



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1

ГУДИЛИН  
ЕВГЕНИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ  
ШЕВЕЛЬКОВ  
АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
СТУДЕНТА БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
**АЛЕКСЕЕВА ВЯЧЕСЛАВА ИВАНОВИЧА**



## Оглавление

Лекция 1: Первый закон термодинамики .....	9
1.1. Введение в курс общей и неорганической химии .....	9
1.2. Основные понятия и положения .....	10
1.3. Температура. Теплота. Работа .....	12
1.4. Первый закон термодинамики .....	15
1.5. Закон Гесса и энтальпия процесса .....	18
Лекция 2. Второй закон термодинамики .....	21
2.1. Самопроизвольные, обратимые и необратимые процессы .....	21
2.2. Вывод и формулировка II закона термодинамики .....	22
2.3. Энтропия и III закон термодинамики .....	27
Лекция 3. Химическое равновесие .....	33
3.1. Основные понятия и положения .....	33
3.2. Уравнение Гельмгольца .....	33
3.3. Уравнение Гиббса .....	34
3.4. Химический потенциал .....	36
3.5. Константа равновесия .....	39
Лекция 4. Электродные процессы и фазовые равновесия .....	44
4.1. Электродные процессы .....	44
4.2. Фазовые равновесия .....	52
4.3. Фазовые диаграммы .....	54
Лекция 5. Растворы, часть 1 .....	63
5.1. Введение. Дисперсные системы и истинные растворы .....	63
5.2. Коллигативные свойства растворов .....	70
5.3. Теория электролитической диссоциации .....	73
Лекция 6. Растворы, часть 2 .....	79
6.1. Теории строения кислот и оснований .....	79
6.2. Химическая кинетика .....	88
Лекция 7. ОВР .....	97
7.1. Основные понятия и положения .....	97
7.2. Методы уравнивания ОВР. Метод полуреакций .....	99
7.3. Диаграммы Латимера .....	100

7.4. Диаграммы Фроста.....	101
7.5. Химические источники тока.....	105
Лекция 8. Строение атома. Периодический закон.....	107
8.1. Историческая справка. Основные понятия и положения.....	107
8.2. Атомные орбитали.....	111
8.3. Важнейшие свойства атомов.....	116
8.4. Периодическая система элементов (ПСЭ).....	117
Лекция 9. Химическая связь.....	120
9.1. Основные понятия и положения.....	120
9.2. Методы описания химических связей.....	123
Лекция 10. Геометрия молекул.....	135
10.1. Методы описания геометрии молекулы.....	135
10.2. Межмолекулярные взаимодействия.....	142
Лекция 11. Химия твердого тела.....	145
11.1. Основные понятия и положения.....	145
11.2. Зонная теория твердого тела (на примере атомных кристаллов).....	149
11.3. Применения знаний химии твердого тела.....	155
Лекция 12. Водород.....	158
12.1. Свойства элемента.....	158
12.2. Свойства простого вещества.....	160
12.3. Получение.....	161
12.4. Химические свойства.....	162
12.5. Применение.....	164
12.6. Соединения водорода – гидриды.....	165
12.6.1. Вода и пероксид водорода.....	167
Лекция 13. 1 группа: ЩМ.....	170
13.1. Свойства элементов.....	170
13.2. Свойства простых веществ.....	171
13.3. Получение и нахождение в природе.....	172
13.4. Применение.....	173
13.5. Биологическая роль.....	175
13.6. Химические свойства.....	175

13.7. Соединения.....	176
13.7.1. Галогениды .....	176
13.7.2. Оксиды, пероксиды, надпероксиды, гидроксиды.....	177
13.7.3. Комплексы .....	178
Лекция 14: 2 группа.....	179
14.1. Свойства элементов.....	179
14.2. Свойства простых веществ .....	180
14.3. Получение и нахождение в природе.....	181
14.4. Применение .....	183
14.5. Химические свойства .....	183
14.6. Соединения.....	184
14.6.1. Галогениды .....	184
14.6.2. Оксиды, пероксиды, гидроксиды .....	185
14.6.3. Соли кислородсодержащих кислот .....	187
14.6.4. Комплексные соединения .....	188
14.7. Особые свойства Be.....	188
Лекция 15: 13 группа, химия бора .....	190
15.1. Свойства элементов и простых веществ .....	190
15.2. Общая характеристика бора .....	192
15.3. Химические свойства бора .....	193
15.4. Получение бора.....	193
15.5. Применение бора .....	194
15.6. Соединения бора.....	194
15.6.1. Диборан и боргидриды.....	194
15.6.2. Бориды металлов.....	196
15.6.3. Галогениды бора .....	197
15.6.4. Кислородные соединения.....	198
15.6.5. Азотные соединения .....	199
Лекция 16. Металлы 13 группы. ....	201
16.1. Строение металлов 13 группы.....	201
16.2. Химические свойства металлов 13 группы.....	201
16.3. Получение и применение металлов 13 группы .....	202

16.4. Соединения металлов 13 группы .....	203
16.4.1. Водородные производные .....	203
16.4.2. Галогениды .....	204
16.4.3. Оксиды и гидроксиды .....	206
16.4.4. Аквакомплексы $Al^{3+}$ .....	207
16.4.5. Кислородные соединения $Tl(I)$ : .....	208
Лекция 17. 14 группа .....	210
17.1. Свойства элементов .....	210
17.2. Свойства простых веществ .....	211
17.3. Углерод .....	212
17.3.1. Химические свойства углерода .....	213
17.4. Химические свойства кремния .....	216
17.5. Химические свойства Ge, Sn, Pb .....	216
17.6. Получение .....	218
17.7. Применение .....	218
17.8. Соединения .....	219
17.8.1. Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb .....	219
17.8.2. Бинарные соединения с углеродом .....	220
Лекция 18. 14 группа (продолжение) .....	221
18.1. Соединения (продолжение) .....	221
18.1.1. Галогениды .....	221
18.1.2. Кислородные соединения .....	225
18.1.3. Прочие соединения .....	231
Лекция 19. 15 группа: пниктогены .....	233
19.1. Свойства элементов .....	233
19.2. Свойства простых веществ .....	234
19.3. Азот .....	235
19.3.1. Химические свойства азота .....	235
19.3.2. Получение азота: .....	235
19.3.3. Применение азота .....	236
19.4. Фосфор .....	236
19.4.1. Получение фосфора .....	238

19.4.2. Применение фосфора.....	239
19.5. Свойства As, Sb, Bi.....	239
19.5.1. Химические свойства As, Sb, Bi.....	239
19.5.2. Получение As, Sb, Bi.....	240
19.5.3. Применение As, Sb, Bi.....	240
Лекция 20. 15 группа (продолжение).....	241
20.1. Соединения.....	241
20.1.1. Водородные производные.....	241
20.1.2. Галогениды и их производные.....	246
20.1.3. Кислородные соединения.....	251
Лекция 21. 15 группа (продолжение).....	256
21.1. Соединения (продолжение).....	256
21.1.1. Кислородные соединения (продолжение).....	256
21.1.2. Сульфиды P, As, Sb, Bi.....	261
21.1.3. Фосфазены.....	262
21.2. Выводы.....	262
Лекции 22-23. 16 группа: халькогены.....	263
22.1. Свойства элементов.....	263
22.3. Свойства простых веществ.....	264
22.4. Получение.....	265
22.5. Применение.....	266
22.6. Свойства кислорода и озона.....	266
22.7. Свойства S, Se, Te.....	268
22.8. Химия полония.....	270
Лекция 23. 16 группа (продолжение).....	272
23.1. Соединения.....	272
23.1.1. Гидриды.....	272
23.1.2. Галогениды.....	273
23.1.3. Оксиды.....	274
23.1.4. Оксогалогениды.....	277
23.1.5. Кислородные кислоты.....	277
Лекция 24. 17 группа: галогены.....	283

24.1. Свойства элементов.....	283
24.2. Свойства простых веществ.....	284
24.3. Химические свойства.....	285
24.3.1. Особенности астата.....	287
24.4. Получение.....	287
24.5. Применение.....	288
Лекция 25. 17 группа (продолжение).....	289
25.1. Соединения.....	289
25.1.1. Галогеноводороды.....	289
25.1.2. Галогениды металлов.....	290
25.1.3. Межгалогенные соединения (МГС).....	291
25.1.4. Оксиды Cl, Br, I, фториды кислорода.....	292
25.1.5. Кислородные кислоты.....	294
Лекция 26. 18 группа: благородные газы (Ng).....	302
26.1. Свойства элементов.....	302
26.2. Физические свойства простых веществ.....	303
26.3. История открытия.....	305
26.4. Получение.....	305
26.5. Применение.....	306
26.6. Химические соединения.....	307
26.6.1. Короткоживущие ионы, содержащие Ng.....	307
26.6.2 Клатраты Ng.....	307
26.6.3. Истинные химические соединения.....	308
Лекция 27. Обобщение по химии s- и p-элементов.....	314
27.1. Характеристика элементов-неметаллов.....	314
27.2. Характер изменения различных свойств элементов в ПСЭ.....	315
27.3. Характер изменения некоторых свойств соединений при движении по ПСЭ..	322

## Лекция 1: Первый закон термодинамики

### 1.1. Введение в курс общей и неорганической химии

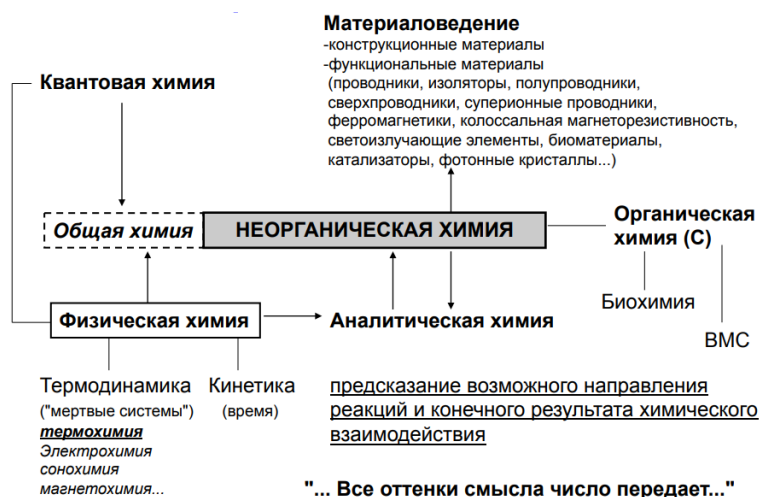


Рис. 1.1. Химия – очень богатая наука

Общая химия — раздел химии, представляющий собой совокупность ряда разделов физической и квантовой химии, позволяющий понять общие закономерности всех протекающих процессов. *Химия уникальна тем, что химики сами создают объекты своего исследования:*

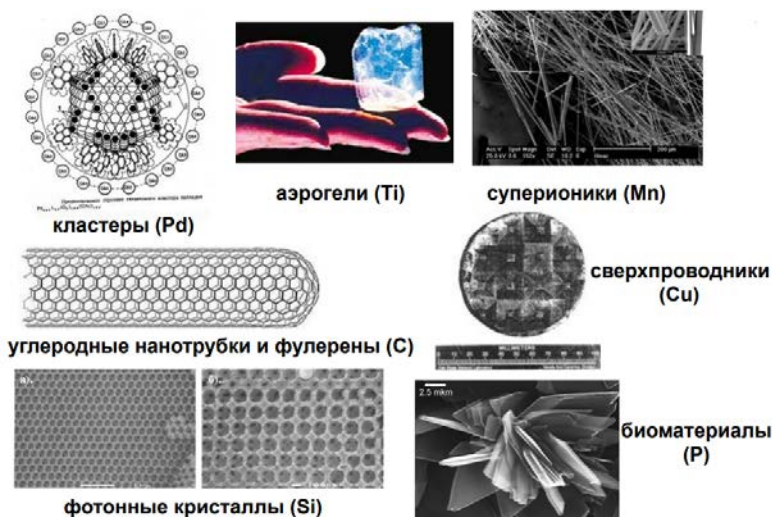


Рис. 1.2. Примеры объектов, изучаемых химиками

Реакции веществ подразделяют на 2 типа:

- **Химические реакции** – участие электронных оболочек.

- **Ядерные реакции** (изучаются физиками) - участие ядерных оболочек.

Признаки химической реакции:

- **изменение цвета** ( $I_2$  и крахмал,  $Fe^{3+}$  и роданиды, "лисий хвост",  $KMnO_4$ )

- **появление запаха** (бром,  $H_2S$ ,  $SO_2$ , меркаптаны)

- **изменение вкуса** ("инвертированный сахар")

- **выпадение осадка** ( $PbI_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $AgI$ , "берлинская лазурь")

- **свечение** (люминол, "синглетный кислород")

- **увеличение объема** (фараонова змея, сахар + олеум)

- **выделение тепла, разогревание, взрыв** ( $H_2SO_4+H_2O$ , алюмотермия, фосфор и бертолетова соль,  $H_2+O_2$ : "комарик", "трехйодистый азот", "оксиликвиты")

- **поглощение тепла, охлаждение** (растворение роданида, нитрата аммония, тиосульфата натрия – сольватация)

- **возникновение ЭДС** (электродвижущей силы)

## 1.2. Основные понятия и положения

Термодинамика - наука, изучающая закономерности превращения теплоты, работы и прочих форм энергии друг в друга. Химическая термодинамика:

1. Изучает энергетические эффекты химических процессов
2. Изучает возможность протекания тех или иных процессов
3. Определяет условия протекания того или иного процесса

Понятия времени в термодинамике фактически нет, она рассматривает лишь возможность, ей неважно – произойдет это за миллион лет или за секунду.

*Мы в изучении ограничимся «мертвой» (равновесной) термодинамикой.  
Существует **неравновесная**, изучающая открытые системы и диссипативные*

структуры, за которую И.Р.Пригожину в 1977 году вручили Нобелевскую премию по химии, это совершенно другие подходы.

Система - часть вселенной, выделенная с помощью реальных или воображаемых границ (обычно в качестве систем рассматривают те, где содержится огромное число молекул, потому для наносистем законы термодинамики меняются). Может быть **открытой** (обменивается с внешней средой энергией и веществом, например, биологический организм), **закрытой** (обменивается энергией, но не обменивается веществом, например, калориметр, где обмен идет в форме тепла) и **изолированной** (не обменивается ни энергией, ни веществом, таких систем практически не существует, пример – гроб на глубине 4 метра).



Рис. 1.3. Типы систем в химической термодинамике

**Свойства системы:**  $p$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $m$ ,  $C$  и т.д. Бывают **экстенсивными** (зависят от размера системы: масса, количество вещества и объем) и **интенсивными** (не зависят от размера системы: давление, температура, плотность, концентрация). Экстенсивные параметры аддитивны ( $m_{\text{общ}} = m_1 + \dots + m_n$ ), а интенсивные выравниваются ( $C_{\text{общ}} = \frac{n_1+n_2}{V_1+V_2}$ ). Приняли, что полное изменение свойств системы ( $p$ ,  $V$ , ...) *не зависит от пути изменения системы, но определяется начальным и конечным состояниями системы*, а параметры, которые от механизма зависят, свойствами не являются. **Это нужно для того, чтобы избавиться от понятия времени.**

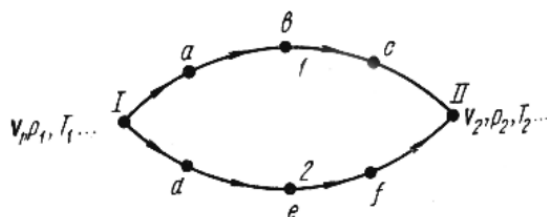


Рис. 1.4. Полное изменение свойств системы не зависит от пути ее изменения

Состояние системы – совокупность значений параметров данной системы. Термодинамика позволяет конструировать *уравнения состояния* – математические выражения, которые связывают одни величины с другими. Зная такие уравнения, не

обязательно знать все свойства системы, т.к. они зависят друг от друга и рассчитываются. *Пример – уравнение состояния идеального газа ( $PV = \frac{m}{M}RT$ ).*

Компоненты – вещества, образующие систему, количества которых можно менять независимо. Так, в растворе NaCl компоненты – NaCl и H<sub>2</sub>O. Количества Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> менять независимо нельзя, поэтому они не являются полноценными компонентами.

Фаза – часть системы, которая отделена от других частей поверхностью раздела. Внутри фазы свойства меняются непрерывно, на поверхности раздела – скачком. В зависимости от числа фаз система может быть *гомогенной* (1 фаза) и *гетерогенной* (несколько).

Процесс – изменение состояния системы, т.е. ее параметров.

Внешняя среда – все, что находится вне системы.

**Термодинамика рассматривает равновесные системы. Признаки равновесия:**

- **Бесконечно малая разность сил действия и противодействия** (и вызванное этим бесконечно медленное течение процесса)
- **Абсолютные работы прямого и обратного процессов равны.**
- **Изменение внешней силы на бесконечно малую величину изменяет направление процесса.**
- **Пути прямого и обратного процесса совпадают.**

**Обратимыми процессами** называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию (*более общее определение*).

### 1.3. Температура. Теплота. Работа.

Температура — свойство системы, количественно выражающее интуитивное понятие о различной степени нагретости тел. Смысл измерения температуры медицинским термометром заключается в «нулевом законе» термодинамики (Фаулер, 1931, сформулирован после II и I законов, по-другому он называется законом термического равновесия): *«две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом»*. По сути закон описывает транзитивность термодинамического равновесия, которая и позволяет измерить температуру у разных людей и получить сопоставимые цифры (термометр

– малая измерительная система, она малая для того, чтобы не повлиять на температуру измеряемого человека, при этом сама она меняет свою температуру значительно).

**Температурные шкалы** - способы деления на части интервалов температуры, измеряемых термометрами. Для построения шкалы приписывают её значения двум фиксированным (**реперным**) точкам, например, плавления льда и кипения воды. Деля разность температур реперных точек (основной температурный интервал) на выбранное произвольным образом число частей, получают единицу измерения температуры (в данном случае –  $1^{\circ}\text{C}$ ). Мы будем пользоваться двумя шкалами – Кельвина и Цельсия ( $T [\text{K}] = t [^{\circ}\text{C}] + 273.15$ ). Комнатная температура -  $T \cong 298 \text{ K} = 25^{\circ}\text{C}$ .

**Теплота.** Раньше считалось, что в телах содержится некая субстанция (**флогистон**), которая может перетекать из одних веществ в другие и высвобождаться при горении, и даже сейчас дилетанты говорят, что, например, в тонне угля содержится какое-то количество теплоты. На самом деле, **теплота** – это **микрофизический** (молекулярный) **способ передачи** энергии от одного объекта к другому.

Если в результате теплообмена телу передается некоторое количество теплоты, то внутренняя энергия тела и его температура изменяются, способность вещества к этому изменению – **теплоёмкость**. Количество теплоты  $Q$ , необходимое для нагревания 1 части вещества на 1 К называют **удельной теплоемкостью** вещества (простейшая формула:  $c = \frac{Q}{m\Delta T}$ ). Также выделяют **мольную теплоемкость** ( $c_m = \frac{Q}{n\Delta T}$ ) и **объемную теплоемкость** ( $c_v = \frac{Q}{V\Delta T}$ ), их определения аналогичны. Теплоемкость не является однозначной характеристикой, т.к.  $\Delta U$  тела зависит не только от полученного количества теплоты, но и от работы, совершенной телом.

При нагревании жидких и твердых тел их объем изменяется незначительно, и работа расширения оказывается равной нулю. Поэтому все количество теплоты, полученное телом, идет на изменение его внутренней энергии.

Под **работой** мы будем понимать **макрофизический** (коллективный) способ передачи энергии. Пример – работа идеального газа в поршне:  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$  (когда поршень сжимается, то ясное дело будет меняться объем и каким-то нелинейным образом будет меняться давление, так вот работа – это площадь под графиком этой зависимости), здесь идет передача макроскопическая, т.е. это не теплота.

**Рассмотрим идеальный газ в цилиндре под поршнем:**

1. Внешние силы совершают над газом работу  $A'$ .
2. Газ совершает работу  $A = -A' = p\Delta V$ .

Т.о., при расширении работа, совершаемая газом, положительна, при сжатии – отрицательна.

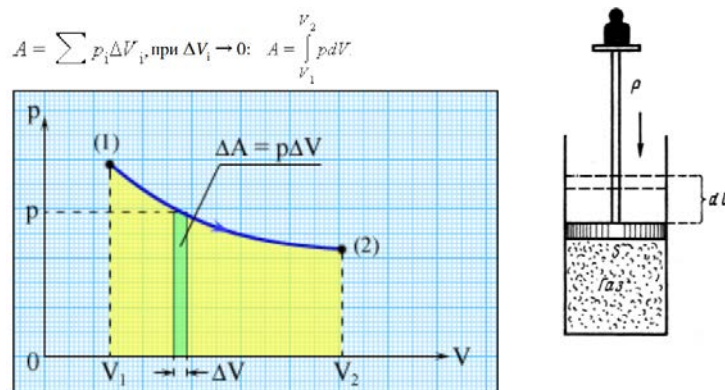


Рис. 1.5. Работа идеального газа в цилиндре

Т.к. мы можем брать разные графики, форма которых зависит от пути перехода, то площадь под графиком (работа) будет зависеть от формы графика, а значит работа зависит от пути перехода, а потому не является термодинамическим свойством системы. **Система не «содержит» определенный запас работы, но система может совершать работу и над системой может совершаться работа.**

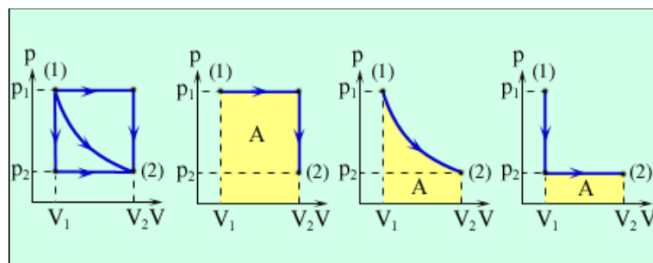


Рис. 1.6. Величина совершенной газом работы зависит от пути перехода

**Микро- и макрофизический способы передачи энергии разные, связаны они довольно сложно, и мы поймем это только когда будем говорить об энтропии.**

**Наиболее просто можно пояснить разницу понятий «теплота» и «работа» на примере аккумулятора. Если его поместить в термос, она взорвется, а энергия, которая была в нем запасена, рассеется в виде **тепла**. Если же подключить его к некой машине, созданной людьми, энергия перейдет в полезную **работу**.**

<p><b>Термодинамика:</b>  <b>+ Q - поглощение</b>  <b>- Q - выделение</b>                  (термохимия:                  + Q - экзотерм.                  - Q - эндотермич.)</p>	<p><b>Термодинамика:</b>  <b>+ A - работа системы над внешними силами</b>  <b>- A - работа внешних сил над системой</b></p>
--	---

Рис. 1.7. Знак теплоты и работы в химической термодинамике

**Внутренняя энергия (U)** – сумма  $E_{\text{пот}}$  и  $E_{\text{кин}}$  всех составляющих частиц. **Внутренняя энергия уже является состоянием системы**, т.к. система содержит определенное количество внутренней энергии, а ее изменение не зависит от пути перехода. *Проблема здесь другая – мы не можем измерить или вычислить абсолютное количество U в системе, так как это понятие включает полно всевозможных энергий.*

	U	Q	A («механическая»)
«содержание в системе»	неизвестно	не имеет смысла	не имеет смысла
изменение, $\Delta$	свойство системы (d)	зависит от пути ( $\delta$ )	зависит от пути ( $\delta$ )
знак в т.д.	>0	+ (поглощение) - (выделение))	+ (над внешн. силами) - (над системой)
смысл абс. знач.	«остаток энергии» внутри системы	<b>микро</b> физическая форма передачи энергии <b>между</b> системами	<b>макро</b> физическая форма передачи энергии <b>между</b> системами
связь с температурой	зависит	коэффициент пропорциональности - теплоемкость	может зависеть
связь с изменением объема	для идеального газа – не зависит	может зависеть	$p\Delta V$ при $p=\text{const}$ (ид. газ)

Рис. 1.8. Сравнение понятий U, Q, A.

## 1.4. Первый закон термодинамики

**Закон сохранения массы** (М.В. Ломоносов): «*Масса физической системы сохраняется при всех природных и искусственных процессах*». Он открыт на реакции  $HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2$  – кислород был уловлен и выяснилось, что суммарная масса системы не изменилась.

Более общей формой закона является т.н. **закон сохранения энергии**: «*В любой изолированной системе общий запас энергии постоянен*». Дело в том, что в ходе ядерных реакций часть массы переходит в энергию (речь о связи нуклонов в ядре) – наблюдается т.н. **дефект массы**:  $E_{\text{связи}} = \Delta mc^2$ . Тем не менее, дефект массы столь мал, что не регистрируется ни одним прибором, а потому закон сохранения массы является очень точным. Отсюда следует, что **вечный двигатель первого рода невозможен**.

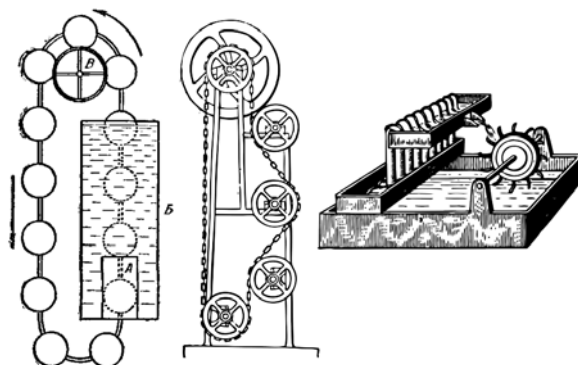


Рис. 1.9. Примеры «вечных» двигателей (тем не менее, все они не «вечные»)

**I закон термодинамики** – математическая запись закона сохранения энергии: «Количество теплоты, полученное неизолированной системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы **над** внешними телами»:  $Q = \Delta U + A$ . Есть и другие формы записи, например,  $\Delta U = Q - A$  (разность между  $Q$ , переданной системе, и  $A$ , совершенной над внешними телами), но суть не меняется. Если  $\Delta U > 0$ , система поглощает энергию, если  $\Delta U < 0$ , система выделяет энергию.

**Предыстория закона:**

**1759** - Блейк показал различие между  $T$  и  $Q$ .

**1780** - Лавуазье, Лаплас ввели понятие теплоемкости и теплового эффекта реакций.

**1865** - Бекетов открыл закон действующих масс.

**1873-78** - Гиббс создал общую теорию термодинамических функций

**1885** – Ле Шателье-Браун создали принцип смещения равновесий

**Юлиус Роберт Майер (1814-1878 гг), Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889 гг),** сформулировали механический (и электрический) эквивалент теплоты.

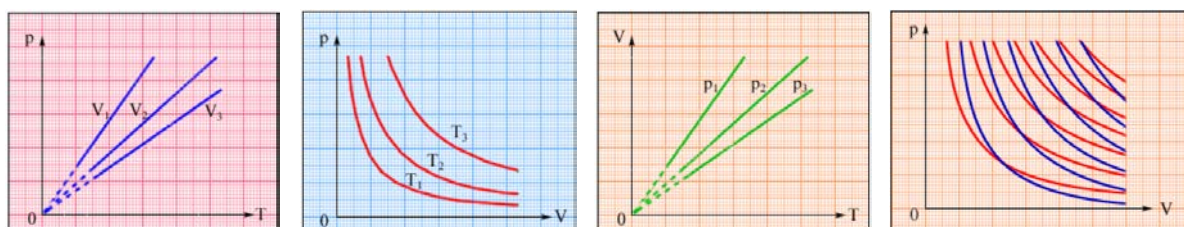
Рассмотрим применение закона на частных случаях – **изопроцессах** (это процессы, во время которых один из параметров в уравнении состояния идеального газа принимается за константу, а остальные меняются):

1. **Изохора** ( $V = const, \frac{p}{T} = const$  – закон Шарля). Газ не совершает работы, т.е.  $A = 0$ , а значит из I закона  $Q = \Delta U = U(T_2) - U(T_1)$ .

2. **Изотерма** ( $T = const, pV = const$  – **закон Бойля-Мариотта**). Температура не меняется, а значит  $\Delta U = 0$ . То есть, по I закону  $Q = A$ . Следовательно, все количество теплоты, полученное телом, переходит в работу над внешними телами.

3. **Изобара** ( $p = const, \frac{V}{T} = const$  – **закон Гей-Люссака**). При изобарном процессе  $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$ , а не интегралу (более простая формула). Следовательно,  $Q = \Delta U + p\Delta V$ . При изобарном расширении  $Q > 0$ , и газ совершает положительную работу, при изобарном сжатии – наоборот, причем температура при изобарном сжатии уменьшается, внутренняя энергия тоже убывает.

4. **Адиабата** ( $Q = 0$ ). В данном случае по I закону  $A = -\Delta U$ , газ совершает работу чисто за счет убыли внутренней энергии. При адиабатическом расширении  $A > 0, \Delta U < 0$ , это ведет к понижению температуры и давления (более быстрому, чем при изотермическом расширении). Существует уравнение для работы:  $A = C_V \Delta T$ .



Изохора

Изотерма

Изобара

Адиабата

Рис 1.10. Графики изменения параметров системы при изопроцессах

**Тепловой эффект реакции** – теплота, выделяющаяся или поглощающая при химической реакции. Условия:

1. Система неизолированная.
2. Не совершается никакой работы, кроме  $p\Delta V$ .
3. Обычно рассматривается процесс изобарный (чаще берут именно его, т.к. можно сделать ряд полезных упрощений) или изохорный.
4. Температура продуктов равна температуре реагентов.

**Экзотермический процесс:** энергия переходит в среду.  $Q > 0, \Delta U < 0$  (горение, взрыв, алюмотермия, «вулкан»).

**Эндотермический процесс:** энергия переходит из среды.  $Q < 0, \Delta U > 0$  (образование  $N_2O$ , переход графит-алмаз).

## 1.5. Закон Гесса и энтальпия процесса

**Рассмотрим изобарный процесс** ( $p = const$ ), запишем уравнение для I закона термодинамики:  $Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$ . Перегруппируем члены:  $(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$ . Обозначим буквой  $H$  выражения вида  $U + pV$  и назовем их **энтальпией**, или «теплосодержанием» системы. Выражение приобретает вид  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ . Тем не менее, то, что мы обозначали  $U + pV$  как  $H$  – не более, чем математическое упрощение, физический смысл имеет лишь  $\Delta H$ . Таким образом, энтальпия процесса – количество теплоты, которое вносится в систему при постоянном давлении. Энтальпия эндотермического процесса положительна, экзотермического – отрицательна из определения.

**ЗАКОН ГЕССА:** «Тепловой эффект реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода (следствие I закона термодинамики)».

Г.И.Гесс (1836 г.) -  
проф. Горного Института  
(Петербург)

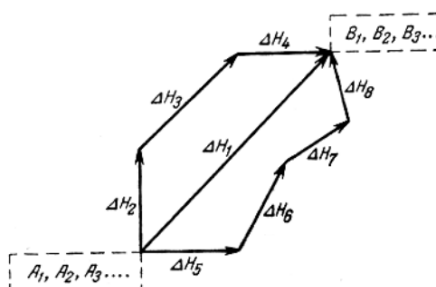


Рис. 1.11. Закон Гесса

**Следствия:**

1. Энтальпия реакции определяется как разность **энтальпий образования** продуктов и исходных веществ, взятых со стехиометрическими коэффициентами. Вместо них можно использовать **энтальпии сгорания** (проще определяются экспериментально), но тогда она берется с противоположным знаком.
2. Энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной с противоположным знаком.

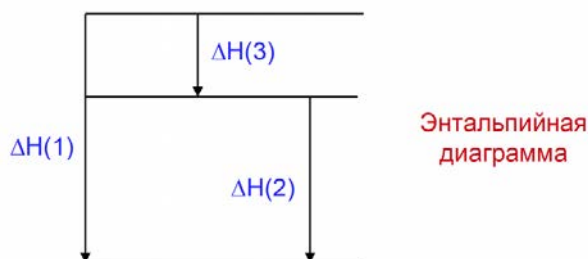
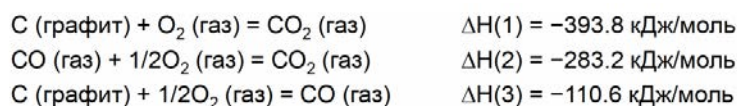


Рис. 1.12. Расчет энтальпии реакции по закону Гесса

Энтальпия реакции ( $\Delta_r H$ , г - от reaction), как и любого другого процесса, равна по величине и противоположна по знаку **тепловому эффекту** реакции, измеренному при постоянных  $p$  и  $T$ . Зависит от агрегатного состояния и полиморфной/аллотропной модификации, в *термохимии состояние и модификации указываются в уравнениях*: г. - газ, ж. - жидкое, к. - кристаллическое, р. - раствор.

*Пример:*  $H_2(\text{г.}) + I_2(\text{к.}) = 2HI(\text{г.}) - 53.2 \text{ кДж}$ ,  $Q = -53.2 \text{ кДж}$ ,  $\Delta_r H^\circ = 53.2 \text{ кДж}$ .  
В принципе, если добавить к обоим частям  $53,2 \text{ кДж}$ , видно, что в систему вносится энергия.

**Стандартное состояние вещества** – состояние вещества в чистом виде при некой  $T$  и  $p = 1 \text{ атм}$ . Так, при  $25^\circ\text{C}$  стандартное состояние водорода - г., воды - ж. При  $150^\circ\text{C}$  для  $H_2$  - г., для воды - г. **Стандартные условия (1 атм и любая  $T$ , обычно  $298.15 \text{ K}$ ) не стоит путать с нормальными условиями (1 атм и  $0^\circ\text{C}$ ).**

**Стандартная энтальпия образования вещества  $\Delta_f H^\circ$**  ( $^\circ$  обозначает стандартное состояние) - энтальпия реакции образования 1 моль вещества **в стандартном состоянии** из соответствующих простых веществ, взятых **в стандартном состоянии** (грубо говоря, сколько энергии поглощается (если величина отрицательна – выделяется) при реакции). **Значения для  $298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) – табличные.**

$\Delta_f H^\circ$  простых веществ при  $298 \text{ K}$  равна нулю **в стандартном состоянии**. Условности:

- При этом в нестандартном состоянии она нулю не равна!

-  $\Delta_f H^\circ = 0$  только для одного простого вещества (если элемент образует несколько), наиболее частого при  $298 \text{ K}$ . Так, для углерода это графит, для кислорода –  $O_2$ , для серы

– ромбическая. *Исключение* – **белый фосфор**, хоть он и не является наиболее устойчивой формой фосфора. *Причина в том, что красный фосфор не имеет единой структуры.*

- Для растворенного вещества используется 1М идеальный раствор

- Для протона  $\Delta_f H^0 = 0$ .

**Дополнительный материал из курса биофака:**

**Лабораторный калориметр** измеряет  $q_{\text{реакции}} = K\Delta T$ , где  $K$  - **тепловое значение калориметра** - количество теплоты, которое нагревает содержимое калориметра на 1 град, а  $\Delta T$  – изменение температуры в ходе калориметрии. Зная  $q_{\text{реакции}}$  и количество прореагировавшего вещества, можно вычислить  $Q = \frac{q}{n}$  – тепловой эффект реакции. Энтальпия реакции равна тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком.  $K$  можно определить, например, введя в калориметр определенное кол-во теплоты электрическим нагревателем, а затем вычислив по формуле  $K = \frac{U^2 \Delta t}{R \Delta T_2}$ , где  $U$  – напряжение постоянного тока, подаваемого на нагреватель,  $\Delta t$  – время измерения температурного хода системы,  $R$  – сопротивление нагревателя,  $\Delta T_2$  – изменение температуры калориметра.

