Д.3. Произведения растворимости ряда соединений при 25°С	497
Приложение Е. Стандартные электродные потенциалы при 25°С	499
 ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	 501