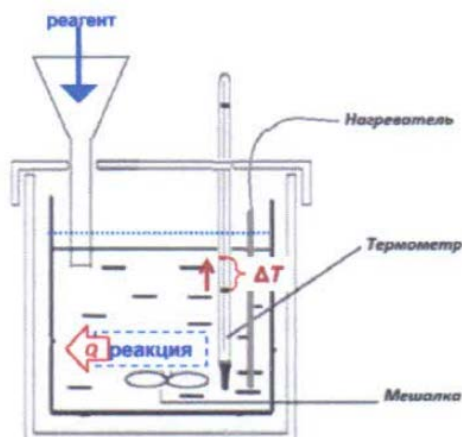


Рис. 1.13. Лабораторный калориметр

## Лекция 2. Второй закон термодинамики

### 2.1. Самопроизвольные, обратимые и необратимые процессы

*I закон термодинамики недостаточен.* Так, он не может отличить обратимые процессы от необратимых. **Направление самопроизвольно протекающих процессов устанавливает II закон термодинамики.**

Процессы бывают *самопроизвольные* (например, реакция  $H_2 + F_2 = 2HF$  происходит сразу при встрече реагентов) и *несамопроизвольные* (например, электролиз расплава хлорида натрия, который происходит только при пропускании тока).

*Самопроизвольность протекания процесса зависит от соотношения уменьшения внутренней энергии и увеличения беспорядка во вселенной.* Так, то, поползет ли брусок по наклонной плоскости, зависит от соотношения стремления к уменьшению  $E_{\text{пот}}$  и рассеиванию энергии в виде тепла (трение).

Также процессы бывают *обратимые* и *необратимые* (растворение  $KMnO_4$  в воде – необратимый процесс, а реакция  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  (бурый газ превращается на холоде в бесцветный) обратима – если емкость с  $N_2O_4$  нагреть, то газ внутри побуреет).

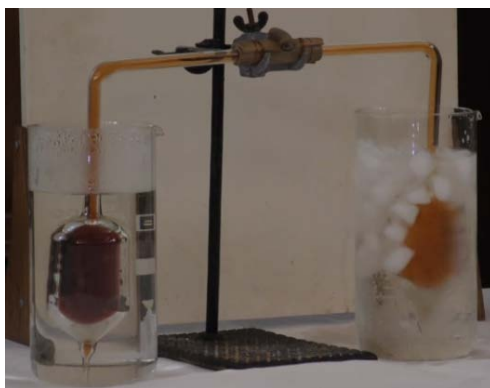


Рис. 2.1. Эксперимент с димеризацией оксида азота(IV)

Еще один пример самопроизвольного необратимого процесса – переход упорядоченной системы в неупорядоченную (перемешивание газа). Для того, чтобы обратить этот процесс, физики придумали *демона Максвелла*. Демон Максвелла открывает заслонку только тогда, когда к ней подлетает нужная частица/молекула газа. Данный процесс возможен, но не может идти самопроизвольно. Демон Максвелла совершает работу — он поднимает заслонку. *На данном принципе работают современные диффузионные установки, которые за несколько циклов работы могут разделить газы.*

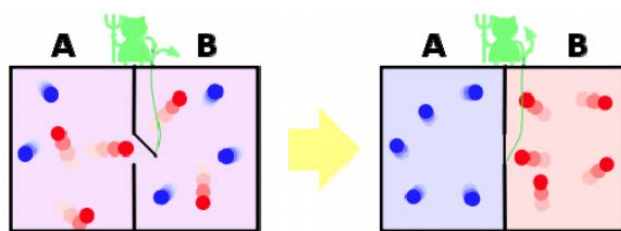


Рис. 2.2. Демон Максвелла

### Примеры обратимых процессов:

- Плавление и кристаллизация;
- Растворение и осаждение;
- Фазовые переходы;
- Испарение и конденсация.

### Примеры необратимых процессов:

- Осаждение труднорастворимых осадков;
- Образование стекла из расплава;
- Сгорание топлива и др.

Обратимость и самопроизвольность если и связаны, то каким-то странным образом, в котором мы и разберемся.

## 2.2. Вывод и формулировка II закона термодинамики

*Мы уже обсуждали разницу между работой и теплом на примере аккумулятора. Если его закоротить, то он вскипит – почти всегда внутреннюю энергию в аккумуляторе легко можно перевести в тепло. Если же хотим сделать что-то более полезное, то часть энергии непременно диссипирует в тепло. Поэтому считается, что **возможно диссипировать всю энергию в тепло без полезных изменений, но обратный процесс — превращение тепла в полезную работу – невозможно довести до конца, это регламентируется II законом. Именно его мы сейчас и попробуем вывести.***

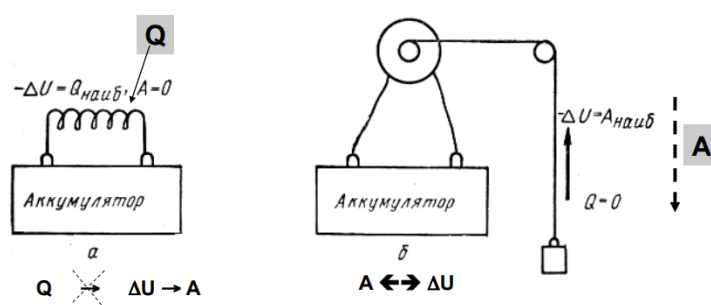


Рис. 2.3. Пример с аккумулятором

Рассмотрим машины, которые переводят внутреннюю энергию в нечто полезное — в работу. Типичным примером такой машины является **тепловая машина**, которая осуществляет это за счет многократного циклического процесса. Циклический процесс осуществляется по следующей схеме: в исходной точке вы идете куда-то, обходите что-нибудь и возвращаетесь обратно. За счет такого циклического процесса, возвращаясь в исходное состояние, осуществляется что-то полезное.

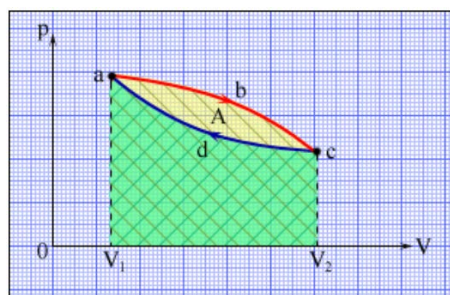


Рис. 2.4. Работа тепловой машины

При переходе из точки *a* в точку *c*, есть два пути, отмеченные синим и красным, которые не совпадают. Для термодинамики в этом цикле не произошло ничего, кроме взаимодействия с внешней системой (мы вернулись в исходное состояние). С точки зрения физики, есть площадь между кривыми, это работа (*A*). В этом цикле, система периодически переходит в состояние по схеме **a-b-c-d-a**, совершая полезную работу.

Конкретизируем на примере **двигателя внутреннего сгорания (ДВС)**. Это цилиндр, в который происходит впрыскивание топлива, топливо поджигается, происходит реакция, система расширяется, что приводит к движению поршня, и газы уходят. Затем цилиндр необходимо охладить, что является причиной того, что автомобили часто глохнут летом.

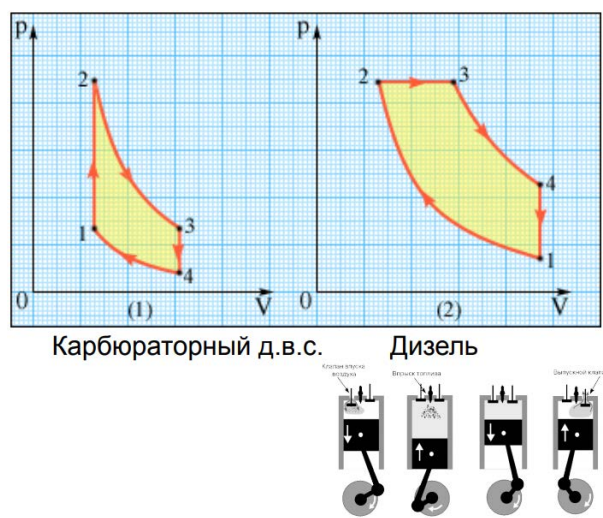


Рис. 2.5. Работа ДВС

### В случае карбюраторного двигателя:

(1-2) — сохраняется объем, но повышается давление, в системе идеального газа это возможно при изменении температуры, таким образом, это точка взрыва топлива.

(2-3) — происходит изменение давления и объема — изменение температуры либо отсутствие передачи тепла.

(3-4) — объем постоянен, а давление падает — процесс охлаждения. При отсутствии охлаждения, будет меньшая площадь, что приведет в свою очередь, к меньшему объему. Поэтому, без охлаждения, двигатель либо расплавится, либо будет работать с очень низким КПД.

### В случае дизельного двигателя:

(1-2) — повышение давления и снижение объема — сжатие газовой смеси.

(2-3) — увеличение температуры, при постоянном давлении.

(3-4) — охлаждение.

**Оба двигателя с точки зрения термодинамики не являются хорошими, так как не позволяют получить максимальное значение КПД при выделении тепла.**

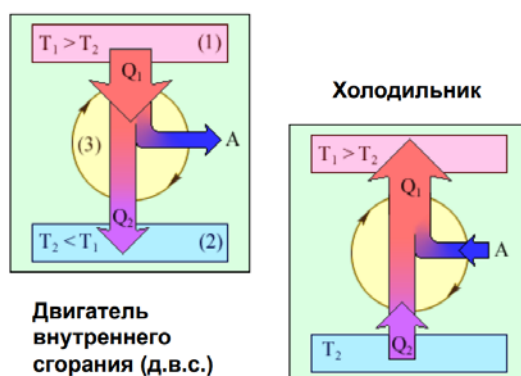


Рис. 2.6. Тепловая схема ДВС и холодильника

Тепловые схемы холодильника и ДВС, с точки зрения термодинамики, ничем не отличаются. ДВС имеет горячую область (1) — область горячего тела. Так же, имеется область охлаждения (2, область холодного тела) — среда, которая через радиатор обменивается с ДВС теплом ( $Q$ ). В середине цикла перехода тепла от горячего к холодному, малая часть уходит на работу ( $A$ ). Согласно II закону термодинамики, как раз-таки можно оценить конкретное значение работы, которую можно забрать.

У холодильника же происходит передача тепла от холодного к горячему телу, причем не просто так, а благодаря внесению работы в систему — соответственно, необходимо устройство (тепловая машина или *компрессор*), которое будет создавать  $\Delta T$ .

В холодильниках необходимо разделение горячего и холодного потока воздуха, иначе система будет работать как обогреватель. Поэтому, у кондиционеров две части: холодная, которая находится в квартире, и горячая, которая охлаждается снаружи квартиры. Аналогичнейшим образом у холодильника есть сзади горячий радиатор.

**Коэффициент полезного действия (КПД)** — отношение совершенной работы к переданной теплоте ( $Q$ ) или, что аналогично,  $1 - \frac{T_2}{T_1}$ , где  $T_2$  — температура нагревателя, а  $T_1$  — температура холодильника — отсюда чисто математически 100% КПД достижим при бесконечно низкой температуре охлаждения или при огромной температуре нагревателя.

Все производители автомобилей стремятся повысить КПД за счет того, что цилиндр двигателя будет более горячим, а радиатор эффективнее охлаждается воздухом. Поэтому, в Формуле-1 вместо бензина используются нитропроизводные, которые при горении обеспечивают более высокую температуру.

**Цикл Карно** обеспечивает максимальный КПД и протекает по следующей схеме:

(1-2) — рабочее тело поглощает тепло у нагревателя;

(2-3) — адиабата, тепло не теряется;

(3-4) — изотермическая отдача малого  $Q$  холодильнику;

(4-1) — адиабатическое возвращение в исходную точку.

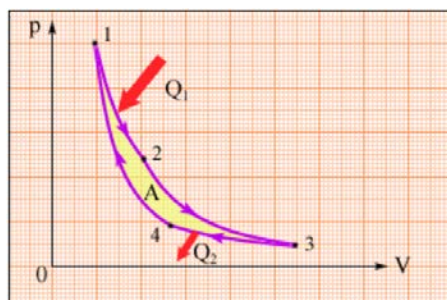


Рис. 2.7. Работа в цикле Карно

В такой машине, за счет приближения холодильника к 0 К, либо нагревателя к огромным  $T$  (оба процесса невозможны), можно приблизиться к КПД, близкому 100%.

Пользуясь всеми этими рассуждениями, можно понять формулировку **II закона**:

**Формулировка Кельвина:** «В циклически действующей тепловой машине **невозможен** процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в механическую работу **всего** количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара».

**Формулировка Клаузиуса:** «Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой».

Вечные двигатели невозможны, поэтому их не патентуют:

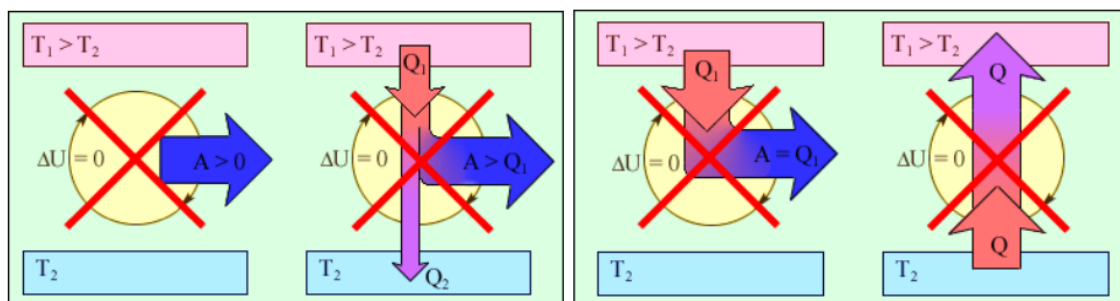


Рис. 2.8. Схемы вечных двигателей первого (справа) и второго (слева) рода

**1 рода** — нарушают 1 закон термодинамики, у них КПД  $> 100\%$  (дело в том, что работа не может взяться из ниоткуда).

**2 рода** — нарушают 2 закон, но выполняют первый.

### 2.3. Энтропия и III закон термодинамики

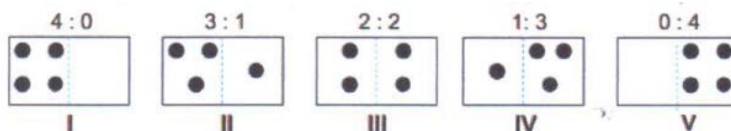
*I закон термодинамики выполним даже для одного атома. II закон же для одного атома может не выполняться, но никто, если говорить о большом количестве атомов, не увидит этого нарушения. Для этого, вводится новый параметр — **энтропия**. Это некая величина, которая непосредственно связана с  $Q$ , а не с  $A$ . Энтропия существует для большого количества ансамблей молекул, и это свойство системы (см. выше).*

Рассмотрим КПД тепловой машины  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$  и предположим, что это машина Карно:  $\eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ . В такой машине  $1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Leftrightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ , то есть  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ , а в случае многих оборотов обратимого цикла  $\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$ . Таким образом, получается некое «*приведенное тепло*»  $\frac{\Delta Q_i}{T_i}$  — это понятие ввел **Р. Клаузиус** в **1865** году и назвал его **энтропией**. То есть, полное приведенное тепло на любом обратимом цикле равно 0. Все эти процессы объяснены на примере цикла Карно исключительно из-за того, что так исторически сложилось.

**Термодинамическая формулировка II закона:** «Существует некоторое экстенсивное свойство системы  $S$ , называемое **энтропией**, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и  $T$ :  $\Delta S > \frac{\Delta Q}{T}$  — самопроизвольный процесс,  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$  — равновесный процесс,  $\Delta S < \frac{\Delta Q}{T}$  — несамопроизвольный процесс».

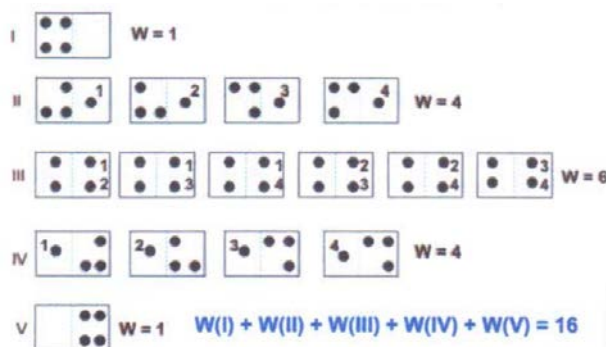
Ну вот, понятие энтропии мы с вами ввели и связали его со II законом, осталось понять, что это такое. Свяжем энтропию со статистическим поведением молекул.

Рассмотрим упрощенную **модельную систему**: ящик (изолированная система), где содержится 4 одинаковые и неразличимые молекулы газа, которые двигаются случайно. Молекулы газа могут быть распределены по двум половинкам ящика 5 способами (это их **макросостояния**):



**Макросостояние** – состояние системы, которое можно охарактеризовать определенными, реально наблюдаемыми параметрами (Т, р, состав).

Каждое из этих макросостояний может быть реализовано разными способами (если пронумеровать шарики, то окажется несколько распределений шариков по макросостояниям, это т.н. **микросостояния**). **Термодинамическая вероятность (W)** – число микросостояний, реализующих данное макросостояние. **Чем больше W, тем вероятнее, что данное макросостояние выпадет в случайный момент времени – состояния с большим W встречаются чаще.**



Если в начальный момент система находилась в макросостоянии I или V, то почти со стопроцентной вероятностью в следующий момент наблюдения она будет в одном из макросостояний II-IV. Это значит, что молекулы будут разбросаны более «хаотично» - **повысится энтропия**. Дело в том, что состояния II-IV более термодинамически выгодны, чем I и V. В этом состоит **II закон термодинамики**: «В изолированных системах самопроизвольные процессы протекают с возрастанием энтропии системы». В системе с 4 молекулами состояния, когда в одной половинке скопились все 4 частицы, являются не такими термодинамически невыгодными, поэтому встречаются, но если число частиц соизмеримо с  $N_A$ , то сильно неравномерное распределение **невозможно**. То есть, не стоит бояться входить в комнату потому что все молекулы воздуха скопились в одном его углу и есть риск задохнуться.

**Обратите внимание, что правило увеличения энтропии работает только в изолированных системах. В СМИ распространены ошибочные ужасики, что мы все умрем из-за тепловой гибели Вселенной. Закон увеличения энтропии действует только на закрытые системы, которой не является Вселенная.** Причина этого раскрывается только на старших курсах (статистическая термодинамика).

**При переходе к открытой системе, описание энтропии сложнее.** Например, возьмем сковороду, нальем туда масло, добавим серебрянку и поставим её на плиту. После возникновения градиента Т, можно будет увидеть, что система разбилась на так

называемые Ячейки Беннара. **Ячейки Беннара** — это «ролики», на которые разбилось все пространство в результате конвекции. По отражению частичек, будет видно движение. То есть, за счет нагревания мы создали упорядоченную структуру, что мы запретили. Причина этого как раз в особенностях поведения открытых систем (за их описание И.Пригожину вручили Нобелевскую премию).

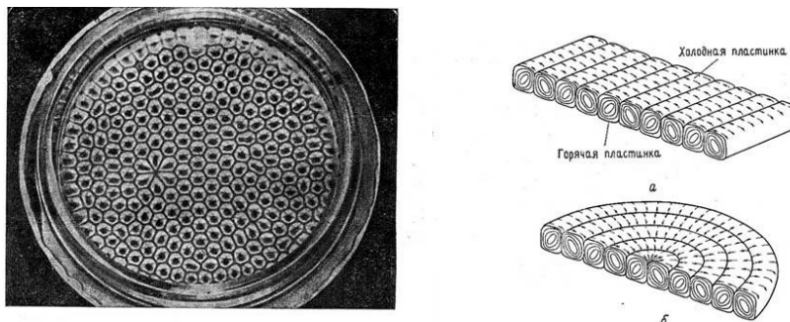


Рис. 2.9. Ячейки Беннара

Для реальных систем  $W$  крайне велико, поэтому при расчетах используют не  $W$ , а  $\ln(W)$ . Из этого следует определение энтропии по Больцману:  $S = k \ln W$ , где  $k$  - **постоянная Больцмана** ( $1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ). Энтропия отсюда всегда положительна и прямо зависит от размеров системы (**аддитивна**). Если увеличить размер системы (*добавить еще ящик с 4 молекулами*), то энтропия вырастет в 2 раза. Т.о., можно умножать количество молей на энтропию для одного моля. **Энтропию называют мерой беспорядка** - оно и верно, ведь беспорядок можно организовать большим числом способов, чем порядок.

Похожую формулу можно использовать для выражения того, что такое есть **информация по Шеннону**. Клод Шеннон предложил, что прирост информации равен утраченной неопределенности, фактически это математическое ожидание «количества информации», содержащейся в источнике информации. Ценность информации в том, что это одно (часто неожиданное) событие среди огромного количества ожидаемых вариантов. **Следствие: слухи не являются информацией.**

*В реальных системах каждое микросостояние задается не только координатами частиц, но и их скоростями, а скорость зависит от температуры, поэтому энтропия растет с ростом температуры, а при фазовых переходах это увеличение скачкообразно. Энтропия возрастает при растворении твердого вещества в воде и уменьшается при растворении газа в воде, энтропия 1 моля тем больше, чем сложнее состав (учитывается конформация), а если состав одинаковой сложности и одного агрегатного состояния, то тем больше, чем больше MW.*

**Равновесное состояние** – наиболее вероятное состояние наибольшего беспорядка и состояние с максимальной энтропией. Самопроизвольное отклонение системы от состояния равновесия - **флуктуации**. В системах, содержащих большое число частиц, значительные отклонения от состояния равновесия имеют малую вероятность, если только они не вызваны каким-то стимулом (*тогда равновесие смещается*). Тем не менее, в случае не особо большого числа частиц понятие флуктуации исчезает, и рассмотрение энтропии как понятия ведет к ненужным парадоксам.

На бытовом уровне II закон термодинамики называется **законом Мэрфи**: «Если какая-нибудь неприятность может произойти, она случается». Дело в том, что вероятность успеха (обычно  $W = 1$ ) намного меньше вероятности неудачи (пойти не так может все что угодно). **Следствия:**



1. Из всех неприятностей произойдет именно та, ущерб от которой больше;
2. Предоставленные сами себе, события развиваются от плохого к худшему;
3. Если эксперимент удался, что-то здесь не так (**первый закон Финэйгла**)

Таким образом, **энтропия** – это:

1. **Тепловая координата**, фактор емкости, подобно объему ( $A = p\Delta V$ )
2. **Мера вероятности состояния системы**
3. **Функция состояния**, позволяющая определить направление протекания процессов в системе
4. Произведение  $TS$  является **мерой связанной энергии системы**, которая ни при каких условиях не превращается в работу. *Это пригодится нам дальше.*

**III закон термодинамики (постулат Планка)**. «При  $T = 0\text{ K}$  в состоянии идеального кристалла без дефектов (чистое вещество)  $S_{\text{абс}} = 0$ ». Фактически формулировка не совсем корректна, скорее верна **теорема Нернста**: «Производная теплового эффекта по  $T$  стремится к нулю с понижением  $T$ ».

Верность III закона объясняется тем, что  $W = 1$ . Т. о., **абсолютное значение энтропии** ( $v \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{K}}$ ) **определено, хоть и фактически по договоренности**. В этом состоит ее отличие от той же энтальпии, которая является величиной относительной (относительно стандартного состояния вещества).

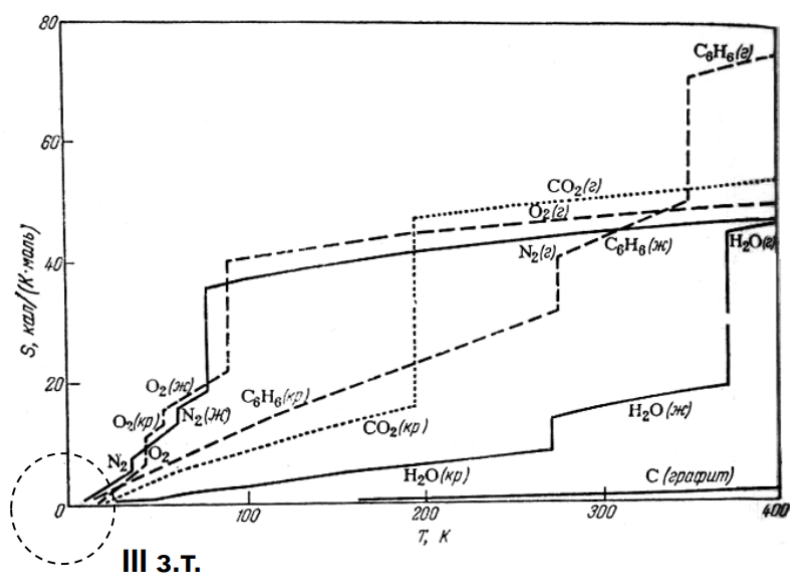


Рис. 2.10. Зависимость абсолютной энтропии некоторых веществ от температуры.

Знак изменения энтропии можно предсказать (так, при фазовых переходах она изменяется скачкообразно), а саму ее – даже рассчитать (более актуально для газов) и даже вывести ее зависимость от температуры, чем занимаются на семинарах на 1 курсе химического факультета. Обычно же энтропию все же определяют на основании экспериментальных данных при помощи сложных формул, учитывающих множество измеряемых параметров.

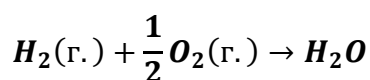
### Энтропия увеличивается при:

- Плавлении, испарении, возгонке;
- Растворении твердых/жидких веществ;
- Усложнении химического состава ( $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_2O_4 \rightarrow Mn_2O_6$ ). Суть не в увеличении количества атомов в молекуле, а в изменении симметрии решетки, изменение энтропии слабое;
- Образовании газообразных веществ;
- Загрязнении веществ/внесении дефектов (например, бомбардировка участка стекла/кристалла гамма-частицами, либо загрязнение «чистых» веществ, примеси других веществ в которых не более  $10^{-9}\%$ );
- Образовании рыхлых кристаллических структур;

- Аморфизации кристаллических веществ;
- Нагреве веществ (говорить об отсутствии изменений температурной энтропии можно только в условиях приближений).

Энтропия 1 моля вещества в стандартном состоянии ( $S^\circ$ ) при 298К (и при другой температуре) – **табличная величина**.

**Энтропия химической реакции:**  $\Delta_r S = \sum j_{\text{прод}} S_{\text{прод}} - \sum j_{\text{исх}} S_{\text{исх}}$ . Она рассчитывается так же, как и энтальпия – либо при помощи таблиц, либо при помощи комбинирования реакций. Стандартные энтропии образования веществ из простых не приводят в таблицах, т.к. это понятие не имеет смысла для дальнейших расчетов и может быть получено из абсолютных энтропий отдельных веществ. И если абсолютные энтропии всегда положительны, то энтропии реакций могут быть и отрицательны. В качестве примера можно рассмотреть реакцию образования воды:



	$\text{H}_2$	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$	130.6	205	188.7

$$\Delta_r S^\circ = 188.7 - 130.6 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -44 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} < 0$$

*Абсолютная энтропия ионов может быть, как положительной, так и отрицательной, это объясняется взаимодействием с растворителем. При этом  $S(\text{H}^+) = 0$  по договоренности.*

## Лекция 3. Химическое равновесие

### 3.1. Основные понятия и положения

Многие реакции протекают не до конца, а до состояния **равновесия**. При этом процессы продолжают протекать, но прямой и обратный процессы протекают с одинаковой скоростью, равновесие **динамическое**. Для установления равновесия система должна быть закрытой или изолированной, неизменность равновесия поддерживается сама по себе, а при изменении условий равновесие сместится (так достигается новое равновесие). Время установления равновесия зависит от скорости процессов. *Равновесие может быть достигнуто как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов. Концентрации участников реакции постоянны.*

Мы уже упоминали, что в самопроизвольных процессах очень желательно, чтобы уменьшалась энтальпия (выделялось тепло) и увеличивалась энтропия. Ясно, что самопроизвольность протекания процессов определяется соотношением двух **факторов** – **энтальпийного и энтропийного**, причем *то, как сильно изменяется энтропия, зависит от T*:

1.  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$  – реакция самопроизвольна, пример: *алюмотермия*  $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$ .
2.  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$  – реакция несамопроизвольна, пример: электролиз воды.
3.  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$  – самопроизвольна при высоких T:  $Cu_2O(т.) \rightarrow 4Cu(т.) + O_2(г.)$ .
4.  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  – самопроизвольна при низких T:  $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ .

С термодинамической точки зрения для определения равновесия, необходимо ввести **характеристические функции** — функции состояния системы, посредством которых или их производных могут быть выражены термодинамические свойства системы (U, H, S), *основных существует две – уравнение Гиббса и уравнение Гельмгольца.*

### 3.2. Уравнение Гельмгольца

Рассмотрим закрытую систему, в которую было внесено вещество – для прикола пусть это будет шарик с кока-колой, куда внесли *Ментос*. В результате произойдет реакция с выделением газа, которая ведет к надуванию шарика. **В результате:**

- 1) Изменится внутренняя энергия системы,
- 2) Совершится работа расширения шарика против внешних сил (A), растяжения оболочки (W, пусть для простоты  $W = 0$ , то есть мы взяли очень специальный шарик), перераспределения веществ (E, по факту это некая химическая работа).

3) Также изменится влияние других сил (упругая, поверхностные, электрический потенциал), но мы для простоты их влияние обнулим.

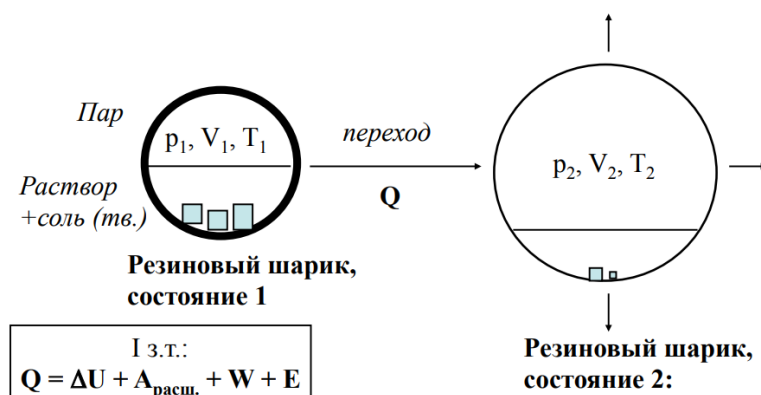


Рис.3.1. Иллюстрация системы с резиновым шариком

В таком случае, из I закона будет следовать такое уравнение:  $Q = \Delta U + A + E$ .

Теперь сделаем финт ушами и впрямем II закон, записав его в форме  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ , то есть  $Q = T\Delta S$ . Уравнение приобретает вид:  $T\Delta S = \Delta U + A + E$ , или  $-E = \Delta U + A - T\Delta S$ .

Совершим последний финт ушами и из уравнения состояния идеального газа (пусть  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ , тогда  $A = 0$ ) получим уравнение:  $-E = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$ . Величину  $F \equiv U - TS$  назовем *энергией Гельмгольца*, эту энергию очень любят физики. Теперь осталось лишь переписать выражение и получить  $U = F + TS$ . Так мы разбили внутреннюю энергию на две составляющих – «свободную» (которая может быть преобразована в полезную работу) и «связанную» (которая может только диссипировать в тепло).

### 3.3. Уравнение Гиббса

Энергия Гиббса отличается от энергии Гельмгольца важным допущением — фиксируется не объем, а давление (что более важно для химиков), то есть это *изобарно-изотермический потенциал*, то есть уравнение из прошлого абзаца будет выглядеть вот так:  $-E = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta(U + pV - TS) = \Delta(H - TS)$ . Величину  $G \equiv H - TS = U + pV - TS$  назовем *потенциалом Гиббса*. Тогда в случае какого-нибудь процесса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  — это *энергия Гиббса процесса*, само же уравнение называется *уравнением Гиббса*. Ее величина характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу. Величина же  $T\Delta S$  характеризует ту часть внутренней энергии, которая непременно диссипирует в тепло. Т.о.,  $\Delta U = \Delta G + T\Delta S$ . То есть, если  $\Delta G \leq 0$ , процесс

протекает самопроизвольно, при  $\Delta G > 0$  процесс протекает несамопроизвольно, при  $\Delta G = 0$  достигается равновесие.

Если процесс может протекать самопроизвольно, то он экзергонический («работа выделяется»), если не может – эндергонический («работа поглощается»).

Не любой самопроизвольный процесс протекает в реальности. Так, реакция  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$ ,  $\Delta_r G = -120,4$  не протекает в реальности из-за того, что образуется вода. Но условия подобрать можно.

Т.к. в выражение для  $G$  входит  $U$ , ее абсолютное значение неизвестно. Мы оперируем с величиной  $\Delta G$ . Самое крутое здесь то, что формула применима к неизолированной системе в условиях, удобных для рассмотрения химических реакций.

Допущение, согласно которому мы можем использовать  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$ , рассчитывая  $\Delta_r G$  при любой температуре правомерно, т.к. эти величины с температурой меняются очень слабо (но меняются!), приближенно можно считать, что они постоянны. **НО:** это допущение правомерно только для гомогенных реакций без изменения агрегатного состояния, т.к. при фазовом переходе  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  меняются скачкообразно. При этом с ростом температуры  $\Delta_r G$  изменяется практически линейно, т.к.  $T$  входит в уравнение.

Из уравнения следует, что самопроизвольность реакции зависит от соотношения величин  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S T$  (мы это уже обсудили), графически это представимо так:

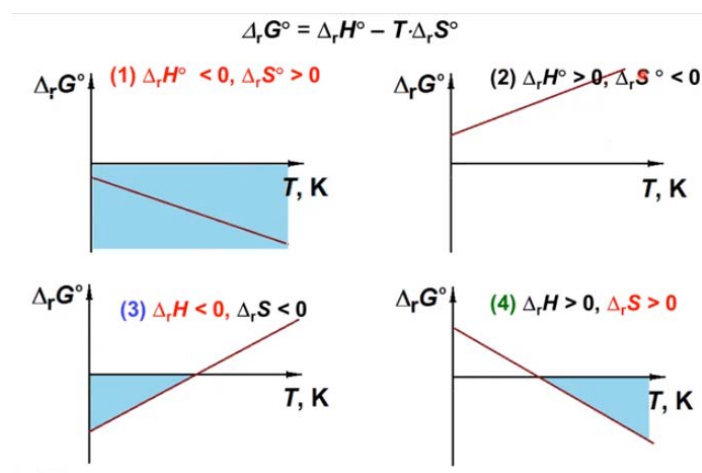


Рис. 3.2. Графическая иллюстрация вклада энтропийного и энтальпийного факторов

Компьютерный расчет изменения энергии Гиббса, происходит за счет поиска максимумов и минимумов энергии Гиббса реакции при варьировании тех или иных параметров: в многомерном пространстве строится профиль, по которому происходит

поиск локальных минимумов и максимумов (метастабильные равновесия). **Метастабильное равновесие** — состояние, которое существует очень долго. Систему из такого состояния можно перебросить в глобальный минимум, только если изменить какие-то условия, затратив работу. **Лабильная система** — система, в которой равновесие может быть изменено за счет очень малых флуктуаций условий.



Рис. 3.3. Графическая иллюстрация зависимости свободной энергии от изменения параметров системы

Самопроизвольно реакция идет, пока не наступит равновесие (в этот момент  $\Delta_r G = 0$ ), константа которого связана с энергией Гиббса выражением:  $\Delta_r G = -RT \ln K$ , где  $K$  — константа процесса (см. далее). Чем больше энергия Гиббса, тем позднее наступит равновесие: при отрицательных значениях оно наступит при доминировании продуктов, при положительных — при доминировании исходных веществ.

### 3.4. Химический потенциал

**Химический потенциал** — некая переменная, которая получена путем сворачивания некой дикой формулы, куда входят температура, параметры реперных точек и так далее и **характеризует каждое конкретное вещество в многокомпонентной системе**. Он равен частной производной изобарного потенциала ( $G$ ) по количеству вещества  $i$ -го компонента и показывает тенденцию перейти из одного состояния в другое:  $\mu_i = \frac{dG}{dn_i}$ . Вывод этого дела мы не рассматриваем ввиду его сложности, надо только запомнить, что в этом выводе  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ , где  $\mu_i^0$  — некая стандартная величина (**табулирована**), а  $x_i$  — **активность** (концентрация, парциальное давление, ...)  $i$ -го компонента, это выражение нам еще понадобится в дальнейшем. **То есть, нестандартный потенциал зависит от температуры и концентрации и отсчитывается от некоего нуля — стандартного состояния вещества.**



образования. Ее при 298K табулируют (а  $\Delta_r G$  рассчитывается по закону Гесса:  $\Delta_r G = \sum \Delta_f G_{\text{прод}} \nu_{\text{прод}} - \sum \Delta_f G_{\text{исх}} \nu_{\text{исх}}$ ).

**Активность** – эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учетом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учетом отличия поведения системы от идеальной модели. Для определения  $\Delta_f G$  в реальных условиях используют формулу:  $\Delta_f G = \Delta_f G^0 + RT \ln a$ , если  $a = 1$  (стандартное состояние), то  $\ln a = 0$ , и член уходит (аналогично в более профильных курсах рассчитывают химический потенциал:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ ). Формула дает охарактеризовать отклонение поведения системы в реальном растворе от соответствующей модели в идеальном.

**Активность численно равна:**

1. Концентрации растворенных веществ и ионов для разбавленных растворов (менее 3 М). Если концентрацию повысить, то  $a_i = \gamma C_i$ , где  $\gamma$  – коэффициент активности.
2. Парциальному давлению в атмосферах для идеальных газов. Если газ неидеальный, то  $a_i = \gamma p_i$ .
3. Единице для растворителей и веществ в твердой фазе.

**Активность входит во ВСЕ основные выражение, причем не только термодинамики.** Потому неплохо уметь их рассчитывать. **Основные методы расчета активностей:**

1. Распределение компонента между несмешивающимися жидкостями – когда достигнется равновесие, это будет значить, что потенциалы компонента в двух растворах сравняются.  
Так, в раствор с  $I_2$  добавят бензол, он образует органический слой над водой, и иод перейдет в основном туда (хотя в воде чуть-чуть останется). Так вот активность иода в воде будет равна концентрации (которая вычисляется обычными методами), а в органическом растворителе концентрация как раз и будет «кажущейся», а вот потенциалы будут равны между собой, и путем несложных уравнений можно вычислить суммарное содержание иода в исходном растворе.
2. По изменению давления пара над жидкостью.  
При добавлении тонкой струйки воды в серную кислоту, давление паров резко уменьшится. Это используется для высушивания вещества. В данном случае, кажущаяся концентрация (активность) и истинная концентрация не совпадают.
3. По понижению температуры замерзания растворов.
4. По формулам теории электролитов (самый полезный и распространенный способ).

5. По ЭДС.
6. ...

### 3.5. Константа равновесия

Итак, что мы имеем? Мы уже разобрались с тем, что  $\Delta G = \sum_i \mu_i n_k = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) n_i$ , это выражение в равновесии равно нулю. Проэкспонируем это выражение и получим, что  $e^{-\frac{\sum_i \mu_i^0 n_i}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \frac{\prod_j x_j(\text{прод.})}{\prod_k x_k(\text{реак.})} = K$  (*закон действующих масс, Гильдберга-Вааге*), это число  $K$  мы назовем **константой равновесия**. Самое важное, на чем это все основано: *в равновесии химические потенциалы всех компонентов равны*.

**Доп. информация: Как вводят понятие константы равновесия на биофаке:**

Рассмотрим реакцию  $2NO_2(\text{г.}) \rightleftharpoons N_2O_4(\text{г.})$ . В данном процессе  $\Delta G_{\text{пр}} = -\Delta G_{\text{обр}} = \Delta_f G(N_2O_4) - 2\Delta_f G(NO_2)$ . Т.к. количество оксидов по ходу реакции меняется, состояния веществ в процессе реакции нестандартны. Делаем поправку на активность, которая для обоих веществ равна их парциальному давлению (это газы), и делаем дополнительные преобразования:  $\Delta G_{\text{пр}} = -\Delta G_{\text{обр}} = \Delta_f G^o(N_2O_4) + RT \ln p(N_2O_4) - 2\Delta_f G^o(NO_2) - 2RT \ln p(NO_2) = [\Delta_f G^o(N_2O_4) - 2\Delta_f G^o(NO_2)] + RT[\ln p(N_2O_4) - 2 \ln p(NO_2)] = \Delta_r G_{\text{пр}}^o + RT \ln \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2}$ . Аналогично для обр. реакции  $\Delta_r G_{\text{обр}} = \Delta_r G_{\text{обр}}^o + RT \ln \frac{p(NO_2)^2}{p(N_2O_4)}$ .

Если общее давление газовой смеси равно  $p$ , то парциальное давление ее участников  $\in [0, p]$ , их сумма равна  $p$ . Если сначала в системе был только  $NO_2$ , то  $p(NO_2) = p$ ,  $p(N_2O_4) = 0$ , тогда  $\ln \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} = -\infty$ , а значит  $\Delta_r G < 0$ , **димеризация самопроизвольна**. В противном случае, когда сначала был только  $N_2O_4$ , логарифм равен  $+\infty$ , самопроизвольна обратная реакция. Тогда по формулам для прямой и обратной реакций могут быть рассчитаны кривые энергий Гиббса в зависимости от  $p(N_2O_4)$  при определенной температуре:

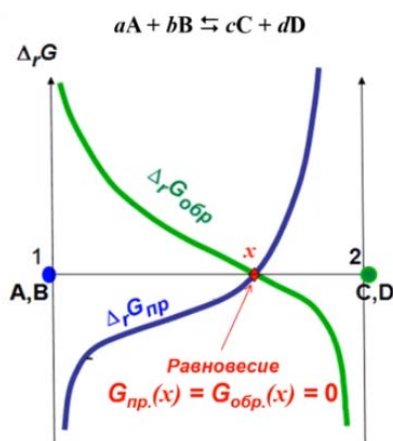


Рис. 3.5. Кривые энергий Гиббса и химическое равновесие

На графике есть точка, где кривые пересекаются и пересекают ох. В этой точке  $\Delta_r G = 0$  – процессы уравниваются друг друга. Т.о., процесс становится равновесным, когда  $\Delta_r G = 0$  (но не стандартное!).

Из равенства нулю  $\Delta G$ :  $\Delta_r G = \Delta_r G_{\text{пр}}^o + RT \ln \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} = 0 \Rightarrow \Delta_r G_{\text{пр}}^o = -RT \ln \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} \Rightarrow \ln \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} = -\frac{\Delta_r G_{\text{пр}}^o}{RT}$ . Пропотенцируем обе части равенства:  $\frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} = e^{-\frac{\Delta_r G_{\text{пр}}^o}{RT}}$ . **Константой равновесия реакции (K)** назовем выражение  $K = \frac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} = e^{-\frac{\Delta_r G_{\text{пр}}^o}{RT}}$ . Она является количественной характеристикой равновесия. В случае, если фаза не газовая, а имеется раствор, берутся концентрации. Но по определению надо брать активности.

**Константа равновесия (K)** равна отношению произведения активностей продуктов реакции, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, к произведению активностей исходных веществ, также возведенных в степени стехиометрических коэффициентов. В случае сложных реакций можно перемножать константы:

$$1 \text{ стадия: } A + B \rightleftharpoons AB, K_1 = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

$$2 \text{ стадия: } AB + B \rightleftharpoons C, K_2 = \frac{[C]}{[AB][B]}$$

$$\text{Итого: } K = K_1 K_2 = \frac{[C]}{[A][B]^2}$$

При перезаписи константы в виде:  $\ln K = -\frac{\Delta_r G}{RT}$  появится возможность разложить энергию Гиббса на энтальпийный и энтропийный член  $\ln K = -\frac{\Delta_r H}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R}$ . Так вот, график  $\ln K \left(\frac{1}{T}\right)$  является линейным, причем угловой коэффициент зависит от энтальпии, а отсекаемый отрезок  $Oy$  – от энтропии. Именно так рассчитывают энтальпии и энтропии экспериментальным образом. Есть и более сложные методы, например, через изобару Вант-Гоффа, но мы будем пользоваться формулой попроще.

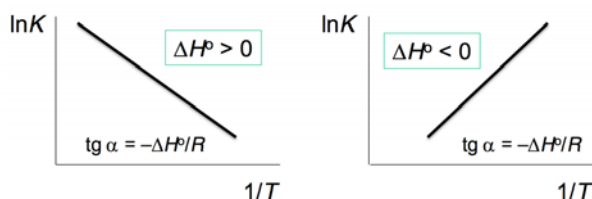


Рис. 3.6. Экспериментальное определение энтальпии и энтропии реакции

**Саму константу при таком определении энтальпии и энтропии определяют одним из следующих способов:**

1. **Статические методы** – достижение равновесия при постоянной температуре, закалка, анализ.
2. **Динамические методы** - использование *in situ* (физических: спектральных и пр.) методов анализа
3. **Измерение давления** – изменение числа молей реагентов (при постоянном объеме), плотности (при постоянном давлении) и т.д.
4. **Прямое измерения парциальных давлений** при помощи специальных датчиков.
5. **Измерение теплопроводности.**
6. **Измерение ЭДС.**
7. ...

**Основные свойства констант равновесия:**

1. **Безразмерны**
2. **Не зависят** от исходного состава смеси и присутствия катализатора (от него зависит только скорость его установления).
3. **Зависят** от температуры, давления (кроме идеальных газов), растворителя.
4. **Значение зависит от выбора стандартного состояния.**

**Смещение равновесия** – изменение относительных количеств участников реакции, вызванное действием внешних условий: изменение концентраций реагентов или

продуктов реакции (возможно через изменение давления или объема), изменение температуры, участие в реакции катализатора (*обратите внимание, что катализатор не влияет на концентрации в равновесии, но влияет на скорость его установления*).

**Принцип Ле Шателье-Брауна:** «Если на систему в равновесии оказывается внешнее воздействие, смещающее это равновесие, то оно смещается в сторону, ослабляющее это воздействие, до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равным оказываемому действию». **Термодинамическое обоснование:**

### 1. Изменение исходных активностей.

Т.к. константа равновесия не меняется (не меняется температура, по формуле  $K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$ ), а одна из активностей (концентрация) меняется, то активность в противоположной части дроби изменится в противоположную сторону так, чтобы К осталась неизменной. Так, если в реакции диссоциации уксусной кислоты добавить протонов (сильную кислоту), то будет протонироваться уксусная кислота:  $K_{\text{реассоциации}} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ .

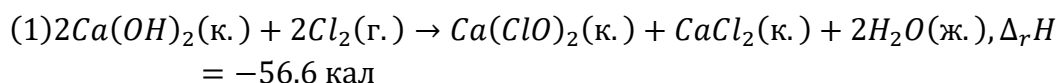
### 2. Изменение температуры.

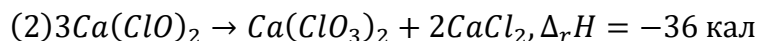
Т.к.  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ , а  $K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$ , то  $K = e^{-\frac{\Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^0}{R}}$ . Зависимость константы от Т определяется знаком энтальпии: при росте Т если она отрицательна (экзотермическая), то К уменьшается, если положительна (эндотермическая) – увеличивается. А от константы ясное дело зависит смещение равновесия – с ростом температуры она уменьшается для экзотермической реакции, и равновесие смещается в сторону эндотермической реакции.

### 2. Участие катализатора.

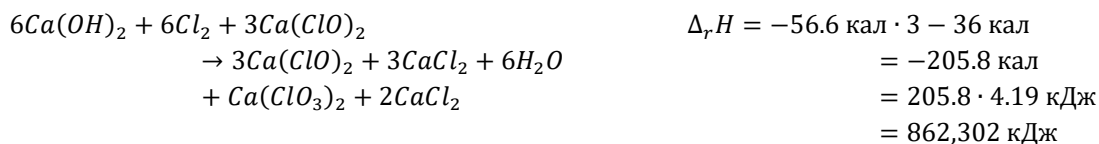
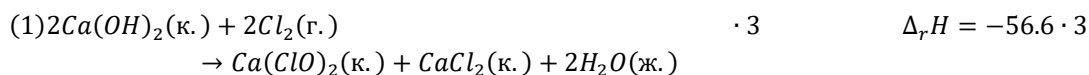
Величина  $\Delta_r G$  по закону Гесса не зависит от механизма реакции, при этом температура не меняется. Следовательно, по термодинамической формуле константы ее величина не меняется. Кроме того, катализатор не изменяет равновесные активности реагентов и продуктов, а лишь ускоряет наступление равновесия. В связи с этим **смещения равновесия не происходит**.

**Пример 1.** Рассчитать  $\Delta_r H^0$  реакции  $6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 \rightarrow 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O$  при известных  $\Delta_r H^0$  ее стадий:

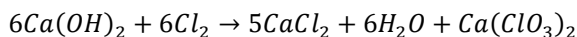




**Решение.** Домножим уравнения так, чтобы по коэффициентам они соответствовали общему процессу. На это же число домножаем и энтальпию. Реакцию (1) надо домножить на 3, т.к. в общем процессе гидроксида кальция 6 моль, а реакцию (2) – на 1, т.к. хлората 1 моль, после чего мы просто сложим эти 2 процесса (представим общий процесс как сумму) и соответствующие энтальпии, что правомерно по закону Гесса:



*Сократим все лишнее:*



**Ответ:** 862.302 кДж.

**Пример 2.** Рассчитать парциальное давление  $CO_2$  в стандартных условиях при  $T = 298 \text{ К}$  при реакции  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ .

**Решение.** Рассчитаем стандартную энергию Гиббса  $\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{298}^0(CaO) + \Delta_f G_{298}^0(CO_2) - \Delta_f G_{298}^0(CaCO_3) = 131 \text{ кДж}$ . Тогда  $K = \frac{p(CO_2)a(CaO)}{a(CaCO_3)} = p(CO_2) = \exp\left(-\frac{131000}{9.31 \cdot 298}\right) = 1.1 \cdot 10^{-23}$ . Здесь главный прикол в том, что активности веществ в твердой фазе равны единице и константа равна парциальному давлению.

**Ответ:**  $1.1 \cdot 10^{-23}$ .

## Лекция 4. Электродные процессы и фазовые равновесия

### 4.1. Электродные процессы

**Коррозия** – разрушение металла при взаимодействии с окислителями в среде. При атмосферной коррозии образуется оксидная пленка, которая защищает их от дальнейшего разрушения (исключение – гидрат оксида железа, он не защищает). При электрохимической коррозии происходит разрушение под действием воды, при этом железо окисляется, а вода восстанавливается до водорода или ОН<sup>-</sup>. Ежегодно умирают миллионы тонн металлических изделий.

**Чтобы машина не «умерла», у неё оцинковывают днище.** Зачем цинкуют металл, ведь цинк — очень активный металл? Дело в том, что, если будет контакт железа с водой, цинк будет этому препятствовать и примет весь «удар» реакции на себя. Если рядом с железом в присутствии воды есть металл, то он переходит в возбужденное состояние, то электрон переходит на него — возникает некий избыточный потенциал, который препятствует возникновению окислительно-восстановительных процессов, пока не исчезнет «жертвенный» металл (цинк).

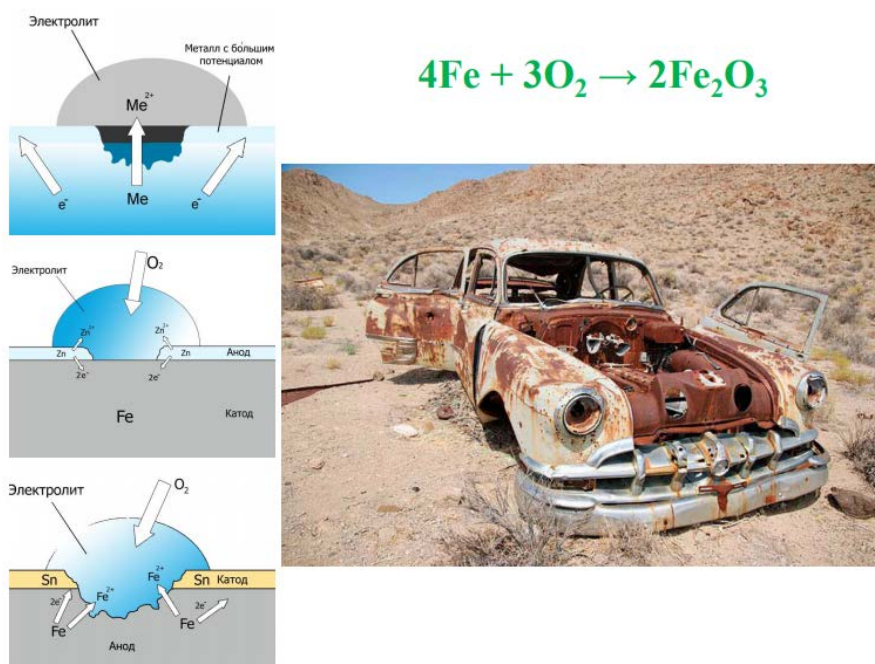


Рис. 4.1. Коррозия металла

Пусть в контакте через раствор есть два металла, которые взаимодействуют самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ). В этой системе:

- Электрод, на котором идет окисление (отток электронов) — **анод**.
- Электрод, на котором идет восстановление — **катод**.

Соответственно, если поменять систему на противоположную (электролиз воды,  $\Delta G > 0$ ), они поменяются местами. При самопроизвольном процессе, схематически, слева записывают катод, справа анод.

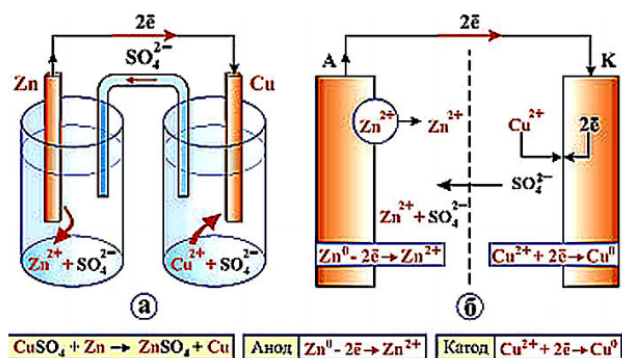


Рис. 4.2. Гальванический элемент

Возьмем для прикола эксперимент с последовательно соединенными цинковыми и медными электродами яблоками, которые способны зажечь лампочку (правда, лампочка загорается не из-за яблок, а из-за того, что электроды взаимодействуют, а яблоко – электролит). Цинк как более активный металл активнее высвобождается в раствор, в результате на пластинке остается избыток электронов, который по проводу движется ко второму электроду, а на нем, чтобы уравновесить отрицательный заряд, из раствора забираются ионы меди. **Чтобы зажечь лампочку нужно много яблок, так как важна площадь поверхности электродов (тогда в ток вовлекается больше электродов).**

На самом деле, если рассматривать пластинку меди (без цинка), здесь в раствор тоже выходят ионы меди, а на пластинке остается избыток электронов. Тем не менее, когда медь и цинк соединяются, они становятся частью единой системы. Оба металла будут продолжать выделяться в воду, но так, чтобы уравновесить систему. **То, куда именно (от какого металла к какому) поплывут электроны, определяется тем, в каком случае наблюдается выигрыш по энергии Гиббса. Это направление задают некие потенциалы двух металлов к принятию электронов, о которых мы и поговорим.**

**Гальванический элемент** состоит из двух сосудов (в одном – окислитель, в другом – восстановитель), которые соединены внешним проводником и солевым мостиком (трубкой, заполненной насыщенным раствором KCl). При работе элемента электроны от

восстановителя к окислителю движутся по проводнику, накапливающийся заряд компенсируется движением ионов по солевому мостику.

Этот потенциал, как и химический потенциал, отсчитывается с некой нулевой точки, за которую принят потенциал *стандартного водородного электрода*:



Рис. 4.3. Стандартный водородный электрод

Электрод представляет собой платиновую губку с большой площадью поверхности, которая обладает свойством сорбировать  $H_2$  и способствует его расщеплению. Этот электрод опущен в сосуд с 1 M раствором  $H_2SO_4$ , причем он продувается молекулярным водородом под некоторым давлением. Давление и концентрация кислоты подобраны так, чтобы активность  $H^+$  равнялась 1, то есть  $pH = 0$ . **Именно потенциал такого электрода при именно таких условиях принят за стандартный. Относительно него можно рассчитать потенциалы других систем.**

Часто на практике используют **хлорсеребряный электрод** – пластинку серебра, покрытую  $AgCl$ , погруженную в насыщенный раствор  $KCl$ , где протекает реакция  $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$ . Его потенциал равен +0,201В относительно водородного, для вычисления стандартного (для водородного электрода) потенциала исследуемого электрода к измеренному значению надо прибавить 0,201В.

Потенциал, измеренный таким образом (он называется электродным потенциалом) зависит от температуры, числа переносимых электронов и активности участников, эти величины связывает *уравнение Нернста*. Попробуем к нему как-то подступиться.

Сконструировав систему из стандартного водородного и другого металлического электрода, мы можем измерить разность потенциалов между этими электродами. Измеренная величина называется *стандартным электродным потенциалом* ( $E^0$ )

второго электрода. Активность ионов металла в исследуемом растворе также должна быть равна 1.

На рисунке изображен пример измерения  $E^0$  медного и цинкового электродов относительно водородного. В случае медного электроны идут от водородного к медному, в случае цинкового – наоборот. Чем значение более отрицательно, тем металл является лучшим восстановителем, причем металл с более отрицательным потенциалом восстанавливает катионы металлов с менее отрицательным.

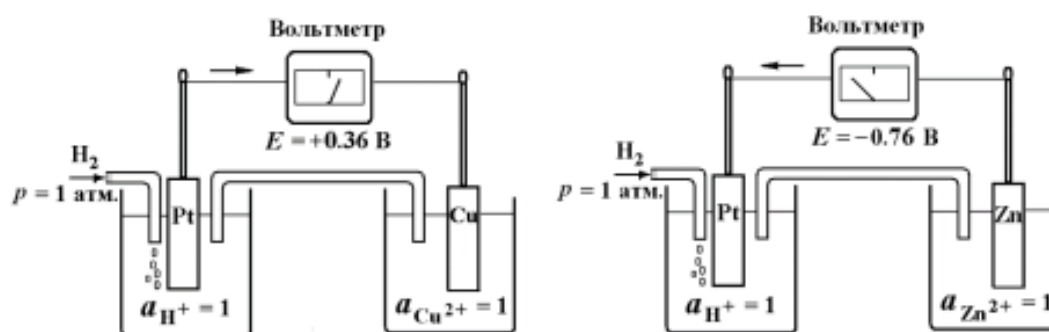


Рис. 4.4. Пример измерения электродного потенциала медного и цинкового электродов

На основе этих измерений для всех металлов был сформирован **электрохимический ряд напряжений металлов** – в нем металлы выстроены в порядке увеличения  $E^0$ . Также в ряду стоит водород, обозначающий стандартный электрод: левее находятся металлы с  $E^0 < 0$ , правее –  $E^0 > 0$ . Чем цифра положительнее, тем это лучший окислитель. Таким образом, **величины  $E^0$  для воды** (взаимодействие с водой уже учтено, в связи с этим в других растворителях  $E^0$  другое) **табулированы**.



Рис. 4.5. Электрохимический ряд напряжений металлов

В принципе, так можно измерять не только потенциалы металлических электродов, но и потенциалы многих полуреакций с участием других ионов. Для измерения  $E^0$  в этом случае металлический электрод заменяют на аналогичный водородному платиновый. Он сорбирует участников реакции (они будут вступать в

ОВР с водородным электродом), что позволяет измерить  $E^0$  полуреакции, происходящей на исследуемом электроде. Активности всех участников полуреакции на исследуемом электроде также должны быть равны 1.

**Примечание к таблице  $E^0$ .** Чем значение более положительно, тем более сильна окисленная форма, чем оно более отрицательно – тем более сильна восстановленная. Как в случае металлов, так и в случае других ионов, в таблице записывается полуреакция восстановления. Если потенциал положителен, то водород на водородном электроде восстанавливается (из протонов), если отрицателен - окисляется (до протонов). **Т. о.,  $E^0$  – мера восстановительной способности веществ.** Он рассчитан на 1 электрон.  $E^0$  интенсивен (не зависит от количества вещества), потому закон Гесса неприменим.

Полуреакция восстановления	$E^0$ , В
$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
<b><math>2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0</b>
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04

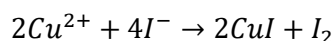
Сила окислителя (красная стрелка вверх) и Сила восстановителя (синяя стрелка вниз) указывают на то, что с увеличением положительности потенциала сила окислителя увеличивается, а сила восстановителя уменьшается.

Рис. 4.6. Таблица стандартных электродных потенциалов

Зная рассчитанные таким образом электродные потенциалы двух взаимодействующих электродов, мы можем посчитать их разность (если используются табличные значения, то с плюсом записывают полуреакцию восстановления, с минусом – окисления:  $\Delta E^0 = E^0_{\text{восст}} - E^0_{\text{окисл}}$ ), вычислив тем самым напряжение, которое будет наблюдаться в цепи при взаимодействии этих электродов. Вся эта история с водородным электродом затеяна как раз из-за того, что

экспериментальное определение  $\Delta E^0$  очень трудоемко, гораздо проще ее предсказать, зная  $E^0$  различных электродов, измеренный со стандартным водородным электродом.

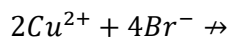
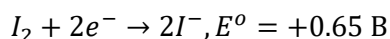
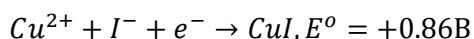
*Химическая работа* окислительно-восстановительного процесса равна:  $A = nF\Delta E = -\Delta_r G^0$  (вывод не приводится, он примерно на страничку),  $n$  - число электронов, проходящих по проводнику,  $F$  - **число Фарадея** (96485 Кл/моль, заряд 1 моля электронов),  $\Delta E$  – **разность потенциалов** (В) между пластинами (*энергия, которую приобретает единичный заряд при переходе из одного сосуда в другой:  $U = 1$  В сообщает заряду 1 Кл энергию 1 Дж*). Выражая отсюда напряжение, получим:  $\Delta E = -\frac{\Delta_r G^0}{nF}$ , т.е. если реакция самопроизвольна, оно положительно. По формуле  $\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0$ , поэтому если  $\Delta E^0 > 0$ , то  $\Delta_r G < 0$ , самопроизвольное протекание возможно (и наоборот). **Рассмотрим на конкретном примере способ определения самопроизвольности ОВР:**



$$\Delta E^0 = +0.86 - 0.65 = 0.21 > 0$$

*Полуреакции:*

**Самопроизвольное протекание**

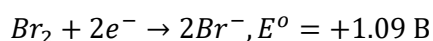
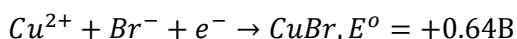


$$\Delta E^0 = +0.64 - 1.09 = -0.45$$

**< 0**

*Полуреакции:*

**Несамопроизвольное протекание**



Иногда потенциал  $E^0$  полуреакции нельзя определить экспериментально, например, когда образуется летучий продукт ( $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$ ). По известным потенциалам процессов (1)  $S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S, E^0 = +0.14 V$  и (2)  $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S + 4H_2O, E^0 = 0.36 V$  можно найти потенциал искомого процесса: он является суммой процессов (1) и (2), значит энергия Гиббса (но не потенциал!) будет равна сумме энергий Гиббса процессов. Они вычисляются по формуле  $\Delta G^0 = -nF\Delta E$  и равны -27.016 и -208.408 кДж соответственно. Тогда общая энергия Гиббса равна сумме этих энергий (-235.424 кДж). **Из нее можно рассчитать  $\Delta E$  искомого процесса.**

Для ОВР можно посчитать константу равновесия, по той же формуле, что и везде:  $K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}$ . Из формулы работы  $K = e^{\frac{nF\Delta E^0}{RT}}$ . При 298K и после подстановки значений R и F уравнение принимает вид  $K = 10^{0,059}$ .

Нередко возможность протекания реакции определяется и кинетически. Именно по причине высокой энергии активации хром плохо взаимодействует с разбавленной кислотой при н.у.

Необходимо делать поправку на активность. Выражение, определяющее зависимость электродного потенциала от активностей компонентов окисленной и восстановленной форм вещества получается путем логарифмирования константы процесса – это **Уравнение Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a(Ox_i)^{j_i}}{\prod_k (Red_k)^{j_k}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\prod_i a(Ox_i)^{j_i}}{\prod_k (Red_k)^{j_k}} \quad (298 \text{ K})$$

**Пример:** уравнение Нернста для полуреакции  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ :

$$E = E^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Из уравнения следует, что E зависит от кислотности среды, что объясняет уменьшение окислительной способности дихромат-ионов при увеличении pH.

График, который показывает зависимость окислительной способности частиц, содержащих тот или иной элемент, от степени окисления элемента (берутся наиболее устойчивые частицы в каждой степени окисления), называется **диаграммой Фроста**. Т.к. этот эффект зависит от pH, диаграммы обычно строят для нескольких значений pH (обычно для 0 и 14). Если точка находится во «впадинке» этого графика, то это устойчивое состояние и будет выгодно образование этой формы из соседних (**копропорционирование**), а если на «вершинке», то распад (**диспропорционирование**).

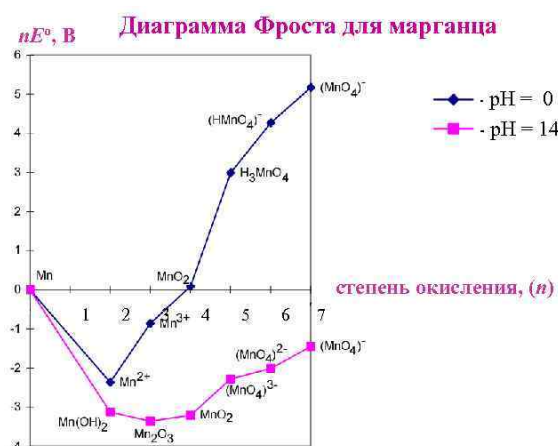


Рис. 4.7. Диаграмма Фроста для марганца

**Электролиз** – ОВР, происходящие при прохождении через электролит тока. В отличие от гальванического элемента, где энергия реакции преобразуется в электрический ток ( $\Delta G < 0$ ), здесь электрическая работа затрачивается на протекание реакции ( $\Delta G > 0$ ). Электролизер имеет 2 электрода – **анод** (подключен к + полюсу, к нему движутся анионы) и **катод** (противоположность анода). Заряды анода и катода в электролизере и гальваническом элементе противоположны, что объясняется разным знаком  $\Delta G$ . Катодное пространство отделяют от анодного при помощи **диафрагмы** – пористой перегородки, проницаемой для ионов, которая препятствует смешению продуктов полуреакций. Напряжение, прилагаемое к электродам, равно  $\Delta E$  анодного и катодного процессов. При электролизе расплавов задействуются только частицы расплавленного вещества, при электролизе водных растворов на электродах могут разряжаться также продукты диссоциации воды. Для воды (цифра  $10^{-7}$  взята из  $K_w$ ) имею:

$$E_{H^+/H_2} = 0 + \frac{0.059}{2} \lg(10^{-7})^2 = 0.41 \text{ В}$$

$$E_{O_2/OH^-} = 0.4 - \frac{0.059}{4} \lg(10^{-7})^4 = 0.81 \text{ В}$$

Поэтому при электролизе водных растворов солей с нейтральной средой должны выделяться металлы, у которых  $E^0 > -0.41 \text{ В}$  (кадмий и менее активные металлы), а на аноде – неметаллы, для которых  $E^0 < 0.81 \text{ В}$ . В действительности же ситуация сложнее, т.к. решение уравнения зависит от концентрации и pH. Так, при электролизе конц. NaCl выделяется не кислород, а хлор. Кроме того, это зависит от напряжения, если оно высоко, то даже из разбавленного раствора можно получить активные металлы и неметаллы.

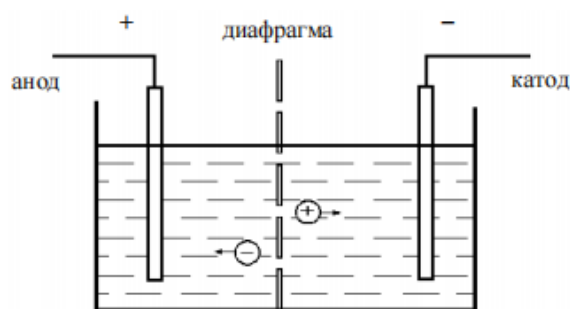


Рис. 4.8. Схема электролизера

## 4.2. Фазовые равновесия

В этой лекции мы будем рассматривать *гетерогенные системы* – сложные системы из нескольких компонентов и фаз, разделенных границами раздела. Для прикола рассмотрим стакан кока-колы на рисунке, здесь мы можем увидеть 3 фазы: пузырьки газа (граница – поверхность пузырька), кубики льда (граница – поверхность кубика) и жидкость (сама кока-кола). *Т.о., фазы – это некие наблюдаемые вещи.* Каждая фаза в этой системе состоит из нескольких компонентов: так, жидкая фаза содержит воду, сахар, фосфорную кислоту, кофеин и т.д., газ содержит  $\text{CO}_2$ , кислород, азот и т.д., лёд помимо воды также может содержать примеси. *То есть, компоненты в отличие от фаз нельзя визуально разделить друг от друга.*



Рис. 4.9. Стакан с кока-колой как пример гетерогенной системы

**Элемент** — совокупность атомов с одним *зарядовым числом* ( $Z$ ).

**Вещество** — совокупность химических соединений определенного элементного состава и строения.

**Фаза** — совокупность всех гомогенных частей гетерогенной системы с одинаковым составом и свойствами (описываемые одним и тем же уравнением состояния), отделенной от других частей системы межфазными свойствами (*границей раздела фаз*), через эту границу могут происходить переносы вещества и энергии. *При этом фаза –*

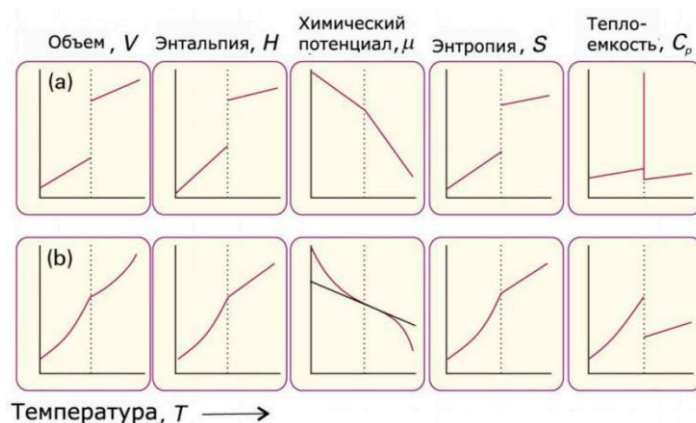
это совокупная часть, ограниченная некоей границей, она может содержать в себе множество разных веществ – компонентов.

**Можно ли применять понятие фаза к наночастицам?** Неясно, т.к. при переходе в область «нано» на свойства фазы начинает играть весомую роль поверхность, соотношение которой к объему становится велико, а значит и влияние ее на свойства. **Поэтому, при обсуждении фазы, мы будем исключать роль поверхности, как формирующую свойства фазы**

**Компоненты** – вещества, образующие фазу, количества которых можно менять независимо друг от друга. Например, в кока-коле компонентом являются не  $H^+$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  (частицы, которые реально есть в растворе), а  $H_3PO_4$  (некая умозрительная формульная единица) – дело в том, что мы не можем, например, «забрать» из раствора некоторое количество гидрофосфат-анионов, не изменив количества других участников диссоциации.

**Число степеней свободы** – число независимых параметров состояния системы, которые можно изменять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии. Обычно независимые параметры состояния системы –  $T$ ,  $p$ , активности компонентов, а также параметры, зависящие от каких-либо внешних сил, например, поверхностного натяжения, электрического поля и т.п.

**Фазовый переход** – процесс, связанный с превращением одной фазы в другую – это процессы кипения, конденсации, плавления, кристаллизации, возгонки и так далее. **При фазовых переходах происходит изменение функций состояния фаз:** так, часто скачкообразно меняется энтропия, энтальпия (за счет разрушения химических и водородных связей) и т.д. Другие функции состояния не испытывают разрыва, а испытывают излом (например, химический потенциал при плавлении).



*Рис. 4.10. Изменение термодинамических функций при фазовых переходах первого (а) и второго (b) рода.*

**Фазовые переходы 1-го рода** — системы с катастрофическими изменениями многих функций состояния (то, что мы знаем).

**Фазовые переходы 2-го рода** — термодинамические потенциалы не имеют скачка, но их графики имеют свои особенности.

*Далее будут обсуждаться только фазовые переходы первого рода.*

В зависимости от  $T$  и  $p$  для данного вещества устойчивой может оказаться газообразная, жидкая или одна из твердых фаз. Существуют также условия, когда устойчивы сразу 2 фазы – тогда устанавливается **фазовое равновесие**, условиями которого являются:

1. **Тепловое равновесие.**
2. **Механическое равновесие** (давления со стороны фаз равны).
3. **Химическое равновесие** (нет обмена веществом через границу), то есть выравниваются химические потенциалы всех компонентов. То есть, для всех  $\phi$  фаз, в каждой из которой  $C$  компонентов, *правомерна следующая матрица (из того, что в равновесии все химические потенциалы равны между собой):*

$$\begin{aligned}\mu_1^I &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\phi \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\phi \\ \mu_3^I &= \mu_3^{II} = \mu_3^{III} = \dots = \mu_3^\phi \\ &\dots \\ \mu_c^I &= \mu_c^{II} = \mu_c^{III} = \dots = \mu_c^\phi\end{aligned}$$

**Правило фаз Гиббса** (более актуально для многокомпонентных систем): для любой точки на фазовой диаграмме  $C = K - \Phi + 2$ , где  $C$  – число степеней свободы,  $K$  – число компонентов системы,  $\Phi$  – число фаз в системе, а 2 – число изменяемых параметров, в простом случае это  $p$  и  $T$ .

### 4.3. Фазовые диаграммы

Сведения о фазовых равновесиях удобно представлять в графической форме в виде *фазовых диаграмм*, на которых линиями обозначены  $T$  и  $p$ , когда устанавливаются фазовые равновесия. Температуру откладывают по оси  $x$ , давление - по оси  $y$ . *Простейший случай – диаграмма состояния идеального однокомпонентного вещества*

без полиморфных модификаций (в условиях реальных на Земле температур и давлений таким веществом можно принять воду).

**В учебниках рассмотрение фазовых диаграмм начинают с воды.**

**Вода** — аномальное вещество, так как лед, как твердое вещество, плавает, а не тонет. Если бы лед был тяжелее, чем его расплав, жизни бы не было, т.к. все водоемы промерзли бы до дна. На фазовой диаграмме это проявляется в том, что между водой и льдом есть линия, наклоненная под углом. Рассмотрим обозначенные процессы на примере фазовой диаграммы воды:

- Если мы внутри фазовой области, по правилу фаз Гиббса,  $C = 2$  (мы можем менять  $T$  и  $p$  – 2 параметра, при этом число фаз  $\Phi = 1$ ).
- На граничных линиях  $C = 1$ ,  $\Phi = 2$  (каждой  $T$  соответствует определенное значение  $p$  – если поменяли  $T$ , то чтобы фазовый состав не изменился, должны поменять и  $p$ ).
- В **тройных точках** (в которых достигается равновесие между 3 фазами)  $C = 0$ ,  $\Phi = 3$ .
- Также присутствует **критическая точка**, когда газ и жидкость неотличимы (*это сверхкритическая жидкость*), на Земле она достигается в районах с вулканической активностью. Сверхкритическая жидкость сохраняет растворяющую способность воды и летучесть газообразной воды. При помощи нагрева при высоком давлении получают **аэрогель** – воду из гидрогеля достают, доводя ее до сверхкритического состояния, а сама структура гидрогеля становится очень пористой и невероятно лёгкой.

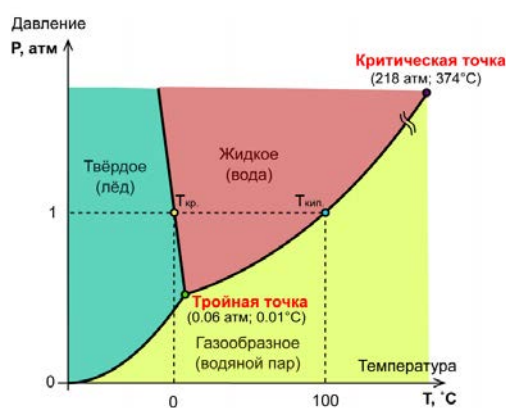


Рис. 4.11. Фазовая диаграмма воды

Именно с воды начинают рассмотрение еще и из-за того, что эти свойства применимы в технологических процессах. Важное применение фазовых свойств воды – **сублимационная сушка** – удаление воды при низких температуре и давлении (в

специальных вакуумных «печах»), когда она сначала замораживается, а потом возгоняется путем соответствующих изменений условий.

*Диаграмма состояний серы отличается от таковой для воды:*

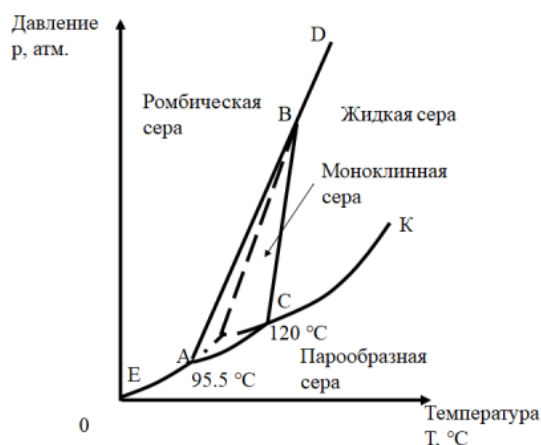


Рис. 4.12. Фазовая диаграмма серы

Сера обладает метастабильными неравновесными состояниями, которые тем не менее не будут долго существовать (*пунктирные кривые на диаграмме*) – резинка быстро рассыпается. Состояние резины из серы перейдет в более устойчивое кристаллическое. Выделяют ромбическую, жидкую, газообразную серу, а также моноклинную (посередине диаграммы), как раз она образует метастабильные состояния в связи с тем, что *все фазовые переходы для серы замедлены. В пределах пунктирных линий моноклинная сера существует вместе с другими ее вариантами.*

Сера имеет три тройных точки, в которых будут сосуществовать:

**A** — ромбическая, газообразная и моноклинная сера

**B** — ромбическая, моноклинная, жидкая

**C** — моноклинная, жидкая, газообразная

Линии фазовых диаграмм с некоторыми приближениями рассчитываются из экспериментальных данных (исключая трудноописываемые метастабильные состояния). Так, угол наклона линии равновесия двух фаз рассчитывается через *уравнение Клапейрона*:

$$\text{Клапейрона: } \frac{dp}{dt} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{\text{фп}}}{\Delta G_{\text{фп}}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{\Delta V_{\text{фп}} T_{\text{фп}}}$$

*Рассмотрим зависимости фазовых переходов I рода при изменении T или p:*

### Система 1: бинарная конденсированная система.

Данная система содержит 2 вещества – А и В. Давайте начнем с некоторых условий, когда обе фазы твердые и будем нагревать нашу систему. Сперва вещество с меньшей температурой плавления начнет совершать фазовый переход, при этом температура системы прекратит увеличиваться несмотря на то, что к ней подводится энергия – дело в том, что эта энергия затратится на фазовый переход, и температура не начнет увеличиваться, пока все вещество А не станет жидким. При дальнейшем нагревании, температура будет продолжать меняться, до момента плавления второй фазы, во время которой рост опять заморозится. После этого обе фазы станут жидкими. Таким образом себя ведут, например, системы Na-Al и Li-K.

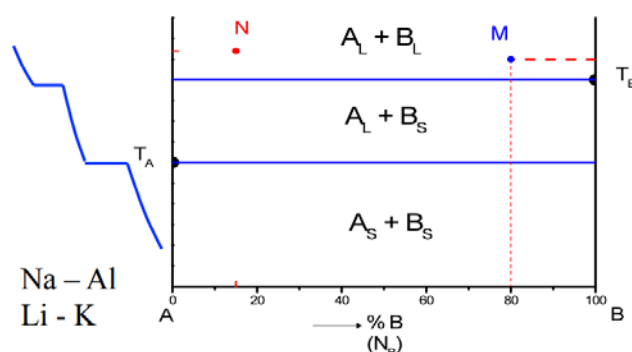


Рис. 4.13. бинарная конденсированная система

### Система 2: бинарная конденсированная система с эвтектикой.

Охлаждение ядерного реактора происходит при помощи **эвтектики** – это некая точка, в которой в равновесии находится  $n$  твердых фаз (для 2-компонентной системы  $n = 2$ ) и 1 жидкая. Линии на диаграмме (по Ох откладывается мольная доля вещества В в двухкомпонентной смеси, а по Оу – температура) описывают фазовый состав системы, при этом давление принято за константу. **На диаграмме видно, что фазовый состав системы зависит от мольной доли ее компонентов.** В точке Е соотношение А и В подобрано таким образом, что при фазовом переходе вся твердая смесь полностью переходит в жидкость – это и есть эвтектика.

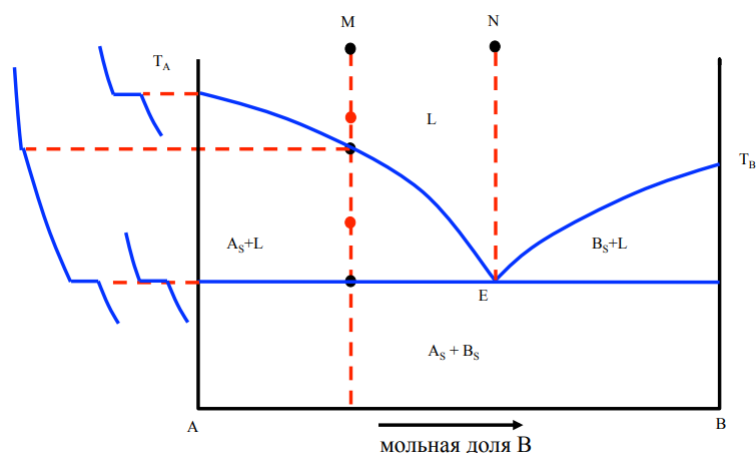


Рис. 4.14. Бинарная конденсированная система с эвтектикой

**Правило рычага** необходимо для рассмотрения соотношения масс каждой фазы в некой точке (соответствующей температуре  $T_1$  и мольной доле вещества B, равной  $b_1$ ) — **фигуративной точке**. Правило гласит, что для такой смеси и таких условий отношение  $\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})}$  равно отношению отрезков  $T_1b_1$  к  $b_1l_1$ , где  $l_1$  — точка пересечения прямой  $T_1b_1$  и линии, которая соответствует переходу всего состава в жидкое состояние (см. рисунок), т.е.  $\frac{m(\text{ж})}{m(\text{тв})} = \frac{|T_1b_1|}{|b_1l_1|}$ .

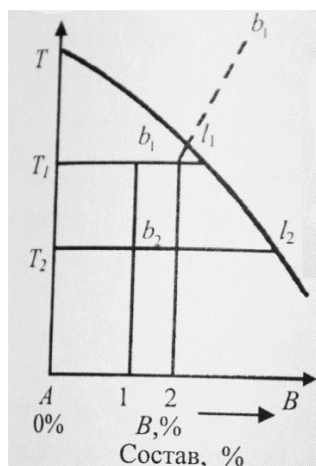


Рис. 4.15. Правило рычага

**В твердых фазах есть особенность** — они не являются стехиометрическими. Поэтому в кристаллической фазе состав немного гуляет (это называется **дефектностью**), а при переходе в жидкую фазу состав слегка меняется. Идеальный случай называется **зоной гомогенности** (атомы относительно правильно распределены

по кристаллической структуре) и, например, **вюстит** (FeO) никогда не достигает такого идеального состояния.



Рис. 4.16. Описание твердофазной системы на примере вюstitа

Это говорилось к тому, что та система с эвтектикой, которую мы рассмотрели ранее, на самом деле должна выглядеть немного иначе, где области слева и справа соответствуют областям гомогенности вещества А и вещества В соответственно:

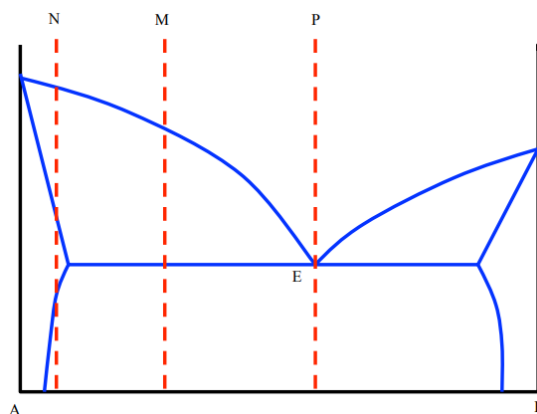


Рис. 4.17. Система с эвтектикой с учетом наличия областей гомогенности

**Пользуясь всеми этими знаниями, можно строить более сложные диаграммы:**

3. Если состыковать две бинарные системы, то посередине диаграммы окажется область гомогенности некоего третьего химического вещества, которое будет обладать собственной фазовой диаграммой:

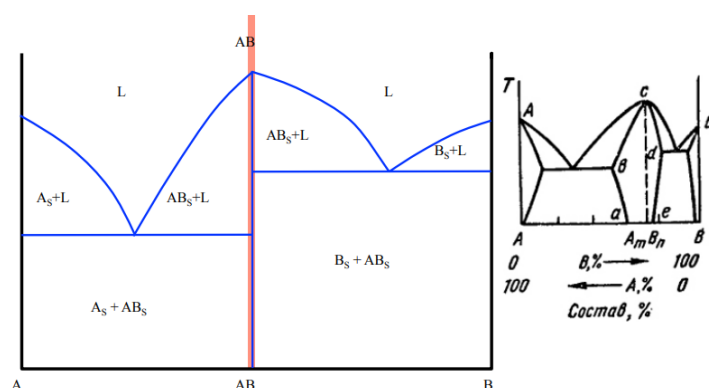


Рис. 4.18. Совмещение двух бинарных систем

4. Для систем с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге нельзя обойтись при увеличении температуры без прохождения через двухфазную систему Ж+Т:

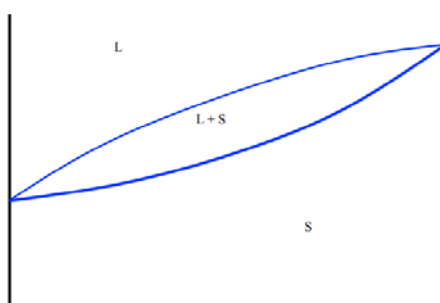


Рис. 4.19. Система с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге

5. **Азеотроп** — состояние, когда состав жидкости и пара в двухкомпонентной системе совпадает. По причине существования такого состояния нельзя абсолютировать этиловый спирт:

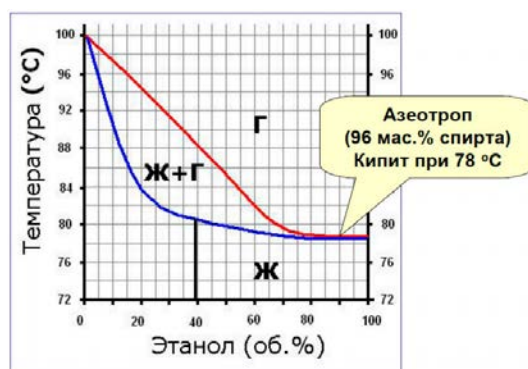


Рис. 4.20. Азеотроп (этиловый спирт)

6. **Инконгруэнтное плавление** — состояние, когда при нагревании жидкость не сохраняет свой состав, а распадается на жидкость другого состава и некую твердую фазу:

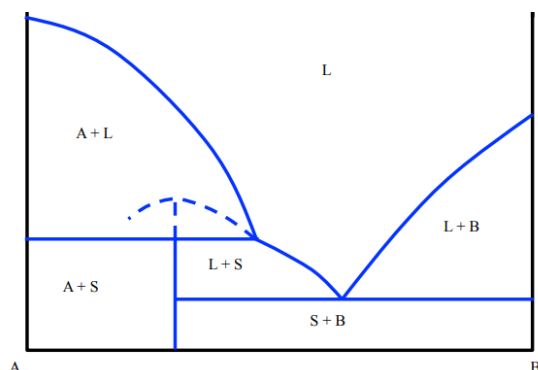


Рис. 4.21. Фазовая диаграмма с состоянием инконгруэнтного плавления

**Трехкомпонентные системы** имеют большое количество разных фаз. При рассмотрении таких систем, некие параметры фиксируются, чтобы проследить фазовый состав в зависимости от мольной доли. Такие фазовые диаграммы изображаются в форме треугольников, на сторонах которого откладывается содержание компонентов.

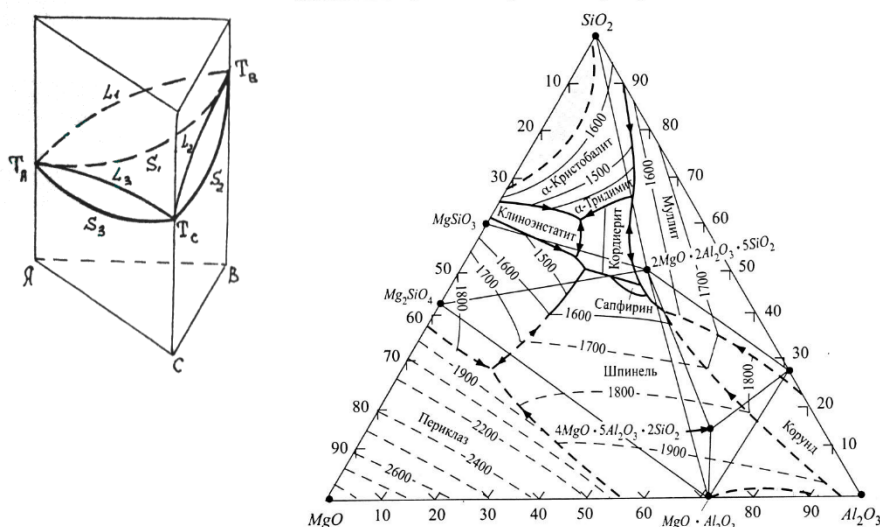


Рис. 4.22. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы.

При увеличении числа компонентов, мы переходим в многомерное пространство, и без компьютерного анализа уже не обойтись.

**Фазовые диаграммы** – мощнейший инструмент для разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов в науке, технике,

**химической промышленности, при получении современных многокомпонентных конструкционных и функциональных материалов.**

## Лекция 5. Растворы, часть 1.

### 5.1. Введение. Дисперсные системы и истинные растворы.

#### *Историческая справка:*

1901г. — **Вант-Гофф** — первый Нобелевский лауреат — химическая кинетика, осмос;

1903 г. — **Аррениус** — электролитическая теория, диссоциация;

1909 г. — **Оствальд** — закон разведения;

1925 г. — **Зигмонди** — коллоидная химия (эпоха исследования сложных, неистинных растворов).

**Раствор** – гомогенная система переменного состава, содержащая несколько компонентов. Один из компонентов – **растворитель** (вещество, агрегатное состояние которого не изменилось или которого больше), остальные – **растворенные вещества**.

**Растворы бывают:**

- **Газообразные** (часто их рассматривают как смеси, *пример – воздух*).

- **Твердые:** делятся на *растворы внедрения* (один компонент заполняет пустоты в решетке другого) и *растворы замещения* (один компонент замещает атомы другого, пример – **латунь** – раствор цинка в меди). *В случае твердых растворов растворитель – вещество, структуру которого имеет раствор. Так, в латуни растворителем является медь, т.к. медь и раствор имеет ГЦК-решетку, а Zn имеет ПЦК-решетку.*

**Рубин** — монокристалл  $Al_2O_3$ , в котором растворен оксид хрома (фактически, это твердый раствор). При освещении светом, в ионах хрома в рубине (0.05 массовых %) произойдет переход из основного энергетического состояния в возбужденное (*переход электрона на другой энергетический уровень, с большей энергией*). Когда оно релаксируется, высвобождается квант света- фотон, определенной длины волны. **Это явление основано в принципе действия лазера**, за изобретение которого была вручена Нобелевская премия 1964 года (среди изобретателей – отечественные ученые Басов и Прохоров).

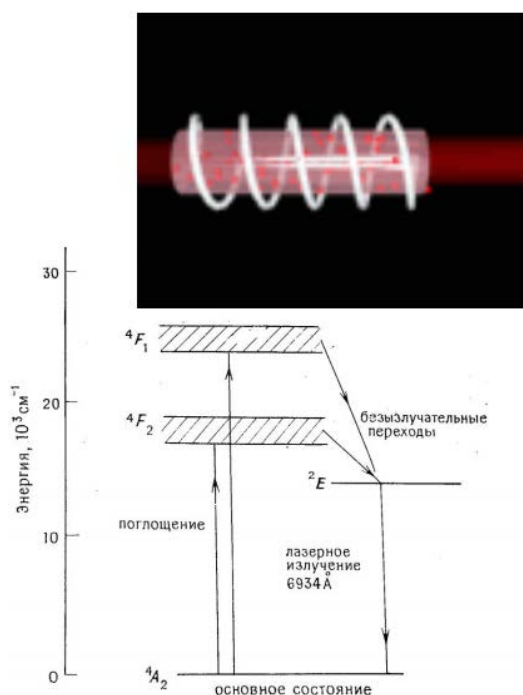


Рис. 5.1. Принцип действия рубинового лазера

- **Жидкие:** это могут быть растворы типа «твердое в жидком», «жидкое в жидком» и «газообразное в жидком» (пример – газировка).

Энергия взаимодействия веществ в растворе промежуточна между гетерогенной системой (где она минимальна) и химическим соединением (где она максимальна: иногда при взаимодействии 2 металлов по этому принципу образуется **интерметаллид**:  $K + 2Na \rightarrow KNa_2$ ).

**Дисперсная система** – гетерогенная система (не является истинным раствором), аналогичная раствору, включает в себя **дисперсионную среду** (непрерывную фазу) и **дисперсную фазу** (фазу с высокоразвитой поверхностью). Такие системы подразделяются на **микрогетерогенные** (размер частиц дисперсной фазы порядка  $10^{-9} - 10^{-8}$  м, их называют **коллоидными растворами**, или **золями**) и **гетерогенные** (размер частиц порядка  $10^{-7}$  м и выше, суспензии и эмульсии). Такие системы не являются истинными растворами, но могут быть стабильными в течение продолжительного времени, их исследует особая наука – **коллоидная химия**. Частицы в коллоидном растворе имеют большое отношение поверхности к объему, они способны поглощать луч света и в таком возбужденном состоянии переизлучать его (флуоресцировать), при этом длина волны излучаемого света зависит от размера частиц (**квантово-размерный эффект**), такие частицы называют **квантовыми точками**.

Гетерогенные системы довольно нестабильны, т.к. частицы либо растворяются, либо наоборот коагулируют, но, если покрыть частицы **ПАВ** (поверхностно-активным веществом), они становятся намного более стабильными.

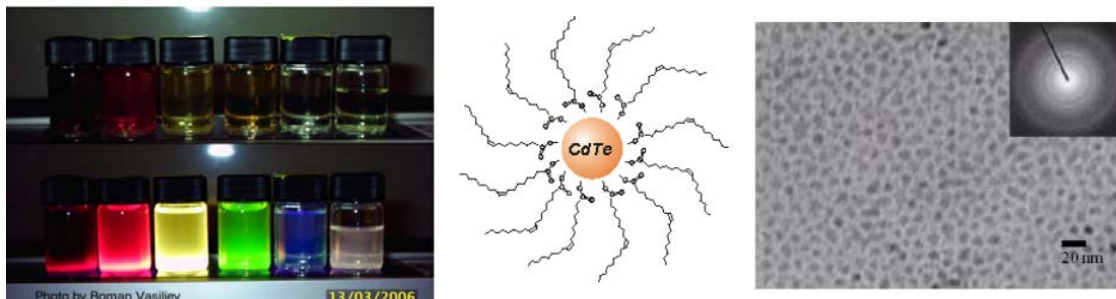


Рис. 5.2. Квантовые точки

Все клетки в организме — пример коллоидных систем, а именно эмульсий (жидкое в жидком). Клетки содержат такие частицы, как:

- **Липосомы** — сферы с толстой гидрофобной стенкой, внутри и снаружи которых находится вода.

- **Мицеллы** — маленькие частицы жира, обращенные своими полярными головками в цитоплазму (водный раствор), а хвосты находятся внутри мицеллы, чтобы минимизировать общую энергию. Если вместо воды добавить жир, получатся обратные сложенные мицеллы (вода внутри).

**Способы выражения концентрации:** массовая доля ( $w = \frac{m_{\text{вва}}}{m_{\text{пра}}}$ ), молярность ( $C = \frac{n}{V}$ , упрощает химические расчеты), моляльность ( $C_m = \frac{n}{m}$ , удобно при экспериментах с меняющейся T), мольная доля ( $X = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, i \in N$ ).

**Раствор** – система, которую разбить на два равновесия с окружающей средой (мы помним, что равновесие наступает при выравнивании химических потенциалов):

1. **Твердое-жидкость.** Определяется концентрацией малорастворимого растворенного вещества. Его концентрация входит в определение химического потенциала как активность ( $\mu = \mu^0 + RT \ln \prod_i x_i$ ).

2. **Жидкость-пар.** Определяется концентрацией летучего растворителя. Парциальное давление входит в определение химического потенциала.

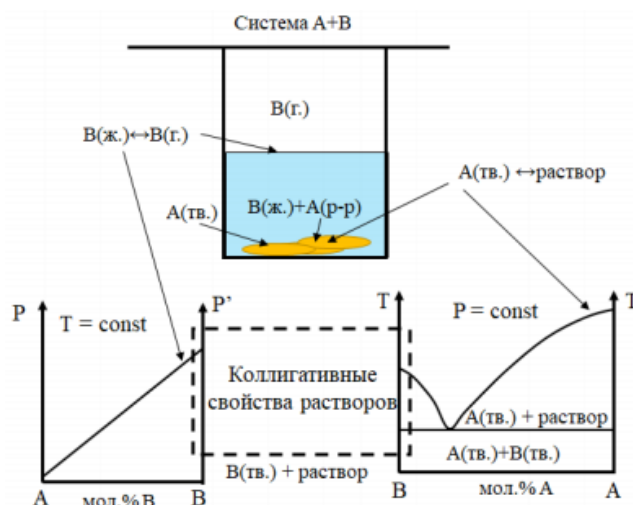


Рис. 5.3. Виды равновесий в растворах

Растворимость может быть **ограниченной** и **неограниченной**. В случае ограниченной растворимости при максимально возможной концентрации растворенного вещества устанавливается динамическое равновесие, раствор называют **насыщенным** ( $\Delta_{\text{раств}} G = 0$ ), а концентрацию его образования **в молях на литр** – **растворимостью**, она зависит от  $T$  и  $p$ . Если р.в. больше растворимости ( $\Delta_{\text{раств}} G > 0$ ), раствор **пересыщенный**.

**Пересыщенный раствор** – метастабильное состояние, при внешнем воздействии он может переходить в более стабильное состояние – становится насыщенным или кристаллизоваться. Выпадение осадка наблюдается при понижении температуры, а также при добавлении кристаллов-затравок – в случае кристаллизации образуются **зародыши** — центры образования кристаллов. Также спровоцировать выпадение осадка соли можно путем добавления одноименных анионов (например, добавление соляной кислоты к раствору NaCl), в результате равновесие осадок-раствор смещается и происходит так называемое **высаливание**.

**Растворители: полярные** (образуют H-связи) и **неполярные**, «подобное растворяется в подобном». При растворении ряда веществ в полярных растворителях происходит их **электролитическая диссоциация** - распад на ионы из-за взаимодействия с растворителем. Благодаря подвижности ионов такие растворы проводят ток.

**Этапы растворения:** разрушение структуры растворяемого вещества с образованием свободных частиц и образование раствора при их взаимодействии с растворителем (**сольватация**, в водном растворе – **гидратация**).

**Термодинамика:** По закону Гесса  $\Delta_{\text{раств}} H$ ,  $\Delta_{\text{раств}} S$ ,  $\Delta_{\text{раств}} G$  можно считать суммой соответствующих величин для 1 и 2 стадий, эти термодинамические функции

табулированы. 1й процесс эндотермичен, а 2й, сопровождающийся образованием новых связей, экзотермичен, поэтому  $\Delta_{\text{раств}}H$  может быть меньше и больше нуля. **Идеальный раствор** - тот, где  $\Delta_{\text{раств}}H = 0$ , активности частиц равны концентрациям, а активность растворителя – мольной доле. Знак  $\Delta_{\text{раств}}S$  можно предсказать – при растворении газа в жидкости она отрицательна (за счет уменьшения объема и подвижности газа), при растворении твердых и жидких веществ положительна (за счет хаотичного распределения частиц р.в.). Из  $\Delta_{\text{раств}}H$ ,  $\Delta_{\text{раств}}S$  можно вычислить  $\Delta_{\text{раств}}G$ , знак указывает на положение равновесия, это может быть использовано для нахождения К.

$\Delta_{\text{раств}}H$  неэлектролитов как правило малы по модулю, т.к. разрушение структуры не требует больших затрат Е, и они не образуют прочных сольватов. Сольваты образуются иногда за счет водородных связей.

Распад молекулы электролита на ионы же требует больших затрат ( $\Delta H$  первой стадии растворения положительна). Источником энергии является сольватация этих ионов, одним из самых сильных сольватирующих растворителей является вода. Поэтому  $\Delta H$  гидратации ионов отрицательны, причем часто настолько, что это перевешивает  $\Delta H$  ионообразования. Они зависят от заряда и размера:

H <sup>+</sup>	-1109						
Li <sup>+</sup>	-531					F <sup>-</sup>	-485
Na <sup>+</sup>	-423	Mg <sup>2+</sup>	-1954	Al <sup>3+</sup>	-4695	Cl <sup>-</sup>	-351
K <sup>+</sup>	-336	Ca <sup>2+</sup>	-1615			Br <sup>-</sup>	-318
Cs <sup>+</sup>	-280	Ba <sup>2+</sup>	-1339			I <sup>-</sup>	-280

Таблица 5.1. Энтальпии гидратации некоторых ионов (кДж/моль)

Чем выше полярность растворителя, тем лучше он сольватирует ионы. Иногда это правило нарушается из-за специфических взаимодействий, например, ионов серебра с бензолом, из-за чего соли серебра хорошо в нем растворимы.

Вода образует вокруг ионов **гидратные оболочки**, часто они очень велики - так, оболочка Li<sup>+</sup> состоит из 26 молекул. О высокой прочности оболочек говорит состав **кристаллогидратов**. При образовании оболочек молекулы воды частично теряют подвижность, что ведет к уменьшению энтропии системы. Иногда она может быть даже отрицательна, что говорит об упорядочении воды, **эти значения также табулированы**.

**Влияние температуры и давления.** Т.к. растворение большинства кристаллических веществ эндотермично, с ростом Т растворимость повышается. На графике отображена

зависимость растворимости от температуры, ее можно сопоставить с тем, что мы ожидаем увидеть, зная  $\Delta_{\text{раств}}H$ :

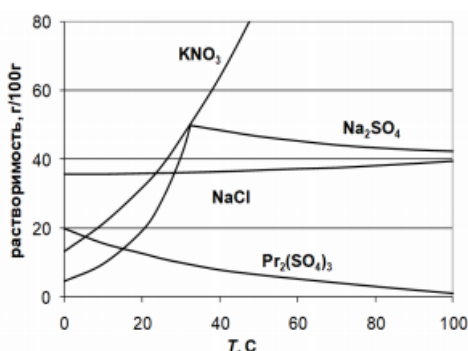


Рис. 5.4. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры

Кривая для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  сложна, поскольку эта соль при  $T < 32^\circ\text{C}$  образует кристаллогидрат, который имеет другую  $\Delta_{\text{раств}}H$ . Соли, образующие несколько кристаллогидратов, имеют еще более сложные зависимости. Растворимость газов с ростом  $T$  уменьшается, т.к. растворение газов экзотермично. Растворение мочевины в воде хоть и эндотермично, но самопроизвольно, т.к. энтропийный фактор благоприятствует. Для газов  $\Delta_{\text{раств}}H < 0$  всегда, т.к. нет разрушения связей, а энергия Гиббса зависит от модуля энтальпии: если взаимодействия с  $r$ -лем нет, то  $|\Delta H| \approx 0, \Delta G > 0$ , а если оно есть, то  $\Delta G < 0$  (это, например, аммиак). Энтропийный же фактор в случае газов всегда неблагоприятный.

Знание температурной зависимости позволяет подбирать методы очистки солей – если растворимость сильно меняется, то очистить ее можно **перекристаллизацией**: так, если  $\text{KNO}_3$  загрязнен, то при остывании большая часть его выпадет в осадок, а примеси останутся. Если же зависимость незначительна, перекристаллизация невозможна, применяют **упаривание**, избыток вва выкристаллизовывается.

При растворении кристаллических веществ в воде объем меняется незначительно, поэтому от давления она не зависит. Растворимость же газов от давления зависит. Если газ не вступает в реакции с растворителем и не диссоциирует, то он подчиняется **закону Генри**: «Равновесная концентрация малорастворимого газа в растворе пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе над раствором»:  $K_{\text{раств}} = \frac{P_{\text{газа над раствором}}}{C_{\text{газа в растворе}}}$ . Для остальных газов зависимость более сложна и **табулирована**.

*Изучение растворов – важное приложение фазовых равновесий, которые мы изучали на прошлой лекции. Равновесия осадок-раствор и раствор-пар мы уже рассмотрели, теперь рассмотрим фазовое равновесие двух несмешивающихся жидкостей на примере воды*

и анилина. Во всей области вне «купола» на диаграмме находится одна фаза – раствор (или чистое вещество). Т.о., при высокой температуре анилин хорошо растворяется в воде. Если температуру понизить, то образуется 2 фазы – вода и анилин, при этом вода может содержать примесь анилина, а анилин – примесь воды (*главное, что фаз в принципе две*).

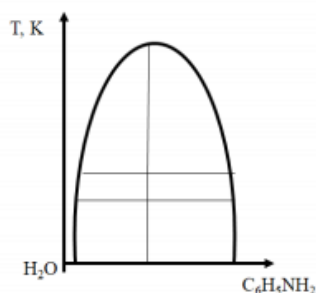


Рис. 5.5. Фазовая диаграмма для смеси воды и анилина

**Кроме фундаментальной и биологической составляющей, раствор играет роль в технологическом плане.** Один из примеров можно найти в получении *растворимого кофе*: в этом случае разведенный обычный кофе сперва замораживают в жидком азоте, образуются микрогранулы, а потом производят сублимационную сушку этих гранул, получается порошок кофе.

Вода — очень активное вещество, в котором не всё можно растворить – так, многие сульфиды взаимодействуют с водой. *Поэтому растворы не следует рассматривать только как аналогию идеального газа.* Д.И. Менделеев создал **химическую теорию**, согласно которой растворитель и растворенное вещество активно взаимодействуют, в т.ч. химически, в результате чего, например, *свойства чистой воды и раствора сильно различаются*. На этом основано применение NaCl для борьбы с гололедом – соль растворяется в воде, а температура плавления раствора NaCl несколько ниже, чем температура плавления чистой воды.

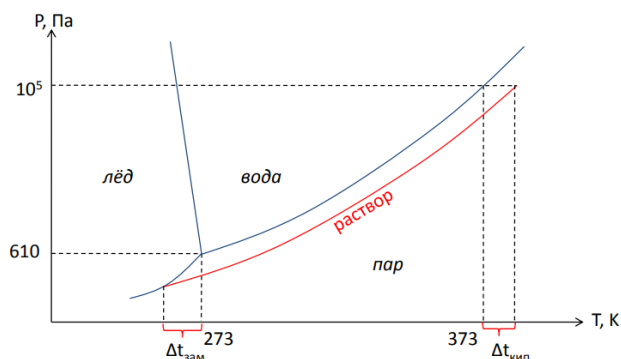


Рис. 5.6. Фазовая диаграмма для чистой воды и раствора NaCl в ней

## 5.2. Коллигативные свойства растворов

**Коллигативные свойства растворов** – свойства, зависящие от природы растворителя и числа частиц растворенного вещества, но не зависящие от его природы:

**1. Первый закон Рауля:** «Давление насыщенного пара растворителя над жидким раствором меньше, чем над чистым растворителем. При этом относительное понижение давления пара растворителя над идеальным раствором равно мольной доле растворенного вещества:  $\frac{p_0 - p}{p_0} = X_{\text{рв}}$ ,  $p_0$  и  $p$  – давление пара над растворителем и раствором». **Важное замечание:** закон выполняется только если растворенное вещество не взаимодействует с растворителем. Так, закон неправомерен, если растворенное вещество – HCl, NH<sub>3</sub> (взаимодействуют с растворителем) и правомерен, если это, например, бензол (здесь учитывается та доля бензола, которая все же растворилась).

### Вывод закона:

Рассмотрим, как будет происходить установление равновесия между раствором и газовой фазой над ним. Обратим внимание, что в газовую фазу переходит только растворитель, а растворенные вещества в самом простом случае остаются в растворе. Когда равновесие установлено, химические потенциалы в жидкости и газовой фазе должны быть равны. Химический потенциал воды в водном растворе выражается формулой  $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})}^0 + RT \ln a(\text{H}_2\text{O})$ , а потенциал пара в газовой фазе – формулой  $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})}^0 + RT \ln p(\text{H}_2\text{O})$ . Рассмотрим 2 случая:

#### А) Чистая вода:

Химический потенциал воды равен  $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})}^0$ , приравняем его к потенциалу пара и получим уравнение:  $\mu_{\text{ж.}}^0 = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})}^0 + RT \ln p_0(\text{H}_2\text{O})$ .

#### Б) Раствор:

Химический потенциал воды равен  $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})}^0 + RT \ln(1 - X_{\text{рв}})$ , значит аналогичное выражение имеет вид:  $\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})}^0 + RT \ln(1 - X_{\text{рв}}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})}^0 + RT \ln p(\text{H}_2\text{O})$ .

Из уравнений для А и В получим, что  $\frac{p_0(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2\text{O})} = 1 - X_{\text{рв}}$ . Отсюда выражаем мольную долю растворенного вещества:  $\frac{p - p_0}{p_0} = X_{\text{рв}}$ .

**Закон выполняется только в случае идеальных систем.** В связи с этим есть методы анализа, направленные на поиск отклонений от закона, которые показывают взаимодействие растворителя с растворенными веществами.

### Применение закона:

**і. РСА белков.** Для выращивания кристаллов белка (для проведения рентгеноструктурного анализа и изучения структуры белка) нельзя просто так взять затравку белка, поместить в раствор белка и вырастить его кристаллы. Кроме того, нельзя все взять и охладить, так как тогда белки денатурируют. Поэтому для

выращивания белков используется резервуар с раствором соли (соединения аммония, калия, магния и т.д.) в котором есть капля с белком на покровном стекле, подвешенная сверху. Соли нужны для того, чтобы сильно снизить по 1 закону Рауля парциальное давление воды в резервуаре. В результате вода из капли (белок не сильно взаимодействует с водой) постепенно переходит в резервуар, а затем и в жидкость (поддерживая равновесие).

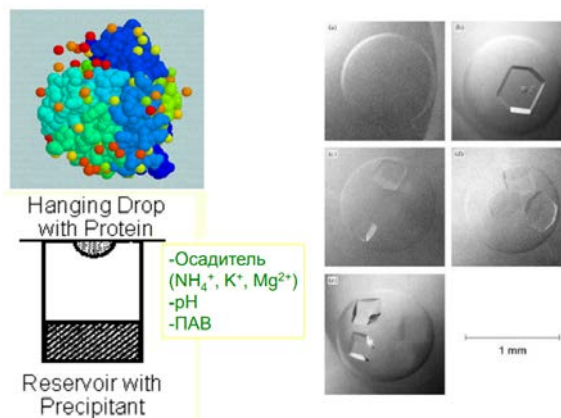


Рис. 5.7. РСА белков

ii. **Ректификация** – процесс разделения многокомпонентных смесей за счет различия в их  $T_{кип}$  путем многократного испарения жидкости и конденсации паров. Ректификационная колонка состоит из большого резервуара с несколькими «тарелками» с дырками, которые имеют разную температуру. На каждой тарелке достигается такая температура, что на фазовой диаграмме эта  $T$  для заданного соотношения концентраций соответствует вакуольке, где фазы разные. В промышленности процесс используется для фракционирования нефти, в быту – для перегонки спирта в самогонных аппаратах.

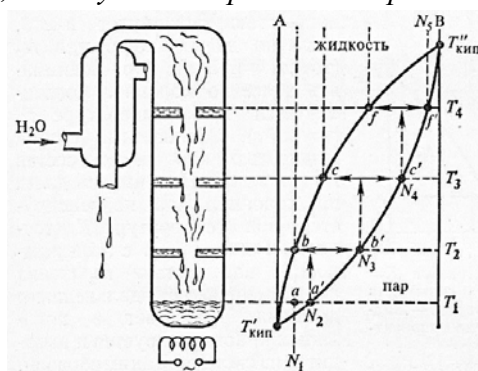


Рис. 5.8. Ректификация

2. **Второй закон Рауля** является следствием из первого, он утверждает, что температура замерзания раствора понижается, а температура кипения повышается при увеличении концентрации растворенного вещества.

Кипение происходит при температуре, когда давление пара становится равным атмосферному, а если давление пара понизится, то и  $T_{кип}$  повысится, причем  $\Delta T_{кип} =$

$E C_m$ ,  $E$  – *эбулиоскопическая константа* растворителя (разность  $T_{кип}$  1 М идеального раствора и чистого растворителя).

Понижение  $T_{зам}$  тоже пропорционально  $C_m$ :  $\Delta T_{зам} = K C_m$ ,  $K$  – *криоскопическая константа* (разность  $T_{зам}$  1 М идеального раствора и чистого растворителя). Добавляя к воде некоторые орг. вещества получают *антифризы*, их действие основано как раз на этом свойстве. **Крио- и эбулиоскопические константы табулированы.**

Суммарно закон записывается в следующем виде:  $M = \frac{1000K m_{рв}}{m_{р-ля} \Delta T_{зам}} = \frac{1000E m_{рв}}{m_{р-ля} \Delta T_{зам}}$ , где  $M$  – молярная масса растворителя.

**3. Осмос** возникает, когда 2 раствора разной концентрации растворенного вещества разделяют *полупроницаемой мембраной*, которая пропускает растворитель и не пропускает растворенные вещества. В результате растворитель переходит в сосуд с большей концентрацией, стремясь сравнять их. Процесс продолжается, пока давление столба в сосуде с большим  $V$  не уравнивает движущую силу, это давление называют **осмотическим** ( $\pi$ ):  $\pi = \Delta C R T$ , это *уравнение Вант-Гоффа*. Пример осмоса в жизни: сморщивание пальцев в душе. По этой же причине нельзя пить чистую воду, а надо пить минералку с идеальным для человека осмотическим потенциалом.

Допустим, в сосуде  $S_2$  больше растворенного вещества, чем в  $S_1$  при равном объеме. Т.к. объем меняется, пользуемся расчетом  $\Delta G_{нест}$ :  $\Delta G(S) = \Delta_f G(S_2) - \Delta_f G(S_1) = \Delta_f G^0(S) + RT \ln C_{S_2} - RT \ln C_{S_1} = \Delta_f G^0(S) + RT \ln \frac{C_{S_2}}{C_{S_1}}$ . Т.к.  $C_{S_2} < C_{S_1}$  ( $C$  – *концентрация растворителя*), то  $\Delta G(S)$  перехода растворителя в сосуд с большей  $C$  (растворенного вещества) отрицательна, т.е. растворитель перейдет в сосуд с большей  $C$  (растворенного вещества.).

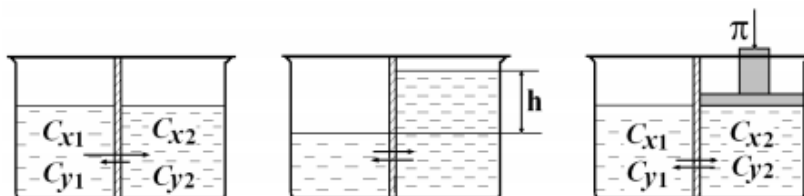


Рис. 5.9. Осмос

Если со стороны более концентрированного раствора приложить давление, превышающее  $\pi$ , то растворитель будет перемещаться в обратном направлении (*обратный осмос*). Его используют для опреснения воды, так можно очистить гомогенные системы, в отличие от *фильтрации*, которым в практике очищаются гетерогенные системы.

**Диализ** основан на неодинаковых скоростях диффузии через полупроницаемую мембрану р.в. с различными  $MW$ , применяют его для очистки сточных вод, препаратов, в медицине и т.д.

Т.к. в растворах электролитов диссоциация ведет к увеличению числа частиц, коллигативные свойства проявляются сильнее. Все уравнения можно применять и для электролитов, но при условии введения  $i$  – **изотонического коэффициента**, он **приводится в справочниках**. Приблизительно он для разбавленных растворов равен числу молей ионов, образующихся при диссоциации 1 моля растворимого вещества. Например, для KCl  $i = 1,94$ , т.е. примерно 2. **Формулы** для электролитов:  $\frac{p_0 - p}{p_0} = iX, \Delta T_{\text{кип}} = iEC_m, \Delta T_{\text{зам}} = iKC_m, \pi = iCRT$ .

### 5.3. Теория электролитической диссоциации

**Теория электролитической диссоциации** основана на понимании того, что растворы состоят не только из молекул, но могут содержать ионы. От содержания ионов зависит то, будет ли раствор проводить ток. *Так, чистая вода, которая очищена от ионов не проводит ток, но, если в воде есть ионы, ток проводится. Ледяная уксусная кислота, не распавшаяся на ионы, не проводит ток, но разбавленный раствор его проводит – взаимодействие с водой (диполь) способствует диссоциации.*

Ионы в растворе окружены молекулами воды (**сольватированы**), соответственно есть возможность переноса зарядов. Самопроизвольность достигается за счет энтропийных, а не энтальпийных факторов.

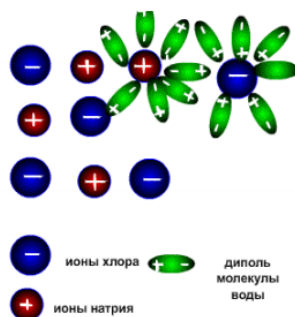


Рис. 5.10. Сольватация ионов молекулами воды

Если Na растворить не в воде, а, например, в жидком  $\text{NH}_3$ , в растворе будет содержаться  $\text{Na}^+$ , а электрон от натрия переходит к аммиаку, образуется  $\text{NH}_2^-$ , и в осадок выпадают нерастворимые комплексы. *Это иллюстрирует, что вода – не особенное вещество.*

Электролиты по способности к диссоциации и способу ее осуществления делятся на:

- **Сильные**. Диссоциируют полностью: щелочи, некоторые неорг. кислоты, соли.

При большом количестве ионов, которое возникает в растворах сильных электролитов, образуются ионные пары и наблюдается завал в электропроводности. Это связано с тем, что все ионы оказывают друг на друга некое электрическое воздействие, мерой которого является *ионная сила раствора*, которая равна  $\mu = 0.5 \sum C_i z_i^2$ , где  $C_i$  - концентрация  $i$ -го иона,  $z_i$  - его заряд.

**В связи с этим в концентрированных растворах сильных электролитов активность иона не равна его концентрации.** Мы помним, что активность равна произведению концентрации на коэффициент активности ( $\gamma_i$ ). Этот коэффициент рассчитывается по уравнению Дебая-Хюккеля  $\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{\mu}$ , где  $A$  – константа, не зависящая от заряда иона и ионной силы, но зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя. Если  $A$  имеет большое значение (для воды — 82, для диметилсульфоксида (апротонный растворитель, в отличие от воды) – 47), значит это вещество — *суперрастворитель*, в котором ионы будут меньше чувствовать друг друга.

**К сильным электролитам нельзя применить константу диссоциации, так как ионы в растворе ассоциируют.**

- *Слабые.* Между ионами и молекулами равновесие: многие кислоты, гидроксиды, амины и ряд солей переходных металлов.

Поведение электролитов зависит от концентрации. *При больших концентрациях сильные электролиты хуже проводят ток в связи с тем, что молекулы электролитов взаимодействуют между собой, что явным образом не способствует ионообразованию. Поведение слабых же электролитов может сильно отличаться от этой модели.*

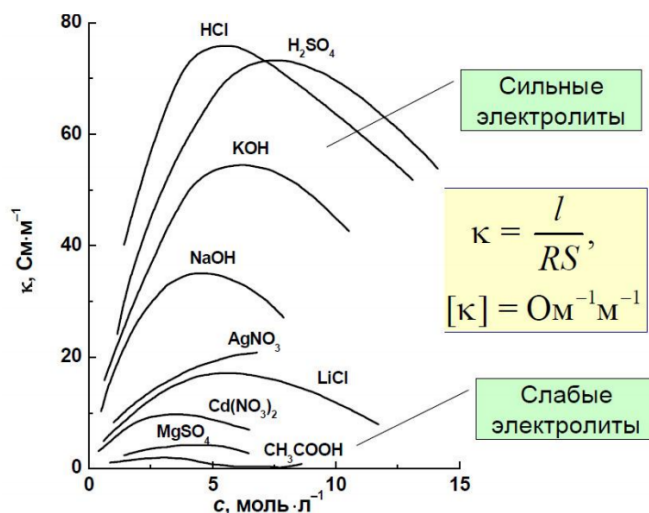


Рис. 5.11. Зависимость электропроводности от концентрации растворенного вещества

Равновесие, устанавливающееся при диссоциации слабого электролита, описывают **константой диссоциации**  $K_d$ , которая, например для уксусной кислоты, равна:  $K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ . **Константы большинства электролитов в воде табулированы.**

**Степень диссоциации** ( $\alpha$ ) – отношение количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству вещества (*рассмотрим на примере уксусной кислоты*):  $\alpha = \frac{[H^+]}{C}$ . Она зависит от природы растворенного вещества, растворителя, концентрации раствора, температуры, наличия одноименного иона. **Степень диссоциации сильных электролитов больше 0.3, средней силы – между 0.1 и 0.3, а слабых – меньше 0.1.** В случае сильных электролитов константу диссоциации не рассматривают (в связи с чем корректно  $\alpha$  не посчитать), но вводят **кажущуюся степень диссоциации**.

Т.к. исходная концентрация равна  $[H^+] + [CH_3COO^-]$ , то  $[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha C$ , а  $[CH_3COOH] = C - [H^+] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$ . Подставим эти значения в уравнение для  $K_d$  и получим основополагающую формулу раздела:  $K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ . Эту формулу называют **законом разбавлений Остальда**. Для малых  $\alpha$ , можно принять, что  $1 - \alpha \approx 1$ , и  $K_d \approx \alpha^2 C$ . Сам закон состоит в следующем: «Если понизить концентрацию вещества, степень диссоциации растет». **Равновесие подчинено принципу Ле Шателье.**

Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют **ступенчато**. Каждая ступень характеризуется своей  $K_d$ , причем первая значительно (в 1000-100000 раз) больше второй, вторая – больше третьей и т.д. Для  $H_2S$ , например,  $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2 = 1.2 \cdot 10^{-15}$ , суммарный процесс описывается полной константой, которая равна произведению ступенчатых:  $K_{общ} = \prod_i K_i$ . Иногда кислота может диссоциировать по первой ступени полностью, а по второй – нет (например,  $K_2(H_2SO_4) = 1.2 \cdot 10^{-2}$ ).

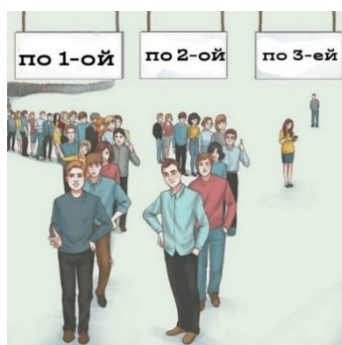


Рис. 5.12. Шутка на тему ступенчатой диссоциации ☺

Обратите внимание, что  $\alpha < 1$  всегда, даже для сильных электролитов. Это связано с ассоциацией ионов (см. выше).

В насыщенных растворах сильных электролитов между осадком и ионами в растворе устанавливается равновесие, которое описывается константой  $K = a_{A^p}^i \cdot a_{B^q}^j$ . Активность твердой фазы  $A_n B_m$  равна 1 и не входит в выражение. Для малорастворимых электролитов активности можно заменить на концентрации в степени коэффициентов и получить константу, которую называют **произведением растворимости (ПР)**:  $ПР = [A^{p+}]^i [B^{q-}]^j$ . Как и любое другое равновесие, равновесие осадок-раствор смещается по принципу Ле Шателье при изменении  $C$  ионов (если  $C$  растет, ПР не меняется, а вот осадок выпадает) и изменении температуры (зависит от энтальпии растворения). Это постоянная величина для данных  $T$ ,  $p$  и растворителя, **значения ПР табулированы. Зная ПР, можно вычислить растворимость** (только если не идет гидролиз).

**Условие выпадения и растворения осадков.** Если  $C_{Kt}^m C_{An}^n > ПР$ , наблюдается выпадение осадка, а если  $C_{Kt}^m C_{An}^n < ПР$  – растворение.

#### Дополнительный материал из курса биофака

При определенных условиях осадок малорастворимого вещества выделяется в виде тонкой взвеси (**дисперсной фазы**), состоящей из **наночастиц**, в результате образуется **коллоидная система**, которая является гетерогенной, но несмотря на это ее часто называют раствором. Устойчивость системы обусловлена тем, что частицы дисперсной фазы имеют одноименные заряды и отталкиваются. Например, при реакции  $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$  сначала образуется микрокристалл  $AgI$ , решетка которого может достраиваться ионами, входящими в ее состав. Если при смешении  $KI$  был взят в избытке, то это - ионы  $I^-$ , если  $AgNO_3$  - ионы  $Ag^+$ . Микрокристалл с дополнительными ионами  $I^-$  образует отрицательно заряженное ядро коллоидной частицы. Оно притягивает к себе некоторое число противоположно заряженных ионов –  $K^+$ . Вместе они образуют **коллоидную частицу**. Силы отталкивания между ионами противодействуют слипанию. Заряженную частицу с противоположно заряженными ионами называют **мицеллой**. Строение:

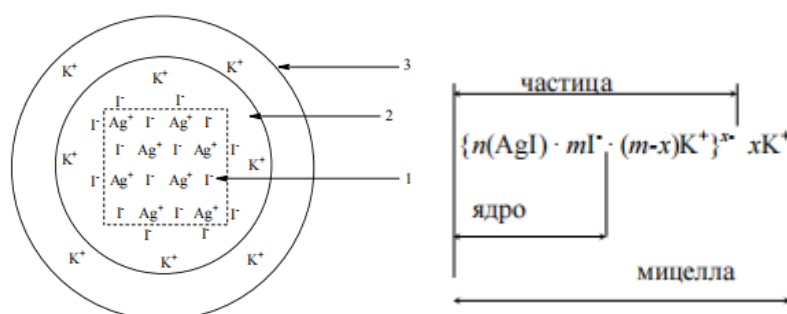


Рис. 5.13. Структура мицеллы из золя AgI

Добавление к системе концентрированного электролита приведет к исчезновению заряда частицы вследствие присоединения противоположно заряженных ионов, частицы объединятся (**коагуляция**), и система разрушится.

1. Рассмотрим такой биоматериал, как **кость**. Кости содержат разные фосфаты, которые обладают разным ПР, обычно довольно малым, что обуславливает свойства кости. Тем не менее, т.к. это гидроксилапатит (формула веществ кости включает гидроксид-ионы), понижение pH среды клетками остеокластами способствует образованию кислой соли с повышенным ПР, и она растворяется. Так происходит обновление и рост костей.

**Гидроксилапатит**

Химическая формула	Обозначение	Ca/P	Интервал pH	pPR (37 °C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	МСРМ	0.5		раств.
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	МСР	0.5	< 1.5	раств.
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДСРД	1		6.63
$\text{CaHPO}_4$	ДСР (СР)	1	2-4	7.02
$\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ОСР	1.33	6-7	95.9
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$	НАР	1.5-1.67		117.2
Аморфный	АСР	1.33-1.67	> 5	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α-, β-)	α-, β-ТСР (C <sub>3</sub> P)	1.5		29.5
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ТетСР (C <sub>4</sub> P)	2		42.4

Рис. 5.14. Структура и состав кости

**Гуминовые кислоты** — ветвистые природные так называемые полиэлектролиты, которые являются продуктом жизнедеятельности почвенных организмов. Сегодня с полиэлектролитами ведется активная работа: так, создаются **ионообменные смолы**, которые содержат длинноцепочечные полимеры с функциональными группами кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена. Такие смолы в растворах набухают, а функциональные группы взаимодействуют с ионами противоположного знака, что используется, например, при очистке воды от ионов (**на выходе** вода, взаимодействующая со смолой, содержит больше ионов, нежели вода в растворе).

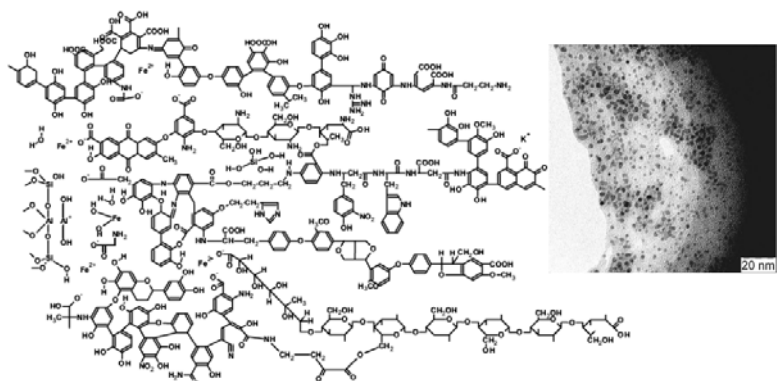


Рис. 5.15. Довольно страшенькая формула полианиона из почвы

## Лекция 6. Растворы, часть 2.

### 6.1 Теории строения кислот и оснований

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов $H^+$ ( $HNO_3$ и др.)	Диссоциирует с образованием ионов $OH^-$ ( $NaOH$ и др.)
Бренстеда—Лоури	Донор протонов ( $NH_4^+$ , $HCl$ , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ )	Акцептор протонов ( $NH_3$ , $OH^-$ , $PO_4^{3-}$ и др.)
Лукса—Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов ( $SiO_2$ )	Донор оксид-ионов ( $CaO$ )
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя ( $SbF_5$ в $BrF_3$ )	Повышает концентрацию анионов растворителя ( $KF$ в $BrF_3$ )
Льюиса	Акцептор электронной пары ( $BF_3$ , $Ag^+$ и др.)	Донор электронной пары ( $NH_3$ , $F^-$ и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе $H^+$ ) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе $H^+$ )

Рис. 6.1. Теории строения кислот и оснований

1. **Водородная теория Либиха** (несет историческое значение): Кислота — вещество, способное реагировать с металлом с выделением водорода и образованием соли, понятие «основание» отсутствует. С сильными кислотами реагируют металлы, стоящие в ряду активностей левее водорода. Чем слабее кислота, тем более активный металл нужен для реакции между ними. *В соответствии с этой теорией этанол и аммиак являются слабыми кислотами, так как способны реагировать с щелочными металлами.*

2. **Теория Аррениуса**, проходится в школе: Кислота – донор протонов, основание – донор  $OH^-$ . Не объясняет основные свойства аммиака, фосфина и т.п.

3. **Теория Бренстеда-Лоури** (1923, наиболее современная): Кислоты - частицы, которые отдают протон, основания - частицы, которые принимают протон, а **амфолиты** - частицы, которые и отдают, и принимают протон (*например, аминокислоты*).

*В рамках данной теории каждой кислоте сопряжено основание, которое образуется при потере ей протона, и наоборот:  $HCl$  – кислота,  $Cl^-$  - основание;  $NH_4^+$  - кислота,  $NH_3$  – основание. Так,  $HCl$  – кислота, а  $Cl^-$  - основание,  $NH_4^+$  - кислота,  $NH_3$  - основание. Поэтому в любой реакции кислот и оснований всегда образуются два сопряженных продукта – кислота и основание. Если кислота хорошо отдает протон, она сильна, основание же – наоборот. Свободные  $H^+$  в растворе существовать не могут, т.к. они соединяются с любыми частицами, содержащими неподеленные электронные пары, например,  $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ ,  $K = 10^{200}$ ! (*гидроксоний*), в связи с этим  $H_2O$  – основание, а  $H_3O^+$  - сопряженная воде кислота. Реакции переноса протона от кислоты к основанию – *протолитические*, а сам процесс – *протолиз*. Примеры протолитических реакций:*

$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$	Примечание
$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	Нейтрализация
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	Автоионизация (автопротолиз)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	Диссоциация в различных растворителях
$\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	Гидролиз

Рис. 6.2. Примеры протолитических реакций

Теория объясняет, почему чистая уксусная кислота не проводит ток, в отличие от ее водного раствора. Дело в том, что в ее диссоциации участвует вода:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Амфолиты способны вступать в реакции *автопротолиза*, например,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ . Диссоциация воды (см. ниже) по теории Бренстеда-Лоури – тоже автопротолиз:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Если взять серную кислоту и налить в нее воду, будет происходить реакция отдачи протонов воде с образованием соли гидроксония с выделением большого количества теплоты (кислота вскипает), поэтому надо лить кислоту в воду, причем медленно:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^- + Q$ .

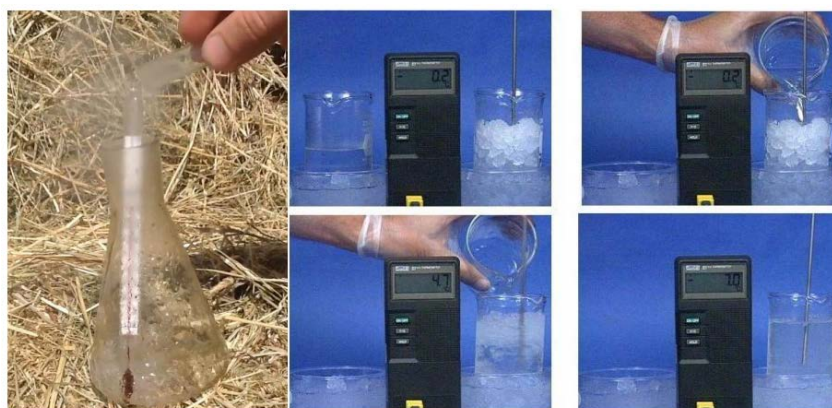


Рис. 6.3. Иллюстрация того, почему нельзя лить воду в кислоту

**Сила кислот и оснований зависит от растворителя.** Самой сильной кислотой, которая может существовать в среде растворителя, является ион лиония (в случае воды это  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), а самым сильным основанием — ион лиата (для воды  $\text{OH}^-$ ). Кислоты, более сильные, чем ион лиония, или основания, более сильные, чем ион лиата, уравниваются по силе. Такое явление называется *нивелирующим действием растворителя*.

Мерой силы кислоты является отрицательный десятичный логарифм от константы ее диссоциации – **показатель кислотности** ( $pK_a$ ). Символом  $p$  часто обозначают отрицательный десятичный логарифм маленьких или больших чисел.

За ноль  $pK_a$  принята константа кислотности  $H_3O^+$  при  $a(H_3O^+) = 1$ . Следовательно, сильными считаются кислоты с  $pK_a < 0$ , а слабыми – с  $pK_a > 0$ . Т.к. вода – нивелирующий растворитель для кислот с  $pK_a < 0$ , то они будут одинаково сильны. Для кислот же с  $pK_a > 0$  вода является **дифференцирующим растворителем**, т.к. эти кислоты различаются по силе. У кислот средней силы (в воде) величина  $pK_a$  находится в интервале от 0 до 4 (границы условны!). К таким кислотам относится, в частности, гидросульфат-анион ( $pK_a = 1.94$ ).

Чтобы рассмотреть основания, нам потребуется ввести понятие **ионного произведения воды**. Вода, как слабый электролит, диссоциирует  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ,  $K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]=1} = 10^{-14}$  (при стандартных условиях) – константа этого процесса, которая и называется **ионным произведением воды**.  $K_w$  зависит от  $T$ , но не зависит от  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ . Зависимость от  $T$  определяется  $\Delta_{дис}H = +56.8 \frac{кДж}{моль}$ .  $\Delta_{нейтр}H = -56.8 \frac{кДж}{моль}$  – это обратная реакция диссоциации воды. Т.о., нейтрализация экзотермична, диссоциация эндотермична. По принципу Ле Шателье, повышение  $T$  смещает равновесие вправо. **График зависимости  $K_w$  от температуры приводится в справочниках**, скажем только, что эта величина монотонно, но нелинейно, растет с ростом  $T$ .

Мерой силы основания является **показатель основности** ( $pK_b$ ), равный отрицательному десятичному логарифму от константы соответствующего процесса. Так, для  $OH^-$  значение  $pK_b = 14$  при единичной активности  $OH^-$ . Основания, более сильные, чем ион  $OH^-$  имеют  $pK_b > 14$  и в водном растворе также уравниваются по силе, в этом проявляется **нивелирующее действие** воды. **Значения  $pK_a$  и  $pK_b$  сопряженных кислот и оснований в водных разбавленных растворах табулированы.**

Поведение кислот и оснований в неводных растворителях предсказывается аналогичным образом. Как мы помним, **кислоты, более сильные, чем ион лития, или основания, более сильные, чем ион лития, уравниваются по силе**. Если  $pK_a$  кислоты меньше, чем  $pK_a$  иона лития, то эта кислота считается сильной в данном растворителе, а значит ее действие нивелируется растворителем. Аналогично с основностью – если  $pK_b$  выше лития, то основание сильное, и его действие нивелируется. **Чтобы понять поведение кислот и оснований в разных растворителях, пользуются подобными табличками (серая область – область, содержащая вещества, для которых вода – дифференцирующий растворитель, также сбоку отмечена область, в которой дифференцирующий растворитель – уксусная кислота):**

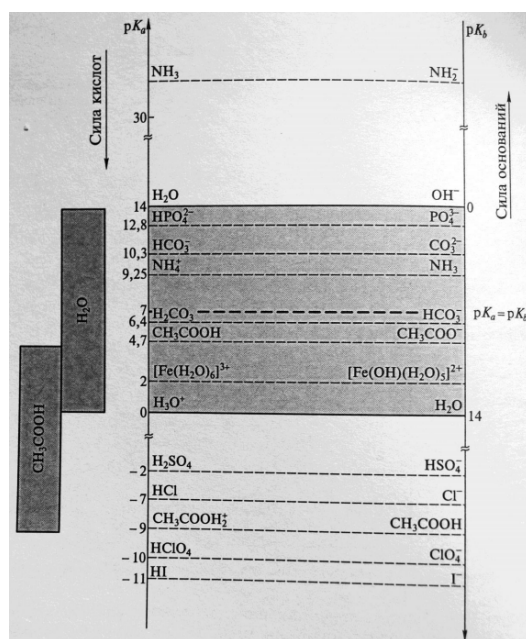


Рис. 6.4. Способ определения дифференцирующего и нивелирующего действия воды и уксусной кислоты

Для неводных растворителей, процесс автопротолиза протекает аналогичнейшим образом, известны константы, аналогичные  $K_w$ , которые используются при расчетах аналогичным образом, они табулированы.

**Практически важно знать соотношение  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  в воде** (и аналогичных частиц в других растворителях), далее для простоты будем рассматривать только воду. Т.к. концентрация протонов в воде может меняться от  $10 \text{ M}$  до  $10^{-15} \text{ M}$  (в связи со смещением равновесия диссоциации воды), ее измеряют в логарифмических величинах. **Водородный показатель (pH)** – отрицательный десятичный логарифм активности протонов:  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ . Для не очень концентрированных растворов ( $1 \text{ M}$  и ниже) показателем активности используют равновесную концентрацию. Аналогично  $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$ . Логарифмирование  $K_w$  дает:  $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_w = 14$ .

В воде и нейтральных растворах  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$  (при  $298 \text{ K}$ ), в кислых – больше pH, в щелочных – pOH. Приблизённо pH раствора можно определить с помощью **индикаторов**. **Универсальный индикатор** – это смесь нескольких индикаторов, который более чувствителен, чем традиционные индикаторы.

Индикатор	Интервал перехода $\Delta pH_{\text{ind}}$	pT	$pK_a$ (HInd)	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	2,0 8,5	1,65 9,2	красная – желтая
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0	3,5	красная – желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,8 – 5,4	4,5	4,9	желтая – синяя
Метиловый красный	4,2 – 6,2	5,5	5,0	красная – желтая
Лакмус	5,0 – 8,0	7,0	-	красная – синяя
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,0	7,3	желтая – синяя
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	9,0	9,5	бесцв. – малиновая

Рис. 6.5. pH-чувствительные индикаторы

Более точно pH измеряют при помощи **pH-метров**, которые измеряют pH за счет электрохимических процессов. Действие pH-метра основано на измерении величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна pH. Измерительная схема по сути представляет собой вольтметр, проградуированный непосредственно в единицах pH для конкретной электродной системы (обычно измерительный электрод — **хингидроновый**, на электроде протекает реакция  $Q + 2H^+ + 2e^- \rightarrow QH_2$ , где Q – хинон, тогда по уравнению Нернста  $E = E^0 - 0.0591pH$ ).

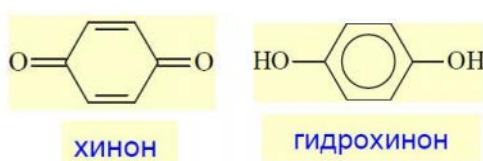


Рис. 6.6. Хинон и гидрохинон

### Дополнительный материал из курса биофака

**Гидролиз солей** – реакция ионов (*не молекул!*) соли с водой. Растворы солей, образованных сильными основаниями и кислотами нейтральны, если катион, анион или они оба взяты от слабой кислоты, среда оказывается кислой или щелочной. Гидролиз – эндотермический процесс, т.к. обратная реакция нейтрализации экзотермична.

Гидролиз является обратной реакцией нейтрализации, т.к. при нем образуются  $H^+$  и  $OH^-$ , которые меняют pH. Константа равновесия называется **константой гидролиза** ( $K_r$ ), а отношение числа гидролизированных ионов к общему – степенью гидролиза ( $h = \frac{[гидр.ионы]}{c}$ ), причем  $K_r = \frac{h^2 c}{1-h}$ , а при  $h < 0.1$  можно принять, что  $K_r \approx h^2 c$ , при разбавлении  $h$  растёт.

Равновесие гидролиза обычно (но не всегда) смещено в сторону исходных веществ. Чем слабее основание или кислота, тем больше  $K_r$ , и тем больше pH отличается от 7. Гидролиз

иона многоосновной кислоты идет преимущественно по первой ступени. В теории Бренстеда-Лоури гидролиз – протолиз между ионом соли и водой:  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ .

### 1. Гидролиз анионов сильных кислот и катионов сильных оснований.

Сильным кислотам (например, HCl) соответствуют слабые основания (Cl<sup>-</sup>), которые не в состоянии вступить в борьбу за протон с молекулой воды, т.к. он слабее воды. Слабым же кислотам соответствуют сильные основания, которые хорошо вступают в борьбу за протон.

### 2. Гидролиз аниона одноосновной кислоты (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)

**Обычно константы гидролиза не табулированы, т.к. они вычисляются через табулированные величины:**

Выражение константы гидролиза:  $K_r = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$ . Домножим числитель и знаменатель на [H<sup>+</sup>], получим:  $K_r = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_d}$ . Получим выражение константы гидролиза через константу диссоциации уксусной кислоты и ионное произведение воды, подставляем известные величины:  $K_r = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$ .

**Обратите внимание, что т.к. K<sub>w</sub> и K<sub>d</sub> зависят от температуры, K<sub>r</sub> зависит от температуры соответствующим образом.** Т.к. K<sub>w</sub> зависит от температуры намного сильнее, а энтальпия диссоциации обычно близка к 0, то в задачах обычно учитывают только влияние K<sub>w</sub>. Т.о., с ростом температуры растут K<sub>r</sub> и h.

Зная K<sub>r</sub>, можно легко вычислить pH по формуле,  $K_r = \frac{h^2 c}{1-h} \approx h^2 c$ .

### 3. Гидролиз аниона многоосновной кислоты (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Для ступенчатого гидролиза получаем аналогичные формулы:  $K_{r1} = \frac{K_w}{K_{d2}}$  и т. д.

Обратим внимание, что константа гидролиза по I ступени связана с константой диссоциации по последней ступени и наоборот, т.к. диссоциация – обратный гидролизу процесс. Гидролиз идет преимущественно по I ступени, потому гидролиз по следующим ступеням в задачах обычно опускают.

**Пример.** Вычислить pH 0.1 М раствора карбоната натрия.

**Решение:**  $K_{r1} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{соли} - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_{соли}}$  (по формуле  $K_r = \frac{h^2 c}{1-h} \approx h^2 c$ ).

Обратите внимание, что  $[HCO_3^-] = [OH^-]$ , а  $[CO_3^{2-}] = C_{соли} - [OH^-] \approx C_{соли}$  из

приближения. Отсюда выражаем  $[OH^-] = \sqrt{K_{r1} C_{соли}} = 0.45 \cdot 10^{-2}$ . Следовательно,  $pOH = -\lg 0.45 \cdot 10^{-2} = 2.3$ , а из ионного произведения воды  $pH = 14 - 2.35 = 11.65$ .

**Ответ:** 11.65.

#### 4. Гидролиз катиона аммиака ( $NH_4^+$ )

Процесс гидролиза описывается следующим уравнением:  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ .  
Соответствующая константа имеет вид:  $K_r = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_d(NH_3)} = 5 \cdot 10^{-10}$ . Дальнейшие расчеты pH совсем тривиальные. Большой интерес из катионов представляет следующий случай.

#### 5. Гидролиз катиона металла

Металлы в растворе образуют аквакомплексы  $[Kt(H_2O)_n]^{m+}$ . Чем больше  $\Delta_{гидр}H$ , тем сильнее отталкивание между катионом и протоном молекулы воды гидратной оболочки. В итоге чем сильнее связь между  $Kt^{m+}$  и водой, тем легче  $H^+$  отщепляется от воды. Величина  $\Delta_{гидр}H$  обратно зависит от размера и прямо зависит от заряда иона. Поэтому катионы металлов способны проявлять кислотные свойства. **То есть, это тоже протолиз, но протон переносится не от самого катиона, а от воды из гидратной оболочки.** Катионы слабых оснований (маленькие и многозарядные) способны отдавать протон, а сильных (большие и однозарядные) – нет.

Т.о., процесс гидролиза катиона металла описывается уравнением:  $[Kt(H_2O)_n]^{m+} + H_2O \rightleftharpoons [KtOH(H_2O)_{n-1}]^{(m-1)+} + H_3O^+$ .

Пример:  $Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+$ .

Константа процесса:  $K_{r1} = \frac{[AlOH^{2+}][H^+][OH^-]}{[Al^{3+}][OH^-]} = \frac{K_w}{K_{дз}} = 8 \cdot 10^{-6}$  (заметьте, что уравнение мы писали с гидратной оболочкой, но в случае константы для предотвращения громоздкой записи можно гидратную оболочку не писать).

Константы по 2 и 3 ступеням учитывать не стоит по аналогии с многоосновными кислотами.

Дальнейшие расчеты pH идут аналогично:  $K_{r1} = \frac{[AlOH^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]} = \frac{[H^+]^2}{C_{Al^{3+}}}$  (т.к.  $h \ll 1$ ). Отсюда выражается  $[H^+]$  и считается pH.

#### 6. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты

Разберем его на примере трех солей, продемонстрировав 3 разных возможных случая:

-  $\text{CH}_3\text{COONH}_3$ . Уравнения гидролиза:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ,  $K_r = 5.6 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $K_r = 5.6 \cdot 10^{-10}$ . Видим, что  $K_r(\text{An}) = K_r(\text{Kt})$ , потому  $\text{pH} = 7$ .

Обратите внимание, что при гидролизе аниона и катиона образуются соответственно  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ , они взаимодействуют между собой и смещают равновесие гидролиза так, что он становится **почти** необратим.

-  $\text{HCOONH}_4$ . Здесь аналогичным образом получаем, что  $K_r(\text{An}) < K_r(\text{Kt})$ , преимущественно идет гидролиз по катиону,  $\text{pH} < 7$ .

-  $\text{NH}_4\text{CN}$ . Здесь аналогичным образом получаем, что  $K_r(\text{An}) > K_r(\text{Kt})$ , преимущественно идет гидролиз по аниону,  $\text{pH} > 7$ .

Таким образом,  $\text{pH}$  определяется соотношением констант гидролиза (и, соответственно, констант диссоциации соответствующих кислот и оснований).

## 7. Необратимый гидролиз

Гидролиз необратим в случае, если соль образована чрезвычайно слабыми, нерастворимыми или летучими кислотами и основаниями, например, гидролиз сульфида алюминия. Их растворы невозможно получить.

**Буферные растворы** – растворы,  $\text{pH}$  которых при разбавлении или добавлении сильной кислоты или основания меняется незначительно. Это смеси растворов слабой кислоты и ее соли (*ацетатный буфер*), слабого основания и его соли (*аммиачный буфер*), солей многоосновной кислоты с разным числом атомов водорода (фосфатный буфер).  $\text{pH}$  буфера можно рассчитать из концентраций составляющих его веществ. **Буферной емкостью** называется число молей кислоты или щелочи, вызывающее изменение  $\text{pH}$  1 л буфера на единицу.

Название буферного раствора	Компоненты*	$\text{pH}$
Ацетатный	$\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{NaCH}_3\text{COO}$	4,74
Гидрокарбонатный	$\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$	6,35
Фосфатный	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,87
Аммиачный	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$	9,25
Карбонатный	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$	10,12

\* Можно использовать соли с другими катионами (например,  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ) и анионами (например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Рис. 6.7. Наиболее распространенные буферные растворы и их  $\text{pH}$  при  $25^\circ\text{C}$  и равных концентрациях компонентов

Рассмотрим ацетатный буфер, где устанавливается равновесие  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ . Когда к уксусной кислоте добавили ее соль, равновесие сместилось в сторону  $CH_3COOH$ , а количество  $H^+$  уменьшилось (рН вырос). **Буферное действие** раствора заключается в том, что при добавлении кислот и щелочей (в т.ч. сильных) рН буфера меняется очень незначительно.

Буферы важны там, где нужен постоянный рН, например, в крови человека, где действует сразу несколько буферных систем.

**Вычисление рН буфера на примере аммиачного буфера** ( $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ ) – смеси аммиака и хлорида аммония (при добавлении которого уменьшается рН за счет смещения равновесия в сторону аммиака ( $OH^-$  становится меньше)).

Выражение для константы равновесия:  $K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_d[NH_3]}{[NH_4^+]}$ . Т.к. диссоциация подавлена, можем принять  $[NH_3] = C_{осн}$  (нач.), а  $[NH_4^+] = C_{соли}$  (нач.). Тогда выражение для  $[OH^-]$  имеет вид:  $[OH^-] = \frac{K_d C_{осн}}{C_{соли}} \Leftrightarrow pOH = pK_d - \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$ , а  $pH = 14 - pOH$  при 298 К.

За счет чего рН практически не меняется при добавлении сильных кислот и оснований?

1. 1 л буфера (0.1 моль  $NH_3$  + 0.1 моль  $NH_4Cl$ ) + 0.01 моль  $HCl$ .

Кислота полностью диссоциирует:  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ . Протоны взаимодействуют с  $OH^-$  с образованием воды, равновесие смещается вправо. Тогда  $[NH_3] = 0.1 - 0.01 = 0.09$  М, а вот  $[NH_4^+] = 0.1 + 0.01 = 0.11$  М. Тогда по выведенной ранее формуле  $pH = 14 - 4.75 + \lg \frac{0.09}{0.11} = 9.16$  (уменьшилось незначительно).

2. 1 л буфера (0.1 моль  $NH_3$  + 0.1 моль  $NH_4Cl$ ) + 0.01 моль  $NaOH$ .

Основание полностью диссоциирует:  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ . Равновесие реакции  $OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$  сместится в пользу  $NH_3$ , а значит  $[NH_4^+] = 0.1 - 0.01 = 0.09$  М, а  $[NH_3] = 0.1 + 0.01 = 0.11$  М,  $pH = 14 - 4.75 + \lg \frac{0.11}{0.09} = 9.34$  (несильно увеличился).

### **Недостатки протолитической теории:**

- В растворах нет протонов;
- Не описывает апротонные растворители.

4. **Теория Льюиса (1923)** Кислота – акцептор электронной пары, основание – донор электронной пары. Теории (3) и (4) не противоречат, т.к. протон содержит 0 электронов и принимает электронную пару. Тем не менее, теория хорошо описывает апротонные реакции и растворы.

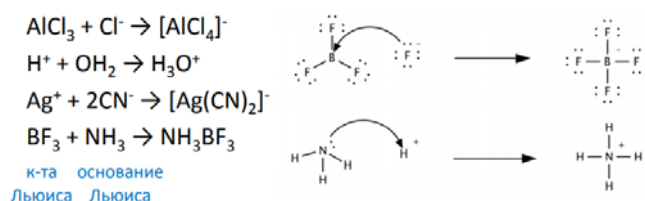


Рис. 6.8. Кислоты и основания Льюиса

К кислотам Льюиса (*электрофилы*), которые любят принимать электронную пару, относятся не только протон, но и все катионы, а также такие галогениды, как  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{BX}_3$ ,  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$   $\text{TaCl}_5$ .

К основаниям Льюиса (*нуклеофилы*), которые любят отдавать электронную пару, относятся  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2^+$  и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподделенные электронные пары или  $\pi$ -связи:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCH}=\text{O}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{R-C}_4\text{H}_4$  и др.

При реакции кислоты и основания Льюиса может происходить выпадение осадка или изменение цвета. Передача электронных пар наиболее часто встречается в органической химии и в катализе.

*Мы остановимся на протолитической теории и теории Льюиса, которые сейчас наиболее приняты.*

## 6.2. Химическая кинетика

**Химическая кинетика** - наука, которая изучает закономерности протекания реакций во времени. Хотя  $\Delta_r G$  – движущий процесс любой реакции, оно не определяет ее скорость: так, реакция горения обладает сильно отрицательной  $\Delta G$  (-2074 кДж), но не идет без инициации искрой (аналогично со взрывом бертолетовой соли при ударе), а реакция окисления  $\text{NO}$  хоть и обладает небольшой  $\Delta G$  (-37 кДж), но идет хорошо. **Т.о., термодинамических характеристик недостаточно.** В отличие от термодинамики, основной вопрос кинетики: **«Как происходят те процессы, которые происходят?»**

	Возможность реакции	Время	Путь реакции	Величины
Термодинамика	возможна ли в принципе (протекает ли вообще)?	Бесконечность (не зависит)	не важен, равновесие (не зависит)	свободная энергия
<b>Кинетика</b>	если возможна: быстро или медленно протекает	$10^{-9}$ с - 1000 лет (обычно: секунды-часы)	как именно протекает? (переход к равновесию, механизм)	скорость реакции

Рис. 6.9. Химическая кинетика

**Механизм реакции** – совокупность стадий, происходящих в ходе реакции.

**Молекулярность** – минимальное число частиц, одновременно вступающих во взаимодействие в элементарной реакции. Чаще всего встречаются **мономолекулярные** (распад частицы:  $Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$ ) и **бимолекулярные** (столкновение двух частиц:  $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ ). К сложным реакциям понятие неприменимо, т.к. у каждой стадии она своя. *Молекулярность совпадает с общим порядком элементарной реакции.*

**Цепная реакция** – частный случай последовательной реакции, особенность – многократное повторение одних и тех же стадий, в которых участвуют **свободные радикалы**. Стадии: *зарождение цепи* ( $Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$ ), *продолжение цепи* ( $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$ , затем  $H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$ ), обрыв цепи ( $Cl\cdot + H\cdot \rightarrow HCl$ ). Большинство реакций окисления с  $O_2$  – цепные.

**Колебательная реакция** – тип реакций (хим. Осцилляция), когда система проходит циклично одни и те же стадии. **Пример:** *реакция Бриггса-Раушера* (взаимодействие  $H_2O_2$ ,  $HIO_3$ ,  $MnSO_4$ , крахмала, серной и малоновой кислот), реакция включает более 10 циклических стадий. Сначала колебания идут быстро, потом затухают.

**Сопряженные реакции** – реакции, одна из которых идет только при одновременном протекании другой: промежуточное вещество одной реакции становится исходным реагентом другой либо же выделяется энергия, поглощаемая другой реакцией (последний процесс – *энергетическое сопряжение*, в живой природе).

**Реакции бывают:** **простые** ( $A \rightarrow B$ , одностадийные) и **сложные** ( $C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$ , многостадийные), сложные делятся на **последовательные** и **параллельные**. В случае сложных реакций разные стадии могут протекать с разной скоростью и быть лимитирующими для остальных. Так, на рис. 6.10 в последовательной реакции лимитирующей является стадия  $E \rightarrow F$ , а в параллельной –  $C \rightarrow D$  (расходуется много C, что лимитирует другие стадии).

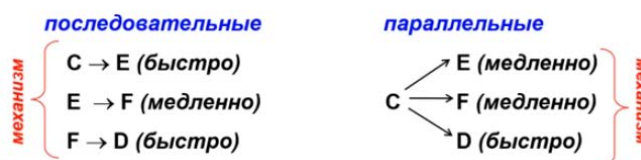


Рис. 6.10. Классификация сложных реакций

**Скорость** реакции по одному из ее участников (выбрать можно любой, это ограничивается лишь удобством) - изменение количества вещества к объему (т.е. концентрации) за единицу времени, рассчитанное на единицу коэффициента  $i$  (в случае гомогенной реакции):  $r = \pm \frac{\Delta n}{iV\Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{i\Delta t}$ . Знак «+/-» ставят из-за того, что значение скорости по смыслу положительно, а вот изменение концентрации может быть положительно и отрицательно. В случае гетерогенной реакции скорость – изменение количества вещества в единицу времени на единице площади поверхности:  $r = \pm \frac{\Delta n}{S\Delta t}$ .

**Стадии гетерогенной реакции:** подвод реагентов к границе раздела, реакция, отвод продуктов реакции от границы.

**Скорость зависит от:** природы реагентов, концентрации, температуры, присутствия катализатора, площади раздела фаз и т.д. **Свободная энергия не находится в прямой связи со скоростью реакции!**

Скорость реакции («мгновенная», или **истинная скорость** отражена на графике  $C(t)$  как производная функции: это  $\text{tg}(\alpha)$ , где  $\alpha$  - угол наклона касательной к графику) может быть одинакова вне зависимости от концентрации, а может (чаще) меняться нелинейно (тогда говорят о **средней скорости реакции**).

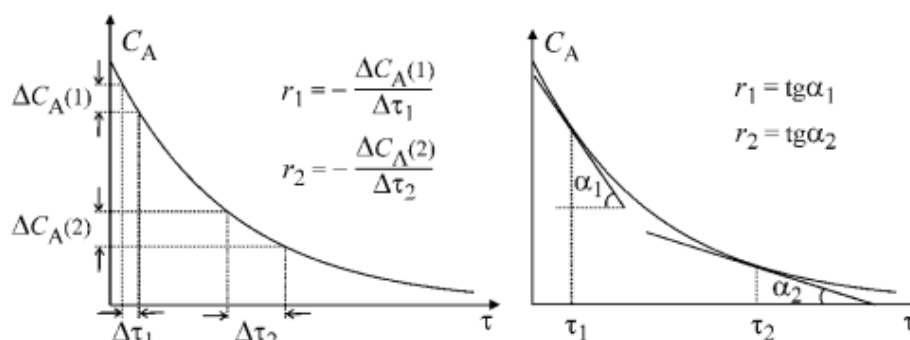


Рис. 6.11. Средняя (слева) и мгновенная (справа) скорости реакции

**Зависимость  $r$  от концентрации реагентов:** Для протекания реакции необходимо сближение частиц реагентов: чем выше  $C$ , тем выше шанс на это.

**Основной закон кинетики** (К. Гульдберг и П. Вааге, 1879 г.): «Скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, взятых в степенях, называемых порядками реакции по соответствующим веществам» (кинетическая форма **закона действующих масс**, «действующая масса» - это и есть концентрация):

$r = k \prod_i C_i^{a_i}$ ,  $k$  – **константа скорости** реакции, зависит от температуры и других условий проведения реакции – природы растворителя, катализатора и т.д.

Порядок реакции и константу скорости реакции определяют экспериментально. Порядки реакции по разным реагентам (*частные*) могут иметь любые значения: целые, дробные и отрицательные, чаще в интервале [0; 2]. По мере реакции порядок по реагенту может меняться. Сумма степеней при С – **общий порядок реакции** (n). Таким образом, **порядок** – это некая формальная величина, которая заменяет понятие «молекулярность» для сложных или гетерогенных реакций. Примеры:

Реакция	Кинетическое ур-е	Примечания
$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$	$r = kC_{N_2O_5}$	
$CH_3Br + OH^- = CH_3OH + Br^-$	$r = kC_{CH_3Br}C_{OH^-}^0$	Порядок по OH-ионам равен нулю – скорость реакции не зависит от их концентрации
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	$r = kC_{H_2}C_{Br_2}$	Справедливо только для начальных стадий реакции

**Константа скорости (k)** - скорость реакции при концентрациях всех реагентов 1 моль/л. Размерность k зависит от общего порядка реакции (n):

Порядок реакции	1	2	n
Размерность k	$с^{-1}$	$л/моль \cdot с$	$л^{n-1}/моль^{n-1} \cdot с$

Для простых (одностадийных) реакций частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Для многостадийных реакций они определяются только лишь экспериментально.

Порядок реакции не связан со стехиометрическими коэффициентами. Более того, сходные внешне реакции имеют разный порядок за счет разного механизма (большинство реакций многоступенчатые – так, реакция водорода с кислородом насчитывает более 10 стадий!). Для гетерогенных процессов все еще сложнее – так, скорость определяется самой медленной стадией, основному закону она подчиняется только если самый медленный процесс – сама реакция, при этом в кинетическое уравнение для гетерогенных реакций входят только вещества в газовой фазе или в растворе: для реакции  $2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2$  уравнение имеет вид  $r = kC_{H^+}$ .

### Зависимость r от температуры:

Скорость большинства реакций растет при повышении Т (есть исключения:  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ). Это связано с тем, что с ростом температуры растет доля **активных молекул**, т.е. молекул, имеющих достаточную энергию для реакции, превышающую *энергию активации*. Наблюдаемая зависимость скорости от температуры для большинства реакций в растворе и газовой фазе описывается **уравнением Аррениуса**:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ A – предэкспоненциальный множитель, } E_a - \text{ энергия активации процесса}$$

Энергия активации – минимальная избыточная энергия, которую необходимо иметь реагирующим молекулам для вступления в реакцию. При температуре  $T$  доля молекул, имеющих энергию  $E_a$  или более, равна  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . С повышением  $T$  число активных молекул растёт, и растёт скорость. В предэкспоненциальный множитель  $A$  входит множество параметров, например, **стерический фактор**, указывающий на пространственное расположение частиц.

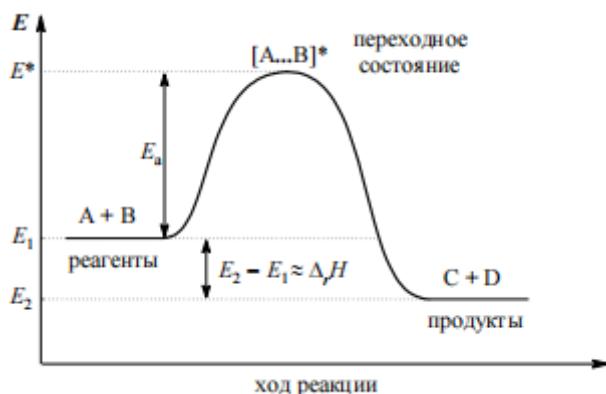


Рис. 6.12. Энергетический профиль экзотермической реакции

Для приблизительных оценок зависимости скорости реакции от  $T$  можно использовать эмпирическое **правило Вант-Гоффа**: «При увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза»:  $r_2 = r_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ ,  $\gamma \in [2, 4]$  – **коэффициент Вант-Гоффа**. Правило применимо только для небольших интервалов температуры ( $\Delta T = 20 - 30$ ), ему не подчиняются ни быстрые реакции, ни медленные (*коррозия*).

Средняя кинетическая энергия молекул при температуре  $T$   $E_k = \frac{3}{2} kT$ ,  $k$  – постоянная Больцмана. Энергия отдельных молекул может различаться.

Распределение молекул по энергии - **распределение Больцмана** (рис. 6.13). Чем  $E_a$  ниже, тем быстрее протекают реакции при одной температуре, а также при меньшей температуре реакция начинается (пример реакции с высокой  $E_a$  – синтез аммиака). Чем выше  $E_a$ , тем сильнее  $r$  зависит от  $T$ . Молекулы, имеющие энергию выше  $E_a$ , могут вступать в реакцию и формировать **переходное состояние**  $[A...B]$ , когда старые связи отчасти разорваны, а новые – отчасти сформированы. Переходное состояние существует малое время, после чего распадается, образуя продукты. Разность энергий продуктов и исх. веществ примерно равна  $\Delta_r H$ . При этом  $E_a$  не зависит от  $\Delta_r H$ . Строго говоря, понятие  $E_a$  имеет смысл только в случае элементарных реакций, т.к. у сложных реакций каждая стадия имеет свою  $E_a$ . Тем не менее, уравнение Аррениуса часто описывает верно

и сложные реакции: найденное значение  $E_a$  - *кажущаяся энергия активации*, которая примерно равна энергии активации лимитирующей стадии.

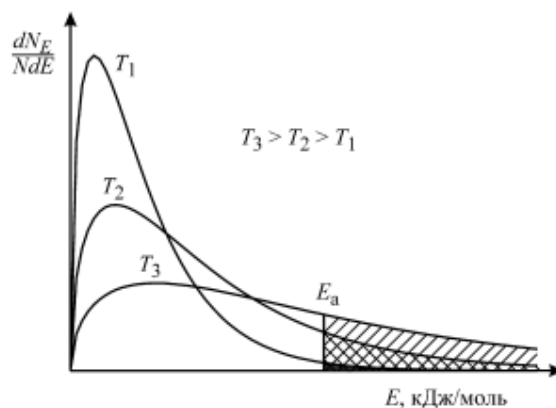


Рис. 6.13. Распределение Больцмана

**Дополнительный материал из курса биофака**

**Экспериментальное определение порядка реакции (метод изолирования Оствальда):**  
 Рассмотрим это на примере необратимой сложной реакции:  $A+B+C=D+E$ . Кинетическое уравнение имеет вид:  $r = kC_A^a C_B^b C_C^c$ . Для определения порядков реакции надо изучить ее зависимость от концентрации каждого реагента. Для этого проводят несколько опытов с разной концентрацией одного реагента, остальные берут в большом избытке, их концентрации можно считать постоянными ( $r = k' C_A^a$ ). Прологарифмировав это выражение, получим прямую  $\ln r = \ln k' + a \ln C_A$ . Порядок реакции по компоненту А (а) - это  $\text{tg}$  угла наклона прямой,  $\ln k'$  - точка пересечения с оу. В принципе, достаточно двух опытов ( $a = \text{tg } \phi = \frac{\ln r_2 - \ln r_1}{\ln C_2 - \ln C_1}$ ), но лучше провести несколько и произвести аппроксимацию, чтобы уменьшить влияние погрешности. Аналогично считаются порядки для оставшихся реагентов. После этого используя 4 полученных числа (k, a, b, c), получают кинетическое уравнение.

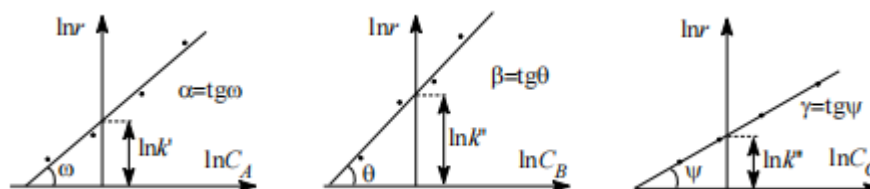


Рис. 6.14. Определение порядков по веществу А, по веществу В и по веществу С

**Экспериментальное определение энергии активации и множителя А:** Чтобы определить множитель А и энергию активации, надо изучить зависимость константы

скорости от  $T$ . Можно воспользоваться графическим анализом данных, так как зависимость  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$  – прямая:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  (прологарифмируем уравнение Аррениуса). Угловым коэффициентом равен  $-\frac{E_a}{R}$ , отсекаемый по оу отрезок –  $\ln A$ , отсюда можно найти энергию активации и  $A$ . Чаще откладывают логарифм  $\ln r$ , а не  $\ln k$ , т.к. физически измеряются именно скорости, а не константы.

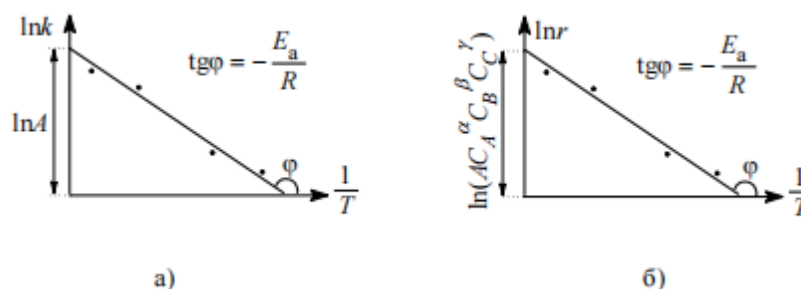


Рис. 6.15. Определение  $E_a$  и  $A$  графическим методом по значениям  $k$  (а) и по значениям скоростей реакции (б).

**Катализ** – ускорение реакций под действием малых количеств веществ – **катализаторов**, которые в процессе реакции не расходуются и по ее окончании остаются неизменны по составу (по физическому состоянию меняется – часть уносится с продуктами, он загрязняется и т. д.). Термин ввел *Й. Берцелиус*.

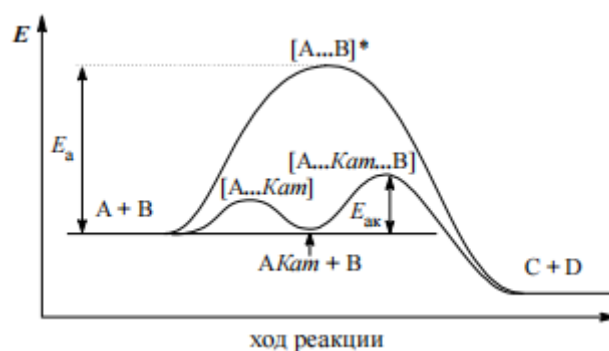


Рис. 6.16. Механизм действия катализатора

**Действие катализатора** основано на том, что он образует промежуточное соединение с реагирующими молекулами, которое распадается с образованием продуктов реакции и катализатора. Т.о., реакция направляется по более выгодному пути с меньшей  $E_a$ . Рассмотрим реакцию  $A+B=V$ , которая протекает при энергии активации  $E_a$ . При введении катализатора реакция разбивается на 2 стадии:  $A + Кат = АКат$ ,  $АКат + B = V + Кат$ , после чего цикл повторяется. В процессе каталитической реакции образуются 2

переходных состояния: [А...Кат] и [А...Кат...Б]. Очевидно, что при изменении механизма меняются и другие кинетические параметры: порядок и А, причем именно изменение А – главная причина увеличения скорости. **Катализ бывает:** гомогенным (катализатор и реагенты в одной фазе) и гетерогенным. Реакцию называют **автокаталитической**, если ее продукты служат ее же катализаторами (пример – окисление щавелевой кислоты перманганатом калия с серной кислотой, катализатор – ионы марганца, которые окисляются с +2 до +3 перманганатом, а затем  $Mn^{3+}$  окисляет щавелевую кислоту). **Биокатализаторами являются ферменты.** *Каталитическая их активность намного выше, чем у обычных катализаторов за счет высокой специфичности.*

**Ингибиторы** – вещества, понижающие скорость реакции. Роль ингибитора обычно сводится к разрушению или химическому связыванию активных частиц, являющихся промежуточными веществами реакции.

**Дополнительный материал из курса биофака. Кинетическое обоснование теории химического равновесия:**

Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций:  $r_{пр} = r_{обр}$ . Рассмотрим реакцию, осуществляемую карбоангидразой:  $CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^-$ . Т.к. реакция идет в одну стадию, порядок ее равен коэффициентам:  $r_{пр} = k_{пр}C_{CO_2}C_{OH^-}$ , а  $r_{обр} = k_{обр}C_{HCO_3^-}$ . В равновесии  $r_{пр} = r_{обр}$ . То есть для данной реакции:  $k_{пр}[CO_2][OH^-] = k_{обр}[HCO_3^-]$  (напомним, что квадратными скобками обозначается **равновесная концентрация**). Путем нехитрых математических выкладок, получаем, что:  $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2][OH^-]} = \frac{k_{пр}}{k_{обр}} = K$ . Т.о., мы ввели понятие константы равновесия, но уже с кинетической точки зрения. Если  $K > 1$ , то преобладает прямая реакция, больше продуктов, если наоборот – преобладает обратная. В зависимости от этого говорят, что реакция может быть практически необратимой ( $K \gg 1$ ) или не идти ( $K \rightarrow 0$ ).

Обратите внимание, что хоть для сложных реакций  $K = K_1K_2$ , но  $K \neq \frac{k_{пр}}{k_{обр}}$ .

Т.к. прямую и обратную реакции нельзя разобщить, говорят, что  $r_{общ} = r_{пр} - r_{обр}$ . Тем не менее, по **принципу независимости** («если в системе протекает несколько реакций, то каждая подчиняется закону действующих масс и протекает независимо») каждая характеризуется своими порядками,  $k$  и  $A$ , а с точки зрения термодинамики – еще и своими энтальпиями, энтропиями и энергиями Гиббса, которые равны по модулю и отличаются знаком (**чтобы понять, как они определяются, смотрите рисунок ниже справа**). В частности, в случае, когда прямая реакция экзотермична (как на рис. 6.17),  $E_a(обр.) = \Delta H_{обр} + E_a(пр.)$ .

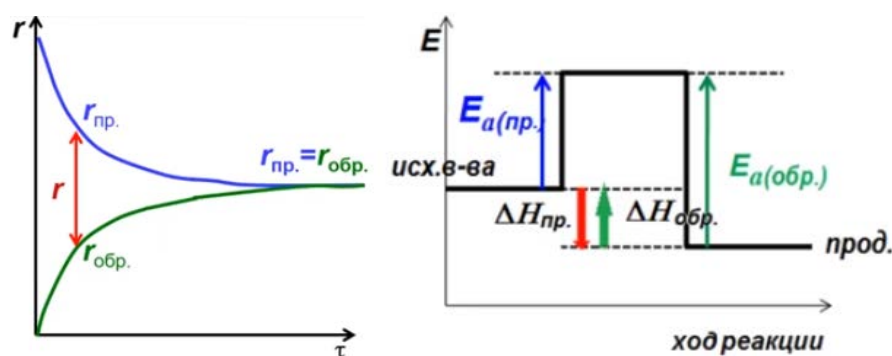


Рис. 6.17. Кинетическое обоснование теории химического равновесия

**Принцип Ле-Шателье обосновывается следующим образом:**

1. **Изменение исходных активностей.**

В простой реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  в равновесии  $r_{\text{пр}} = r_{\text{обр}}$ , то есть  $k_{\text{пр}}[A]^a[B]^b = k_{\text{обр}}[C]^c[D]^d$ . Если  $c(A)$  возрастет, то из этого равенства одно из веществ  $C, D$  снизит свою концентрацию, чтобы равенство выполнялось (константы изменить невозможно, т.к.  $E_a$  и  $T$  неизменны).

2. **Изменение температуры.**

Кинетическое обоснование основано на формуле  $K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$ . Рассмотрим на примере экзотермического процесса, где очевиднейшим образом  $E_a(\text{пр.}) < E_a(\text{обр.})$ . По уравнению Аррениуса,  $k_{\text{пр}} = Ae^{-\frac{E_a(\text{пр.})}{RT}}$ ,  $k_{\text{обр}} = Ae^{-\frac{E_a(\text{обр.})}{RT}}$ . Т.к.  $E_a(\text{пр.}) < E_a(\text{обр.})$ , то при изменении температуры константа прямой и обратной реакций будет меняться в разной степени: **при повышении температуры** в большей степени будет увеличиваться  $k_{\text{обр}}$ , что влечет уменьшение  $K$  и **смещение равновесия в сторону эндотермической реакции**. Для эндотермической реакции все абсолютно аналогично с точностью до наоборот.

3. **Участие катализатора.**

Катализатор изменяет  $k_{\text{пр}}$  и  $k_{\text{обр}}$  в равной степени, изменяя  $E_a$  (и реагенты, и продукты проходят через одно и то же переходное состояние). В связи с этим  $K$  не меняется. То, что равновесные активности реагентов и продуктов не меняются, мы уже обсудили. Следовательно, смещения не происходит.

## Лекция 7. ОВР

### 7.1. Основные понятия и положения

**ОВР** – реакции, в которых происходит перенос электронов от **восстановителя** к **окислителю**. В большинстве ОВР от одних частиц к другим переходят не только электроны, но и атомы, поэтому для удобства расчетов введено понятие **степени окисления** - *формального* заряда атома, вычисленного при условии, что все полярные связи – ионные (окислитель понижает свою степень окисления, восстановитель – повышает).

#### **Правила расчета СО:**

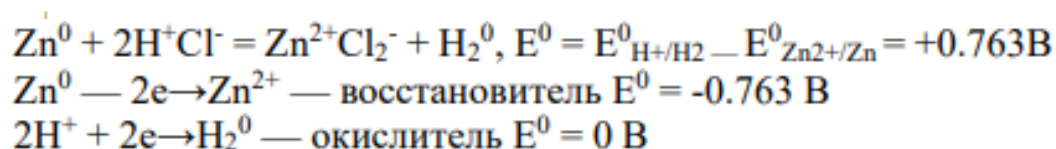
1. Сумма СО всех атомов в частице равна заряду этой частицы.
2. Более электроотрицательным атомам соответствует более низкая СО.
3. Для ряда атомов следует использовать, как правило, фиксированные СО (щелочные металлы, фтор, бор, алюминий, лантаниды и пр.)
4. Максимальная СО равна номеру группы (для короткопериодного варианта ПСЭ), за исключением (целого) ряда элементов.

*Соединения, содержащие атомы в высших с.о. (она не может быть больше числа валентных электронов в атоме) проявляют только окислительные свойства ( $MnO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ), в минимально возможных с.о. (она не может быть больше числа незанятых мест на внешних р-орбиталях) – только восстановительные ( $Na_2S$ ,  $KI$ ). Соединения, содержащие элементы в промежуточных с.о., могут быть как окислителями, так и восстановителями. Это зависит от свойств реагентов, взаимодействующих с ними, и условий реакции. Так,  $SO_2$  с хлором - восстановитель, а с сероводородом – окислитель.*

В любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (**Red/Ox пары**), по аналогии с реакциями протолиза. Так, образуется два сопряженных уравнивающих процессов, отвечающих за перенос электронов между элементами – **полуреакций**. Полуреакция имеет вид  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ .

Количественной характеристикой полуреакции является **окислительно-восстановительный потенциал E (В)**. Чем больше E, тем сильнее Ox как окислитель и слабее Red как восстановитель. Значение E зависит от температуры и активностей реагентов и рассчитывается по уравнению Нернста из стандартного потенциала, который

приводится для полуреакции восстановления в таблицах и рассчитан на 1 электрон. Константа процесса (и возможность протекания) требует вычисления  $\Delta E$  – алгебраической суммы потенциалов двух полуреакций (причем  $E$  окисления записывается с противоположным знаком по сравнению с табличными данными).



*Возможность самопроизвольного протекания ОВР* зависит от природы окислителя и восстановителя (так, реакция  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$  протекает с образованием йода\*, а аналогичная реакция с бромом – нет), а также от условий проведения реакции, в частности от концентраций реагентов и рН (следствие уравнения Нернста).

**Чтобы составить ОВР, необходимо знать ее продукты.** Иногда их можно определить без эксперимента. Так, в реакции  $\text{Zn} + \text{Cl}_2$  может образоваться только  $\text{ZnCl}_2$ , т.к. единственная пол. с.о. цинка +2, а единственная отрицательная хлора -1. Поведение многих окислителей и восстановителей изучено, поэтому продукты можно прогнозировать. Но чаще их приходится устанавливать экспериментально.



Рис. 7.1. Банда окислителей ☺

### Важнейшие окислители:

KMnO <sub>4</sub>	Кислая среда	Mn <sup>2+</sup>	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	Нейтр. среда	MnO <sub>2</sub>	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$
	Щел. среда	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$

$K_2Cr_2O_7$	Кислая среда	$Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$
	Нейтр. среда	$Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 \downarrow + 5OH^-$
	Щел. среда	$[Cr(OH)_4]^-$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_4^- + 4OH^-$

$H_2O_2$	Кислая среда	$H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$
	Нейтр. и щел. среда	$OH^-$	$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$

### Важнейшие восстановители:

Металлы	Ионы $M^{n+}$	$M - ne^- = M^{n+}$
KI	$I_2, IO_3^-$	$I^- + 3H_2O - 6e^- = IO_3^- + 6H^+$
$Na_2SO_3$	Кислая среда	$SO_4^{2-}$ $H_2SO_3 + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+$
	Нейтр. среда	$SO_4^{2-}$ $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$
	Щел. среда	$SO_4^{2-}$ $SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$
$H_2O_2$	Кислая и нейтр. среда	$O_2$ $H_2O_2 - 2e^- = O_2 \uparrow + 2H^+$
	Щел. среда	$O_2$ $H_2O_2 + 2OH^- - 2e^- = O_2 \uparrow + 2H_2O$

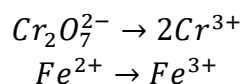
## 7.2. Методы уравнивания ОВР. Метод полуреакций

Подбор стехиометрических коэффициентов можно осуществить двумя методами – электронного баланса и **ионно-электронного баланса (метод полуреакций)**, второй более удобен и заключается в раздельном составлении уравнений окисления и восстановления с последующим объединением. **Уравнивание (балансировка) реакции позволяет соблюсти 3 главных закона сохранения:** массы, заряда и энергии.

### Алгоритм уравнивания реакции:



1. Составить полуреакции окисления и восстановления, уравнив число атомов элемента, меняющего степень окисления:

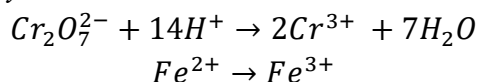


**Главное правило – записывать только те частицы, которые реально есть в растворе** (если вещество молекулярного строения, то молекулы, если ионного – ионы).

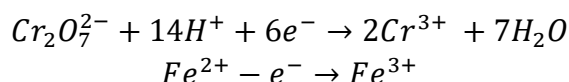
2. Уравнять остальные атомы (кислород, водород и т.д.). При этом надо помнить о правилах:

- Уравнивать водороды и кислороды можно лишь водой,  $H^+$ ,  $OH^-$ .
- В кислой среде ни в левой, ни в правой частях не должно быть ионов  $OH^-$ .

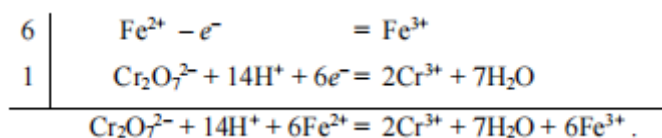
- В щелочной среде ни в левой, ни в правой частях не должно быть ионов  $H^+$ .
- В нейтральной среде в левой части не должно быть ни  $H^+$ , ни  $OH^-$ , но в правой части они могут быть.
- Если в одной части окажутся  $OH^-$  и  $H^+$ , их объединяют в воду.



3. Вычитанием или добавлением электронов в каждой полуреакции добиться того, чтобы суммарный заряд в левой и правой части каждой из полуреакций был равен (**закон сохранения заряда**):



4. Сложить 2 полуреакции, домножив их на такие числа, чтобы электроны сократились:

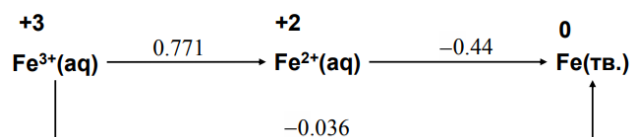


5. При необходимости составить молекулярное уравнение, добавив имеющиеся в растворе противоионы:  $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3$ . Шаг совершенно не обязателен.

### 7.3. Диаграммы Латимера

*Диаграммы Латимера* — система обобщения количественных Red/Ox данных для конкретного элемента. Слева направо записываются соединения элемента в порядке понижения степени окисления. Над стрелками указывают величины потенциалов. Для упрощения поиска в таблицах нужных значений потенциалов, были созданы диаграммы при разных pH. Диаграммы изображаются графически.

**Пример.** Диаграмма Латимера для железа при pH = 0:

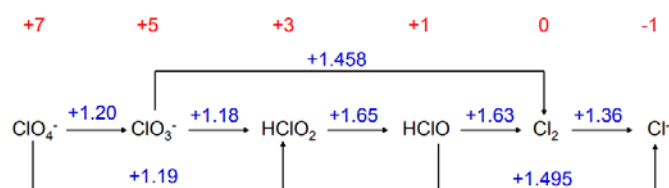


Из этой диаграммы можно вытащить следующие данные:

1.  $Fe^{3+}$  - окислитель, восстанавливается только до  $Fe^{2+}$ .
2.  $Fe^0$  – восстановитель, в отсутствие сильного окислителя окисляется только до  $Fe^{2+}$ .

3.  $Fe^{2+}$  (более стабильна эта степень окисления в соли Мора) окисляется под действием сильного окислителя.

Иногда диаграммы можно строить, зная не все окислительные потенциалы, рассмотрим на примере диаграммы хлора. Общее правило заключается в том, что при расчете  $E^0$  неизвестного процесса получается линейная комбинация  $E^0$  известных (причем они должны быть умножены на число переносимых электронов), а полученное число делится на число переносимых в неизвестном процессе электронов. **Примеры расчетов:**



$$E^0(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = [E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/2 = (1.63+1.36)/2 = 1.495 \text{ В}$$

$$E^0(\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_2) = [2E^0(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) + 2E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2)]/4 = 1.19 \text{ В}$$

$$E^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = [2E^0(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) + 2E^0(\text{HClO}_2/\text{HClO}) + E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2)]/5 = [2 \times (1.18) + 2 \times (1.65) + 1.63]/5 = 1.458 \text{ В}$$

**Строение диаграммы зависит от рН среды.** Так, диаграммы для марганца при рН 0 и рН 14 выглядят следующим образом:

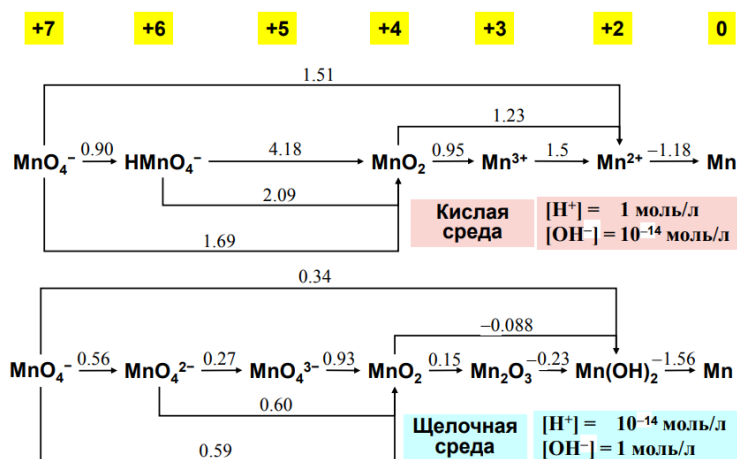


Рис. 7.2. Диаграммы Латимера Mn в кислой (сверху) и щелочной (снизу) среде

## 7.4. Диаграммы Фроста

**Диаграмма Фроста** – это то же самое (и их тоже строят для разных рН), но построенное в других координатах: по Ох откладывается С.О., а по Оу – **вольт-эквивалент** ( $NE^0$ , N

– степень окисления). Тогда тангенс угла наклона линии, соединяющей два вещества, равен соответствующему электродному потенциалу. **Пример диаграммы Фроста:**

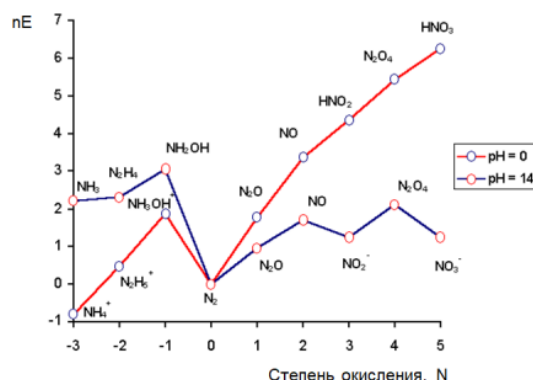


Рис. 7.3. Диаграмма Фроста для N в кислой и щелочной среде

**Какую же информацию можно получить из диаграмм Фроста, не проводя расчетов (на примере N – красным построена диаграмма для кислой среды, синим – для щелочной).**

1. **Наиболее устойчивая степень окисления элемента.** Ей отвечает минимум на кривой. Так, в щелочной среде наиболее устойчива степень окисления 0 (вещество N<sub>2</sub>), а в кислой – степень окисления -3 (вещество NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Еще один пример: ион FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в кислой среде – очень сильный окислитель и в связи с этим в кислой среде его невозможно стабилизировать, а вот в щелочной вполне возможно – так получают соли **фerrаты**.

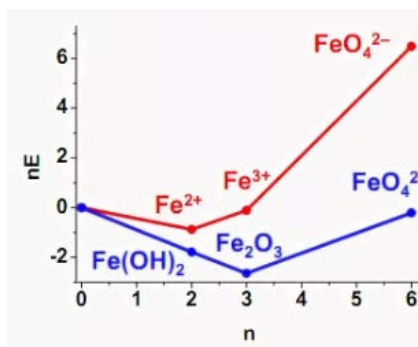


Рис. 7.4. Диаграмма Фроста для Fe

2. **Формы, неустойчивые по отношению к процессам диспропорционирования и сопропорционирования.**

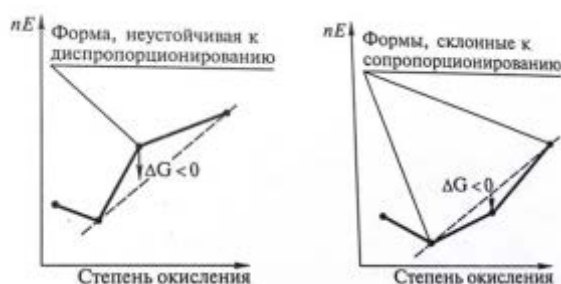


Рис. 7.5. Отображение неустойчивости к дис- и сопропорционированию

• Если на диаграмме точка, соответствующая данной степени окисления, находится выше отрезка, соединяющего точки по разные стороны от данной, то эта форма диспропорционирует с образованием форм на концах отрезка. Проще всего это показать на диаграмме для  $\text{H}_2\text{O}_2$  – соответствующая точка находится выше линии, соединяющей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ , поэтому реакция диспропорционирования термодинамически выгодна и протекает с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . По диаграмме азота видно, что в кислой среде диспропорционируют все степени окисления, кроме -3, 0 и +5:  $4\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

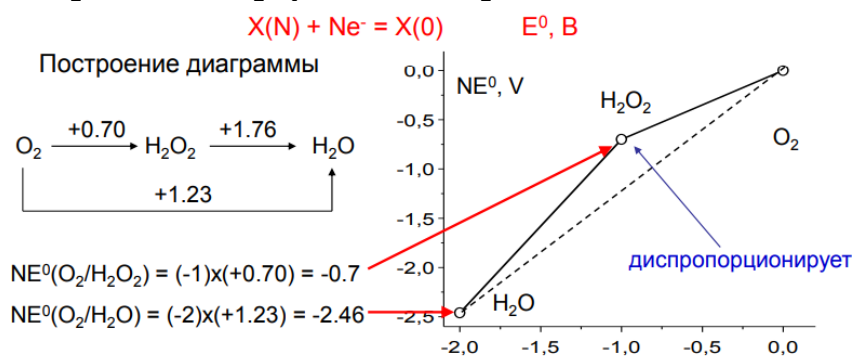


Рис. 7.6. Диаграмма Фроста для кислорода

• Если на диаграмме точка, соответствующая данной степени окисления, находится ниже отрезка, соединяющего точки по разные стороны от данной, то эти две формы сопропорционируют с образованием данной. Так, по диаграмме азота видно, что в щелочной среде  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  сопропорционируют:  $2\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ .

3. **Продукты реакции взаимодействия двух соединений элемента в разных степенях окисления.** Получается соединение, координата которого на диаграмме находится ниже линии, соединяющей координаты реагирующих веществ. Так, при взаимодействии  $\text{N}_2\text{O}$  с  $\text{NH}_3$  в щелочной среде образуется только азот:  $2\text{NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} \rightarrow 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

4. Диаграммы Фроста помогают **сравнивать Red/Ox способность** подобных соединений при анализе изменения свойств в группах ПСЭ, а также в зависимости от pH среды. Диаграммы Фроста – мощнейший инструмент для предсказания свойств веществ.

На диаграмме азота видно, что (чтобы стало видно, надо сравнивать углы наклона):

- В кислой среде окислительные свойства в положительных степенях окисления выражены сильнее, чем в щелочной.
- В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных степенях окисления выражены слабее, чем в щелочной.

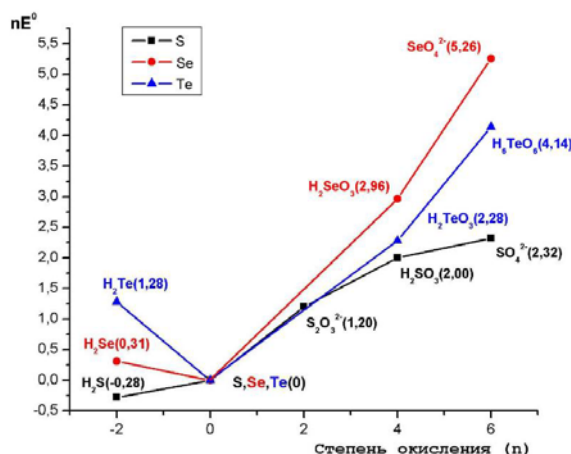


Рис. 7.7. Диаграмма Фроста для халькогенов при  $pH = 0$ .

Попробуем по диаграмме халькогенов определить окислительную способность кислот  $H_2O \cdot SO_2$  ( $H_2SO_3$ ),  $H_2SeO_3$  и  $H_2TeO_3$  в кислой среде. Т.к. мы хотим определить способность кислот окислять другие вещества, сама кислота в этих процессах будет восстанавливаться, причем скорее всего до простого вещества, значит будем сравнивать углы наклона между  $H_2XO_3$  и простым веществом X. Угол наклона для  $H_2SeO_4$  наиболее крутой, а для  $H_2SO_3$  – наиболее пологий, поэтому **окислительная способность кислот в ряду  $H_2SO_3$ - $H_2TeO_3$ - $H_2SeO_3$  увеличивается.**

Подобное сравнение позволяет определить возможные продукты взаимодействия двух различных веществ. Оба соединения ( $SO_2$  и  $H_2SeO_3$ ) могут быть как окислителями, так и восстановителями. Однако мы выяснили, что селенистая кислота – более сильный окислитель, а значит она будет восстанавливаться до селена, окисляя  $SO_2$  до серной кислоты:  $2SO_2 + H_2SeO_3 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4$ .

Еще один мощный инструмент – **диаграмма Пурбе**, отображающая устойчивые формы существования элементов в растворах при различных  $pH$  и  $E$ . Сопоставляя диаграммы Пурбе для элементов можно предсказать реакции между их соединениями. Таким образом, диаграмма Пурбе **в сжатой форме отображает всю химию элемента.**

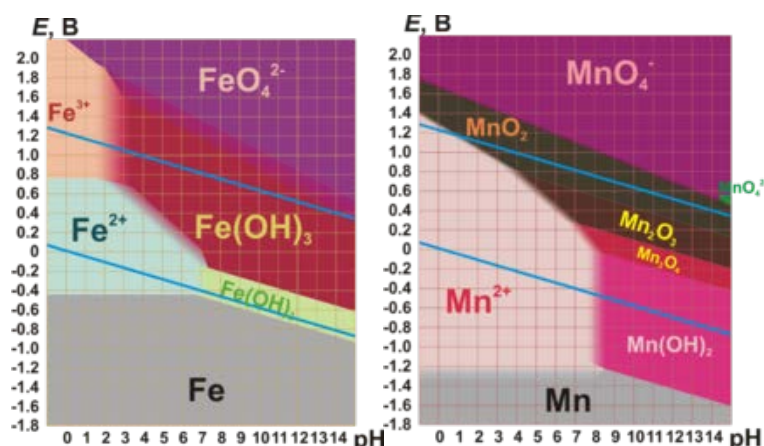


Рис. 7.8. Диаграммы Пурбе для железа и марганца

## 7.5. Химические источники тока

Гальванический элемент является простейшим **химическим источником тока** (пример: *элемент Даниэля*, имеющий пластины из цинка и меди, погруженные в растворы  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  соответственно). Как и при электролизе, электрод, где идет окисление – анод, на котором восстановление – катод, в элементе Даниэля анод – цинковый электрод, катод – медный. **Столб Вольта**, состоящий из пластинок цинка и меди – расширение элемента Даниэля, это стопка цинка и меди, проложенная мембранами из электролитов, по которым перемещаются ионы, нужно для увеличения тока (аналогично с серией яблок).

В современных элементах анод чаще всего цинковый, а катод – оксиды марганца, серебра, ртути и т.д., при этом электролит один, а не два.

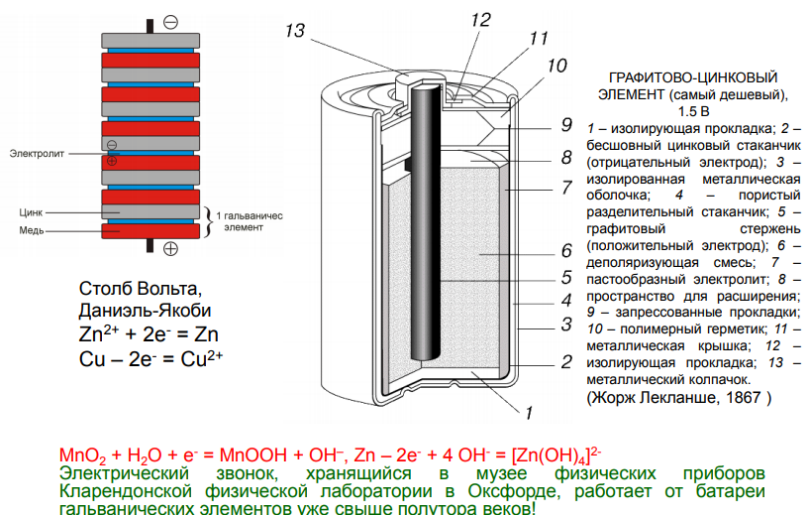


Рис. 7.9. Устройство столба Вольта и графитово-цинковой батарейки

Такой элемент работает, пока окислитель и восстановитель не израсходуются. Иногда можно их заряжать, сменяя «разрядку» электролизом, их называют **аккумуляторами**.  
 Примеры: свинцовый (кислотный,  $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ ), железоникелевый (щелочной,  $2Ni(OH)_3 + Fe \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$ ). В зависимости от конструкции, режима работы (длительные или короткие разряды), и чистоты применяемых материалов, срок службы составляет от 100 до 3500 циклов заряд-разряд.

Еще один вид химических источников тока – **топливный элемент**, он отличается тем, что восстановитель и окислитель непрерывно подают к аноду и катоду в процессе работы. Перспективна разработка **микробных топливных элементов**, бактерии в них перерабатывают продукты разрядки в начальные вещества, заряжая элемент.

**Митохондрии используют процесс окисления глюкозы как источник энергии.** В цепочках превращения участвуют цитохромы, содержащие железы с Red/Ox состояниями  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Данные наномашини перемещаются от внутренней мембраны к внешней и участвуют в процессах, сопряженных с градиентом протона. По сути, **митохондрия – топливный элемент**, т.к. топливо подается сюда непрерывно (глюкоза).

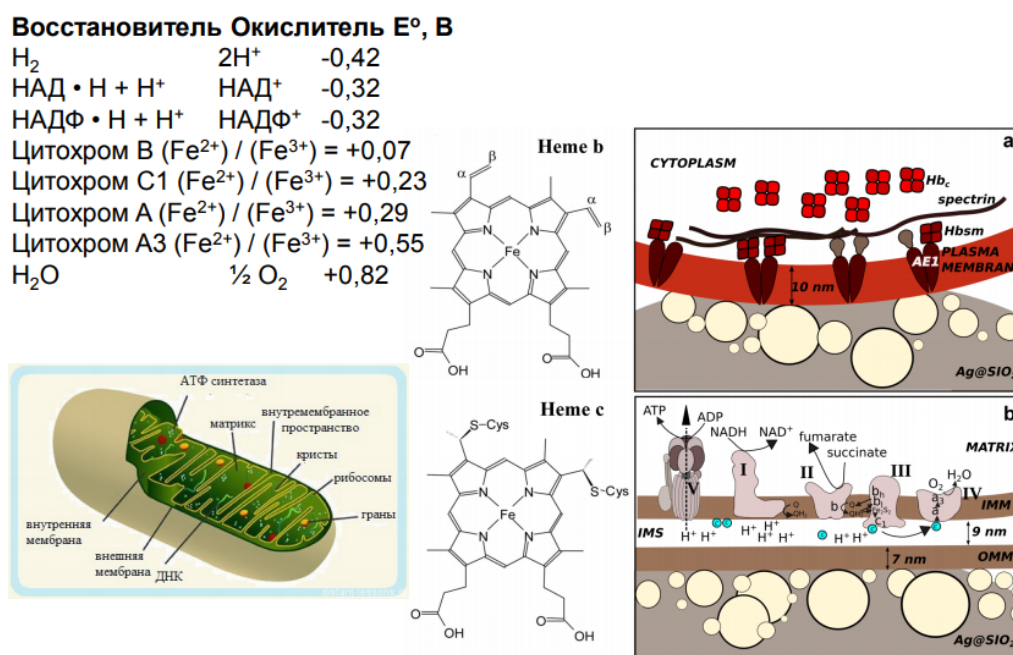


Рис. 7.10. Митохондрии – батарейки внутри нас

## Лекция 8. Строение атома. Периодический закон.

### 8.1. Историческая справка. Основные понятия и положения.

**Историческая справка:**

**Античные времена** – представление о том, что все состоит из неделимых частиц – атомов (Демокрит).

**1896 г.** – открытие радиоактивности урановой руды (Беккерель).

**1903 г.** – модель Томсона (атом как пудинг с изюмом – сгусток положительного заряда с вкраплением электронов).

**1911 г.** - планетарная модель атома Э. Резерфорда.

**1913 г.** - применение «старой квантовой теории» для описания строения и спектра атома водорода (Н. Бор) – планетарная модель атома сменилась квантовомеханической.

**1924-1928 гг.** - создание квантовой механики, которая позволяет рассчитать все наблюдаемые свойства атомов.

Первая визуализация атомов была проведена на электронном микроскопе, где они были визуализированы на острие тонкой иглы. Сканирующий зондовый микроскоп — простейший способ манипулирования атомами, но при этом не является эффективным и необходимым. На нем можно увидеть ряды атомов, мелкие объекты и реконструировать изображения исследуемых объектов.

Атомы есть!

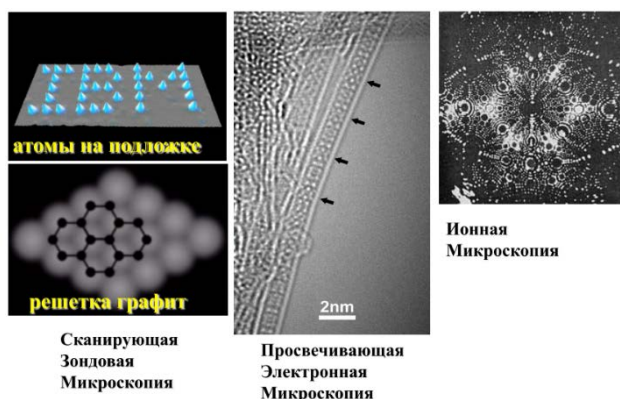


Рис. 8.1. Способы визуализации атомов

**Атом** — химически неделимая электронейтральная частица, которая состоит из электронов и атомного ядра, которое в свою очередь состоит из **нуклонов** — протонов и нейтронов. У ядра есть заряд, который равен порядковому номеру ( $Z$ ) в ПСЭ, он уравнивается зарядом электронов. **Формула ядра** выглядит как:  $A = Z + N$ , где  $A$  – **массовое число**,  $Z$  – **зарядовое число**,  $N$  – число нейтронов.

Частица	Символ	Масса		Заряд*
		кг	а. е. м.	
Электрон	$e^-$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	1/1837	-1
Протон	$p^+$	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	+1
Нейтрон	$n^0$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0

Рис. 8.2. Основные параметры электрона, протона и нейтрона и шутка на тему 😊

Между ядром и электронами действуют электростатические силы, протоны и нейтроны притягиваются при помощи **ядерных сил** (которые не действуют на межатомном уровне и потому не учитываются в химии).

**Изотопы** - это разные атомные структуры одного и того же элемента. Это означает, что изотопы имеют одинаковый атомный номер, но разные атомные массы. Обычно (за исключением водорода) изотопный состав мало влияет на химические свойства веществ, но велико влияние на свойства ядра в ядерных реакциях. В то же время, велика роль изотопов в радиохимии и ряде важных методов исследования вещества (**ЯМР**) и изотопного мечения, в том числе живых организмов (**радиоавтография**).

**Ядерные реакции** реализуются при гораздо более сильных энергиях, чем энергия химических реакций. Такие реакции не будут изучаться в нашем курсе. Примеры ядерных реакций:

Тип распада	Испускаемая частица	Процесс в ядре	Пример	Образующийся элемент
$\alpha$	$\alpha$ -частица — ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$	Потеря ядром $\alpha$ -частицы	${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	Заряд ядра меньше на 2, массовое число меньше на 4
$\beta^-$	Электрон ( $e^-$ )	${}_0^1n \rightarrow {}^1_1p + e^- + \bar{\nu}^0$	${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + e^-$	Заряд ядра больше на 1, массовое число то же
$\beta^+$	Позитрон ( $e^+$ )	${}_0^1n \rightarrow {}^1_1p + e^+ + \nu^0$	${}^{38}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar} + e^+$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
К-захват	Захват ядром электрона	${}_1^1p + e^- \rightarrow {}^1_0n$	${}^7_4\text{Ra} + e^- \rightarrow {}^7_3\text{Li}$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
$\gamma$	Электromагнитное излучение высокой энергии	Переход ядра на уровень с меньшей энергией	Обычно сопровождается другими видами распада	Не вызывает изменения в строении ядра

\*  $\bar{\nu}$ ,  $\nu$  — антинейтрино и нейтрино — элементарные частицы, не имеющие заряда и массы покоя и отличающиеся спином.

Таблица 8.1. Типы ядерного распада

Тяжелые радиоактивные элементы, распадаясь, превращаются в более легкие (от доли секунд до 10 миллионов лет). Пути перехода из одного элемента в другой путем радиоактивного распада графически отображаются как **радиоактивные ряды**.

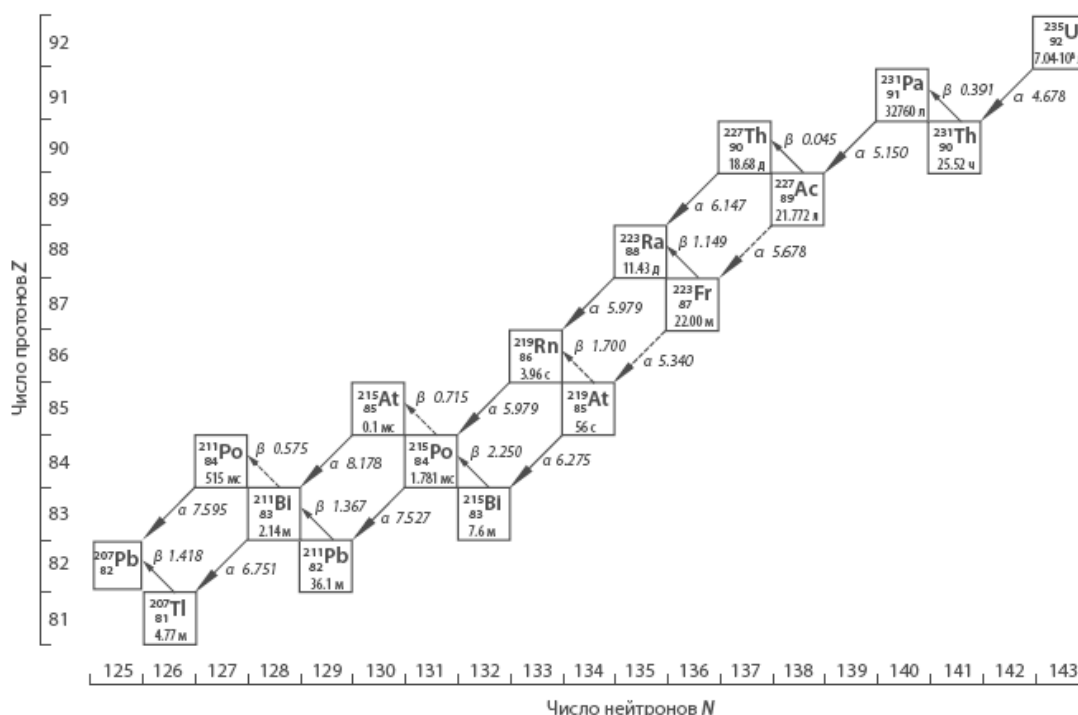


Рис. 8.3. Радиоактивный ряд урана.

**Изобары** - это химические элементы, имеющие одинаковую атомную массу за счет равных сумм  $P + N$  (пример: кобальт-64, никель-64, медь-64).

**Квантовая механика** – это система понятий, предназначенная для описания свойств микромира, базирующаяся на дискретности электронного строения атома. **Отличия квантовой механики от обычной:**

1. Тело, описываемое классической механикой, может плавно менять энергию. Электрон же может находиться в одном из **стационарных состояний**, каждое характеризуется своей энергией. Стационарное состояние с наименьшей возможной энергией – **основное**, остальные – **возбужденные**. При переходе из одного состояния в другое энергия меняется скачкообразно, т.е. порциями, **квантами**.

2. Микрочастицы обладают **дуализмом свойств**: свойства частицы (масса, заряд и импульс) сочетаются со свойствами волны (интерференция, дифракция). **Закон Луи де Бройля** связывает эти две ипостаси микрочастиц:  $\lambda = \frac{h}{mv}$ . На этом основано использование электрона как осветителя в **электронных микроскопах**.

3. В классической механике для частицы могут быть одновременно со сколь угодно высокой точностью определены любые характеристики: координата, скорость, энергия, импульс ( $p = mv$ ). В микромире же чем точнее заданы одни характеристики, тем с меньшей точностью можно определить другие. Это свойство выражают в виде **соотношений неопределенности**, важнейшее – соотношение неопределенностей координаты частицы и ее импульса:  $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$  (**принцип Гейзенберга**), где  $\Delta x$  - неопределенность, с которой задана координата частицы,  $\Delta p_x$  - неопределенность проекции импульса на ось. Это соотношение означает, что электрон не может иметь точно определенные координаты, т.к. тогда станет не определён импульс, и наоборот.

4. В классической механике все тела движутся по определенным траекториям и с определенными скоростями. В квантовой же электрон движется так, что он будто бы движется сразу по всем возможным путям - понятия траектории и скорости теряют смысл. Поэтому квантовая механика дает вероятностное описание поведения электрона, т.е. позволяет определить, где в е р о я т н о с т ь обнаружения электрона больше, а в какой – меньше. Эту вероятность рассчитывают, зная волновую функцию  $\psi(x, y, z)$ , которую находят, решив одно из волновых уравнений, простейшее – **уравнение Шрёдингера**, например для водорода оно имеет вид (**дано для понимания сложности**, оговорены приближения: ядро и электрон – материальные точки, они не взаимодействуют, кроме как электростатически):

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \left( \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi$$

Зная волновую функцию электрона, можно определить вероятность его нахождения в заданной области пространства объемом  $\Delta V$ :  $w(x, y, z) = \Delta V |\psi(x, y, z)|^2$ . Говорят, что  $|\psi(x, y, z)|^2$  определяет **электронную плотность**. Т.е., чем больше квадрат модуля волновой функции в точке, тем выше вероятность присутствия электрона в ней.

4 пункт может показаться нормальному человеку очень непонятным – «Как это электрон может одновременно находиться во всех местах пространства?». Для его объяснения Шрёдингер придумал забавную модель – «**кота Шрёдингера**», *подробно описанную во многих научно-популярных изданиях.*



Рис. 8.4. Кот Шредингера, который на 50% стал жертвой квантовой механики 😊

## 8.2. Атомные орбитали

Волновые функции  $\psi$  (решения уравнения Шрёдингера) называют **атомными орбиталями** (атом водорода - единственный атом, для которого  $\psi$  можно найти точно). Атомные орбитали характеризуют при помощи 4 **квантовых чисел** (все они целые):

	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., +∞	Энергия уровня, расстояние от ядра	$n = \infty$ - отсутствие взаимодействия с ядром
Орбитальное (l)	0, 1, ..., (n-1)	Орбитальный момент количества движения – форма орбитали	Обычно используются буквенные обозначения: 1 0 1 2 3 4 s p d f g
Магнитное (m)	-1, ..., 0, ..., 1	Ориентация момента количества движения – расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с разными m имеют разную энергию

Спиновое ( $m_s$ )

$$\pm \frac{1}{2}$$

Ориентация собственного  
 магнитного момента, не  
 зависит от свойств АО

Обозначение:  $\uparrow, \downarrow$

Таблица 8.2. Квантовые числа

- Главное**,  $n \in [1, +\infty)$ , входит в выражение для расчета энергии электрона одноэлектронного атома  $E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$  (в многоэлектронном она зависит также от  $l^2$ ), а поскольку только  $n$  - не константа, все АО одноэлектронного атома с одинаковыми  $n$  и различными другими числами имеют одинаковую энергию. Совокупность орбиталей с электронами с равным  $n$  – **энергетический уровень**.
- Орбитальное** (на каждом уровне  $l \in [0, n - 1]$ ). Совокупность АО с электронами с равными  $n$  и  $l$  и другим  $m$  называют **энергетическим подуровнем**. Электроны с разными  $l$  имеют обозначение (s, p, d, f, g).

Т.о., в первом энергетическом уровне может быть только s-орбиталь, во втором - s- и p-орбитали, на третьем – s-, p- и d-орбитали и т. д.

- Магнитное** ( $m \in [-l, +l]$ ). Оно характеризует орбитали с заданным  $l$ . При  $l = 0$  возможно единственное значение  $m = 0$ , потому s-орбиталь на каждом уровне только одна, при  $l = 1$  возможно 3 значения  $m$  (-1, 0, 1), значит p-орбиталей на каждом энергетическом уровне 3, аналогично d-орбиталей 5 и т.д. Обычно при описании каждой орбитали пишут символы координатных направлений.
- Электрон имеет свой спиновый магнитный момент, который описывают т.н. **спиновым квантовым числом**  $m_s$ , принимающим одно из значений (+0.5 и -0.5). Спин обозначают на диаграммах стрелками – если она вверх, спин равен +0.5, если вниз, то -0.5. Поэтому на каждой орбитали может быть по 2 электрона.

Таким образом, число АО на энергетическом уровне равно  $n^2$ .

Обозначения АО	$n$	$l$	$m_l$	Число АО	Число АО
1s	1	0	0	1	1
2s	2	0	0	1	4
2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>		1	от -1 до 1	3	
3s	3	0	0	1	9
3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub> , 3p <sub>z</sub>		1	от -1 до 1	3	
3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>xz</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>z<sup>2</sup></sub>		2	от -2 до 2	5	

Таблица 8.3. Значения квантовых чисел для различных атомных орбиталей (АО)

Орбитали представляют в графическом виде, причем изображают не  $\psi$ , а электронную плотность в виде **граничных поверхностей**, вероятность нахождения электрона в которых равна 90 или 95%. Граничные поверхности s-АО - сферы, p-АО - гантели (т.к. в начале координат ядро, 2 части гантели не соприкасаются), d-АО имеют сложную форму

(4 из них имеют форму цветочка,  $d_{x^2}$  же имеет форму гантели с кольцом). Знак волновой функции (+ или -) характеризует симметрию (важно для химической связи).

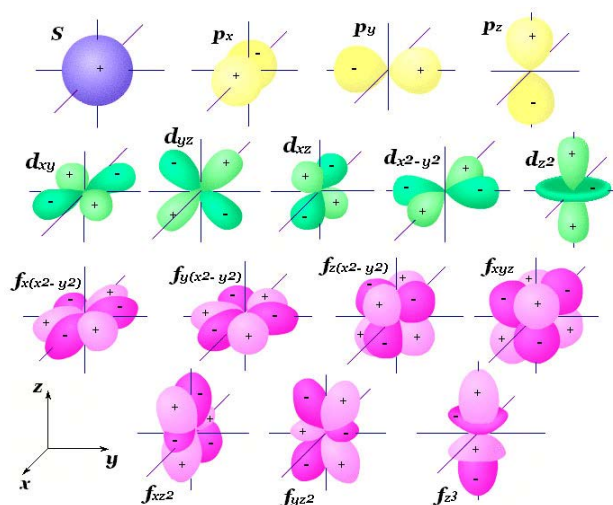


Рис. 8.5. Изображения граничных поверхностей s-, p-, d-, и f-орбиталей

В многоэлектронных атомах важно учитывать взаимодействие электронов, поэтому решение уравнения Шредингера невозможно. В отличие от атома водорода, энергия орбитали многоэлектронного атома зависит не только от главного числа, но и от орбитального, поэтому в таком атоме на каждом уровне, начиная со второго, можно выделить подуровни, их энергия возрастает по схеме  $E_s < E_p < E_d < E_f$ . Распределение электронов по орбиталям (**электронные конфигурации**) записывают в виде формул (например, для Cr:  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^5 4s^1$ ) или диаграмм, где вдоль оу (энергия) горизонтальными линиями показываются имеющиеся орбитали. За ноль принимают энергию свободного электрона. Чем более отрицательно значение энергии электрона, тем он ближе к ядру, занятые уровни с наибольшей энергией называют **внешними**.

При составлении конфигураций 3 и последующих периодов вместо полностью занятых электронами внутренних подуровней часто приводят заключенный в квадратные скобки символ благородного газа с таким же числом занятых подуровней. Так, для атома натрия ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ) справедлива запись  $[Ne]3s^1$ .

#### Закономерности заполнения электронами оболочек атома:

1. **Принцип наименьшей энергии Клечковского:** «Электроны стремятся занять подуровни с наименьшей энергией (сначала 1s, потом 2s, 2p и т.д.)».
2. Электроны не могут занять 1s-подуровень целиком, это запрещает **принцип запрета Паули:** «В атоме не может быть более 2 электронов, состояние которых описывается одной и той же волновой функцией  $\psi$ , то есть с тремя одинаковыми

квантовыми числами  $n, l, m$ . При этом 2 электрона, занимающие орбиталь, должны отличаться направлением спинов».

3. Если несколько орбиталей имеют одинаковую энергию, то порядок их заполнения определяется **правилом Хунда**: «Электроны располагаются на них так, чтобы суммарный спин был максимален. Сначала на каждую орбиталь поступает по одному электрону и после этого образуются пары».
4. При увеличении заряда ядра орбитали «сжимаются». Так, у гелия энергия  $1s$  орбитали равна  $-25$  эВ, водорода  $-13,6$  эВ, по этой причине у гелия электроны притягиваются сильнее, и диаметр  $1s$ -орбитали гелия равен  $60$  пм (у водорода он  $140$  пм). Энергия любой орбитали более отрицательна при большем  $Z$ , что отражают на диаграммах.

На 3 энергетическом уровне есть  $d$ -подуровень, но он заполняется только после  $4s$ -подуровня у атомов 4 периода (хоть и  $E_{3d} < E_{4s}$ ), причина такого невыгодного, на первый взгляд, поведения – межэлектронное отталкивание: электроны на одном уровне отталкиваются сильнее, чем на разных, поэтому полная энергия атома оказывается меньше при заполнении  $4s$ -, а не  $3d$ -подуровня. При этом иногда один из внешних  $4s$ -электронов «проваливается» на  $3d$ -орбиталь (если  $3d$ -орбиталь имеет конфигурацию  $3d^5$  или  $3d^{10}$ , например, у хрома:  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ). Тем не менее, при образовании ионов электроны сначала уходят с  $4s$ , а уже потом с  $3d$ . На 4 уровне у атомов 5 периода остаются свободными  $f$ -орбитали, которые заполняются на 6 периоде после  $6s$ - и  $5d^1$  у лантана, после чего заполняются следующие  $d$ - и  $p$ - подуровни. В 7 периоде процесс аналогичен ( $f$ -элементы - актиноиды), но в этом периоде обычный порядок заполнения нарушается еще чаще, случаются провалы и прочие нарушения, которые нельзя предсказать – химия актиноидов такова, что можно просто застрелиться.

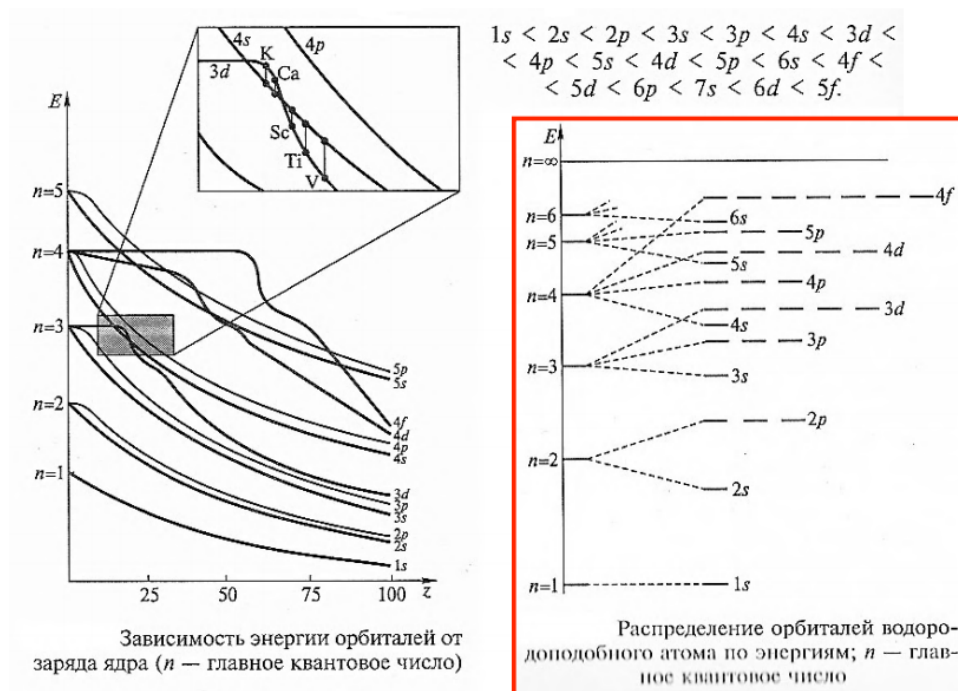


Рис. 8.6. Зависимость орбитальной энергии от заряда ядра

Поскольку электрон — это волна, **он может проникать к ядру** (у орбиталей есть максимумы электронной плотности не только вдали от ядра, но и в непосредственной его близости), что обеспечивается электростатическим взаимодействием. Обычно это более характерно для орбиталей с малым главным квантовым числом  $n$ . На графике для первых трех  $s$ - и  $p$ -орбиталей эти максимумы электронной плотности представлены:

Для сложных систем необходимо ввести понятие **экранирования** — условное состояние, когда электроны делятся на электроны внешней и внутренней оболочки. Влияние внутренних электронов может быть суммарно описано как некая константа, которая влияет на проникновение (некую степень взаимодействия, компактности) внешних электронов. Данное изменение внутренних электронов удобнее всего рассматривать как **эффективный заряд ядра**. Константа экранирования немного снижает общий заряд ядра по формуле  $Z_{\text{эфф}} = Z_{\text{ист}} - S$ .

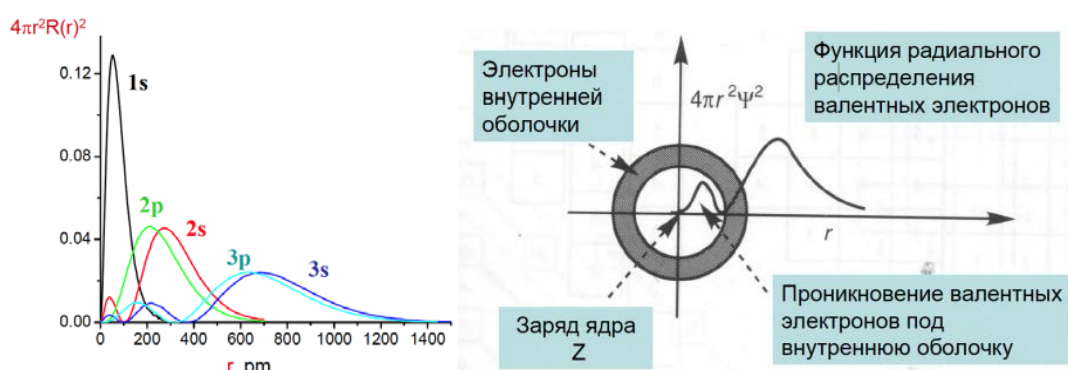


Рис. 8.7. График распределения АО по расстоянию от ядра и эффект экранирования

### 8.3. Важнейшие свойства атомов

1. **Радиус атома.** Т.к. электрон может быть найден сколь угодно далеко от атома, понятие размера атома не определено, вместо этого используют эмпирические значения. Так, **ковалентный радиус атома** – половина длины одинарной ковалентной неполярной связи. При движении слева направо радиусы уменьшаются (т.к. заряд возрастает, а число уровней неизменно, притяжение усиливается, а уровни становятся меньше), при движении сверху вниз закономерности сложнее: в группах s- и p-элементов радиусы растут, в группе d-элементов от 4 к 5 периоду радиус растет, а от 5 к 6 иногда даже идет уменьшение (**лантаноидное сжатие**) - между d-элементами 5 и 6 периодов - лантаноиды, в них число уровней не меняется, а заряд растет на 14, и рост радиуса за счет нового уровня компенсируется сжатием за счет заряда. В младших группах есть аналог – **d-сжатие**. **Соответствующий график приведен в 27 лекции!**
2. **Потенциал ионизации ( $I_1$ )** - энергия, которую надо затратить для отрыва электрона от атома. Если удаляют самый слабо удерживаемый электрон, это первая энергия ионизации ( $I_1$ ), на отрыв следующих требуется все большая энергия. При ионизации d-элементов первыми удаляются s-электроны внешнего уровня и лишь затем d-электроны предвнешнего.  $I_1$  при движении сверху вниз за редким исключением убывает, а у d-элементов – возрастает, хотя и немонотонно. Это обусловлено возрастанием заряда ядра и увеличением номера внешнего уровня. При движении *слева направо есть тенденция к увеличению*, но она крайне немонотонная, это связано с последовательным заполнением s-, p-, d- и f-подуровней и межэлектронным отталкиванием. **Соответствующий график приведен в 27 лекции!**
3. **Сродство к электрону ( $A$ )** – энергия, которая поглощается или выделяется при присоединении электрона. Если она выделяется, сродство положительно, если поглощается - отрицательно. Закономерности изменения сродства к электрону во 2 и 3 периодах, как и энергии ионизации, объяснены характером заполнения орбиталей. Так, при заселении электронами незанятых подуровней сродство отрицательно. Максимально оно у галогенов. **Соответствующий график приведен в 27 лекции!**

4. **Электроотрицательность** – способность сохранять свои электроны и присоединять чужие:  $\chi = \frac{I_1 + A}{2}$  (определение по Малликену) или  $\chi = \frac{I + A}{(I + A)(Li)}$  (определение по Полингу), где  $I_1$  – энергия ионизации,  $A$  — сродство к электрону. ЭО нарастает снизу-вверх и слева-направо. Соответствующий график приведен в 27 лекции!

## 8.4. Периодическая система элементов (ПСЭ)

Открытие химических элементов длится всю историю человечества. В настоящее время, новые элементы не создаются, а синтезируются — при помощи химических реакций пытаются создать сверхтяжелые элементы. Алхимики в средние века знали только 4 «элемента» (вода, воздух, огонь, земля), также упоминались такие вещества (еще не знали, что это элементы), как Pb, Cu, S, Fe (красный цвет на рис. 8.8). В ходе эпохи просвещения (1500-1800 гг) открыт 21 элемент, среди которых водород, кислород, фосфор, хлор и многие металлы (серый цвет). В 19 веке произошел настоящий бум открытия элементов из-за открытия спектроскопии и научной революции (желтый и коричневый цвета). Именно тогда элементы впервые начали пытаться систематизировать. Толчок к систематизации дал **первый химический конгресс** 1860 года, где были выплеснуты все имевшиеся на тот момент знания по химии элементов.



Рис. 8.8. Хронология открытия элементов

### Исторические подходы к систематизации элементов:

1. **Триады Дёберейнера** (1829 г.) – объединяют похожие элементы (S-Se-Te, Ca-Sr-Ba, Br-Cl-I, B-C-Si, Fe-Co-Ni (*триада железа*, это понятие используют и по сей день));
2. **Спираль де Шанкуртуа** (1862 г.) — первая попытка представления систематизации элементов. Представляет собой расположение в порядке возрастания атомных весов (масс): похожие элементы попадают в вертикальные столбцы.

3. **Закон октав Ньюлендса** — расположение в порядке возрастания атомных весов (масс): каждый восьмой элемент обладает похожими свойствами (настаивал на том, что длиннее «период» не должен быть).
4. **Классификация элементов по Одингу** (1864 г.) — расположение в порядке возрастания атомных масс и валентности.
5. **Периодическая таблица по Лотару-Мейеру** — расположение в порядке возрастания атомных объемов (удельное физическое свойство). Период может изменяться (при этом триады Дёберейнера и октавы Ньюлендса имеют место быть).
6. **Периодическая таблица Д.И. Менделеева** — расположение в порядке возрастания атомных весов. Менделеев назвал систему естественной, предсказав существование новых элементов и даже посчитал их атомную массу через среднее арифметическое.
7. **Закон Мозли** – устанавливал закономерность между длиной волны характеристического рентгеновского излучения от порядкового номера элемента. Дело в том, что рентгеновское излучение выбивает электроны с внутренних уровней элементов. Когда происходит релаксация, электроны с внешних уровней переходят на внутренний и излучают кванты света с энергией, равной разнице энергий между высшим и низшим состояниями. Каждый элемент имеет уникальный набор энергетических уровней — для каждого элемента характерна своя длина волны такого излучения, как оказалось, закономерно изменяющаяся при движении по периоду. *Данные измерения позволили перейти от атомной массы к порядковому номеру ядра и доказали неопровержимость периодического закона.*
8. **Квантовая теория Н.Бора** (1921 г.) – показала схему формирования электронных конфигураций элементов по мере роста заряда ядра, это последний шаг.

#### Формулировки периодического закона:

1. Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов.
2. **Естественный ряд элементов образует систему с периодическим изменением электронной конфигурации и свойств элементов, а также образуемых ими веществ.**

*Длиннопериодическая ПСЭ* (рекомендованная IUPAC) содержит 18 колонок и заполняется в соответствии с орбиталями. Поэтому, есть s-блок (слева), p-блок (слева), d-блок (середина), f-блок (примечания). Элементы делят на s-, p-, d- и f-элементы.

1. **Водород** — особый элемент, который имеет один электрон, он может его отдавать (становясь  $H^+$ ) или принимать еще один, становясь псевдогалогеном ( $H^-$ ). Иногда, его помещают в 17 группу, хотя правильнее ставить в первую группу.

2. **Элементы-неметаллы (p-блок)** в группах с 13 по 18 (кроме гелия) имеют валентные s- и p-электроны. Число валентных электронов  $n = N - 10$ , где  $N$  – номер группы. Основные положительные С.О.:  $+n$ ,  $+(n-2)$ , основная отрицательная:  $-(8-n)$ .
3. **Элементы-металлы:**
- ЩМ и ЩЗМ, а также Be и Mg (**s-блок**). У них валентны s-электроны, они проявляют исключительно степени окисления 0, а также +1 (ЩМ) или +2 (ЩЗМ). Эти металлы очень активны и это сильнейшие восстановители среди простых веществ.
  - **p-Металлы**. Их электронные конфигурации аналогичны p-неметаллам, устойчивы положительные степени окисления  $+n$  и  $+(n-2)$ , вниз по группе увеличивается стабильность степени окисления  $+(n-2)$ . Химическая активность p-металлов меньше, чем у s-металлов.
  - **d-Металлы**. Это основная часть всех элементов ПСЭ, это металлы, у которых валентные электроны на  $(n-1)d$ - и ns-орбиталях. Мы будем рассматривать их очень подробно, их основная особенность – широкий диапазон положительных степеней окисления.
  - **f-Металлы**. У них валентны  $(n-2)f$ -,  $(n-1)d$ - и ns-орбитали. Химически они очень разнообразны (особенно актиноиды), много радиоактивных элементов (все актиноиды и Pm). Тем не менее, для лантанидов характерны степени окисления +3, исключения –  $Ce^{+4}$  и  $Eu^{+2}$ . А вот химия актиноидов – *застрелиться можно* (степени окисления от +2 до +7). Для всех f-металлов характерны высокие координационные числа.

## Лекция 9. Химическая связь.

### 9.1. Основные понятия и положения

**Химическая связь** – совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов, или ионов. Она обусловлена взаимным притяжением разноименно заряженных ядра одного атома и электронов другого из-за перераспределения электронной плотности (суммарная энергия связанных атомов понижается по сравнению с энергией атомов по отдельности). При этом если атомы продолжают сближение, энергия нарастет из-за отталкивания. Т.о., химическая связь зависит от динамики притяжения разноименных зарядов и отталкивания одноименных зарядов.

Из 120 элементов, химические связи не образуют лишь только несколько инертных газов. То, образуется ли химическая связь, прогнозируется с помощью методов математического расчета и *молекулярной динамики*.

Соединения «без» химической связи — **катенаны** (2 сцепленных кольца) и **ротаксаны** (стержень с надетым на него кольцом). Очевидно, что раз при сближении частиц образуется стабильная система, какие-то связи тут есть (может, Ван-дер-Ваальсовы?). Ротаксаны имеют интерес как объекты для хранения информации. Некоторые формы ДНК в природе (например, в кинетопласте трипаносомы и подобных организмов) представлены катенанами.

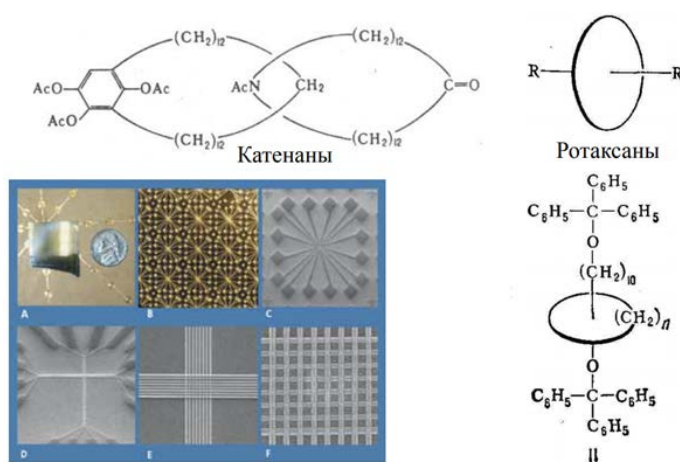


Рис. 9.1. Катенаны и ротаксаны

**Типы связи:**

- **Ковалентная.** Возникает за счет обобществления валентных электронов разных атомов, если они в равной мере принадлежат атомам - *неполярная*, если смещение к более электроотрицательному – *полярная*.

- **Ионная.** ЭО отличается сильнее, чем на 1,7, валентные электроны практически полностью переходят от одного атома к другому, из-за чего образуются ионы.

- **Металлическая.** Валентные электроны принадлежат не конкретному атому, а всему кристаллу, из-за чего металл проводит ток.

**Энергия связи (D)** - энергия, выделяющаяся при образовании молекулы из атомов и поглощающаяся при разделении молекулы на атомы. Ее выражают в кДж/моль. Из энергий связи можно рассчитать энтальпию реакции:  $\Delta_r H = \sum_i j_i D_i - \sum_k j_k D_k$  ( $D$  разрывающихся минус  $D$  образуемых).

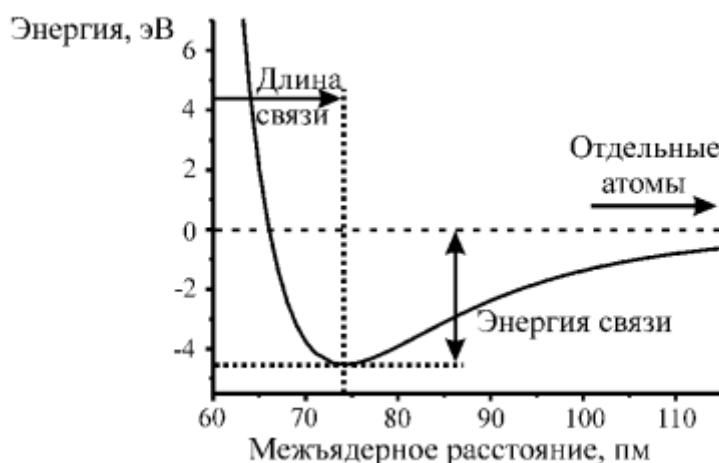


Рис. 9.2. Энергетический профиль образования химической связи

**Длина связи** – расстояние между ядрами соединившихся атомов, соответствующее минимальной энергии.

**Дипольный момент ( $\mu$ )** – мера полярности молекулы в **дебаях (Д)**. Дипольный момент системы из одинаковых по модулю положительного и отрицательного зарядов ( $\pm q$ ) на расстоянии  $r$ :  $\mu = q_{\text{эфф}} r$ . Дипольный момент с величиной  $q$  равной заряду протона, а расстояние между зарядами – 100 пм, составляет 4,8 Д. Обычно он тем больше, чем больше разность ЭО, но не всегда. Молекулы простых веществ имеют нулевой дипольный момент.

**Эффективные заряды атомов** вычисляют по приведенной выше формуле, используя экспериментально найденные значения дипольного момента и длины связи. Слово

«эффективные» означает «показывающие такой же эффект, как истинные», дело в приближениях, тем не менее это все же подходит для того, чтобы понять, насколько связь близка к ионной, т.е. насколько смещена электронная плотность.

### Силы объединяющие атомы в молекулы:

1. **Электростатические взаимодействия** (взаимодействия зарядов, ионная связь);
2. **Ковалентные взаимодействия** (перераспределение электронной плотности, перекрывание орбиталей);
3. **Дипольное взаимодействие** (произошло смещение электронной плотности с образованием диполя, Ван-дер-Ваальсовы силы).

В любом случае при образовании связи происходит перераспределение электронной плотности, которое описывается **уравнением Шредингера**:  $H = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right)$ , где  $H$  – *оператор Гамильтона*. Точное решение уравнения существует только для  $H_2^+$ , для более сложных систем существует система приближений.

При образовании связи появляется область перекрывания атомных орбиталей, где участвуют s- и p- внешнего уровня, а у переходных металлов - еще и d- предвнешнего. Если перекрывание происходит на линии связи, это –  **$\sigma$ -связь**, если возникает 2 области перекрывания по разные стороны от нее —  **$\pi$ -связь** (ее не могут образовывать s-АО), а если 4 области (так могут стыковаться только две d-орбитали) – это  **$\delta$ -связь**. К образованию связи приводит не всякое перекрывание, а лишь такое, где знаки волновых функций совпадают, в противном случае перекрывание неэффективно.

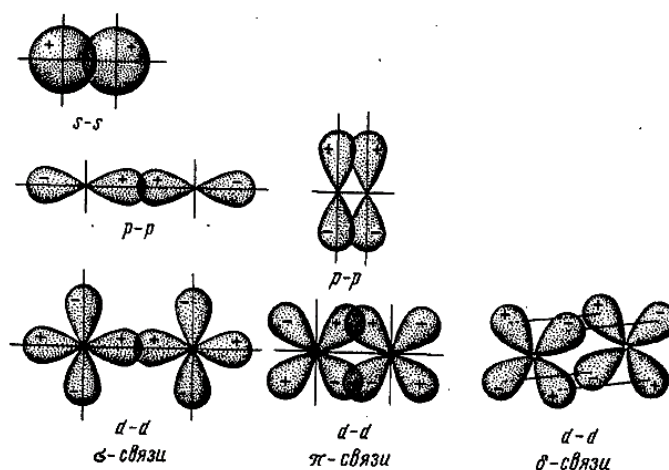


Рис. 9.3. Эффективные перекрывания АО, приводящие к образованию связи

## 9.2. Методы описания химических связей

Методы описания ковалентной связи базируются на том, что волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов.

1. **Метод электронных пар** (Льюис, Полинг, Нобелевская премия 1954 г.). Ковалентная связь возникает, когда в результате перекрывания АО образуются общие электронные пары по одному из двух механизмов – **обменному** (перекрывается 2 орбитали, на каждой по одному электрону из двух) или **донорно-акцепторному** (перекрывается 2 орбитали, на одной оба электрона (*донор*), на второй – ни одного (*акцептор*)) – в этом состоит **концепция Льюиса**. В формулах связи по обменному механизму обозначают чертой, а по донорно-акцепторному - стрелкой от донора к акцептору.

Отличительной и одновременно плохой чертой правила Льюиса, является необходимости выполнения **правила октета**: каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению 8-электронной валентной конфигурации. *А в металлах правило будет нарушаться*. Кроме того, часть электронов может переноситься на другие подуровни, что ведет к увеличению числа неспаренных электронов и числа связей, которые могут возникать по обменному механизму (*нарушение правила октета*, такие состояния называют **гипервалентными**). А еще неспаренные электроны могут спариваться (**возбужденное состояние**), освобождая валентную АО для донорно-акцепторной связи. *Короче говоря, все, что может нарушаться – нарушается*.

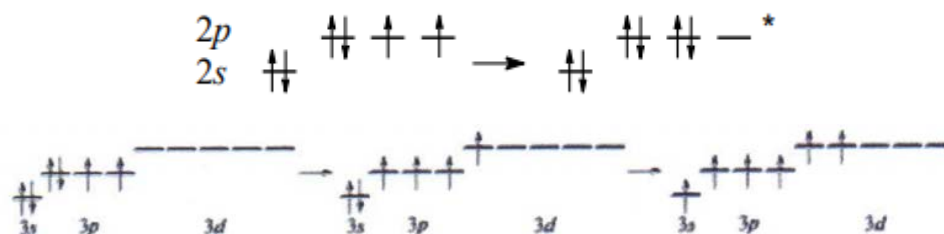


Рис. 9.4. Исключения из правила октета – образование возбужденного (сверху) и гипервалентного (снизу) состояний атома элемента

### Дополнительный материал из курса биофака: Представления о гибридизации АО:

МВС основан на допущении, что в образовании связи участвуют 2 орбитали, по одной от атома. Но в многоатомных молекулах часто трудно указать, какая именно АО участвует в образовании связи. Пример –  $\text{BeH}_2$  у него 2s- и 2p<sub>x</sub>-АО перекрываются с 1s-АО водорода. Еще сложнее объяснить образование молекулы метана с тетраэдрическим строением, поскольку s- имеет шаровую симметрию, а p-орбитали перпендикулярны. На помощь приходят представления о гибридизации орбиталей.

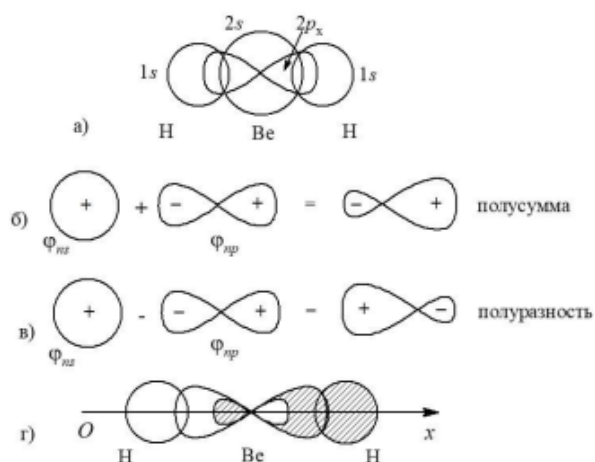


Рис. 9.5. *sp*-гибридизация в молекуле  $\text{BeH}_2$

**Гибридизация** (Лайнус Полинг, 1931 г.) — формальный процесс смешения разных (s, p, d, f) орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением одинаковых орбиталей, эквивалентных по правилам. **Типы гибридизации:**

Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей	Геометрия	Структура	Примеры
$sp$	2	Линейная	$\text{X}-\text{A}-\text{X}$	$\text{BeF}_2, \text{CO}_2, \text{NO}_2^+$
$sp^2$	3	Треугольная	$\text{X}-\text{A}-\text{X}$ $\text{X}$	$\text{BF}_3, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$
$sp^3, d^3s$	4	Тетраэдрическая	$\text{X}$ $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ $\text{X}$	$\text{CH}_4, \text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NH}_4^+$
$dsp^2$	4	Плоскоквадратная	$\text{X}$ $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ $\text{X}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}, [\text{PdCl}_4]^{2-}$
$sp^3d$	5	тригонально-бипирамидальная	$\text{X}$ $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ $\text{X}$	$\text{PCl}_5, \text{AsF}_5$
$sp^3d^2, d^2sp^3$	6	Октаэдрическая	$\text{X}$ $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ $\text{X}$	$\text{SF}_6, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{CoF}_6^{3-}$

Рис. 9.6. Основные типы гибридизации

- **sp-гибридизация.** Происходит при смешивании одной s- и одной p-орбиталей. Образуются 2 равноценные sp-орбитали, расположенные линейно под  $180^\circ$  и направленные в разные стороны от центрального атома ( $\text{BeH}_2$ ). Две оставшиеся негибридные p-орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях (ацетилен).

- **sp<sup>2</sup>-гибридизация.** Происходит при смешивании одной s- и двух p-орбиталей. Образуются 3 гибридные орбитали расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под  $120^\circ$ . Негибридная p-орбиталь перпендикулярна плоскости (этен). Структуру треугольника (sp<sup>2</sup>-гибридизация) имеют связи в очень интересных наноматериалах на основе углерода – графен и нанотрубки: первые получают при помощи скотча, отделяя слой от графита, а вторые - на железном катализаторе. Много треугольников в сумме дают гексагональную укладку:

- **sp<sup>3</sup>-гибридизация.** Происходит при смешивании одной s- и трех p-орбиталей, образуя четыре равноценные sp<sup>3</sup>-орбитали. Оси орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, угол между осями равен  $109^\circ 28'$ .

Есть молекулы, где пара электронов образует не одну связь. Про такие пары говорят, что они **делокализованы** по нескольким связям. Так, по структуре карбонат-иона можно предположить, что он несет 2 одинарные и 1 двойную связь. Но показано, что отрицательный заряд равномерно распределен по атомам кислорода, поэтому его изображают с помощью 3 резонансных формул, при усреднении которых получают реальную. Так можно описать строение  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и др.

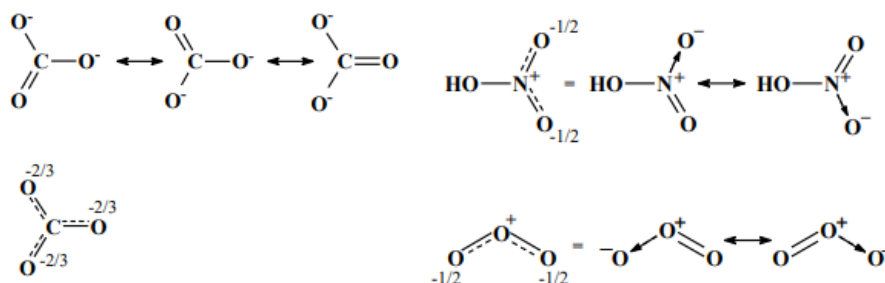


Рис. 9.8. Частицы с делокализованными электронами.

Представления о делокализации применимы для описания строения частиц, где 3 и более атома соединены за счет образования лишь одной общей пары, как в линейных анионах  $[\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]^-$ , которые возникают при растворении HF в воде, а также в диборане. Подобные связи называются **многоцентровыми**.

#### Плюсы МВС:

1. Объясняет поляризуемость связи;
2. Позволяет предсказать геометрию молекул (метод Гиллеспи);
3. **Выводит ионный и металлический виды связей из ковалентной полярной:** в ковалентной полярной связи происходит перераспределение электронной плотности,

которое зависит от разности электроотрицательности. Если перераспределение велико, частицы уже мало что скрепляет, и они способны диссоциировать на ионы (ионная связь). В некотором предельном случае образуется некий «газ» из электронов, как в металлическом типе связи.

### Недостатки МВС:

1. Неприменим к молекулам с делокализованными электронами;
  2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул ( $O_2$  в жидком состоянии притягивается к магниту);
  3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства;
  4. Нельзя интерпретировать гипервалентные состояния.
2. **Метод молекулярных орбиталей** (Роберт Малликен, Нобелевская премия 1966 г.) в отличие от атомных, учитывает взаимодействие электронов разных атомов в молекуле или ионе, рассматривая молекулу или ион как единое целое, объединяя волновые функции каждого отдельного атома в единые **молекулярные орбитали** (аналогично они могут быть найдены из уравнения Шредингера, а электронная плотность – квадрат модуля МО). Но т.к. уравнение Шредингера решить невозможно, для их нахождения используют иной способ представления – **молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей** (МО-ЛКАО): МО задают выражением  $\psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j$ , где  $\phi_j$  – исходная АО,  $c_{ij}$  – коэффициенты, учитывающие вклад каждой АО в молекулярную, при этом используются **линейные комбинации** (суммы и разности). Каждая МО обладает своей энергией и электроны распределяются по МО, как и в атоме, по принципам наименьшей энергии, Паули и Хунда. **Число образующихся МО равно числу АО, участвующих в образовании связи.** Примеры применения ММО помогут лучше понять принцип:

### Пример 1 – образование $H_2$ .

Итак, у нас есть 2 водорода, каждый имеет по одной 1s-АО, значит должно образоваться 2 МО, являющиеся линейными комбинациями — суммой и разностью АО:  $\psi_1 = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$ ,  $\psi_2 = c_1^* \phi_a - c_2^* \phi_b$ :

- Если электрон описывается функцией суммы, вероятность нахождения в межъядерном пространстве выше, чем в других направлениях, т.к. оба ядра притягивают электрон, и тогда энергия электрона ниже, чем в отдельном атоме, т.е. энергия МО оказывается меньше энергий исходных АО. Такую орбиталь называют **связывающей**.

- Если электрон описывается функцией разности, вероятность найти его в межъядерном пространстве мала, а посередине линии связи она вовсе равна 0, поэтому энергия МО оказывается больше энергий АО. Такую орбиталь называют **разрыхляющей**.

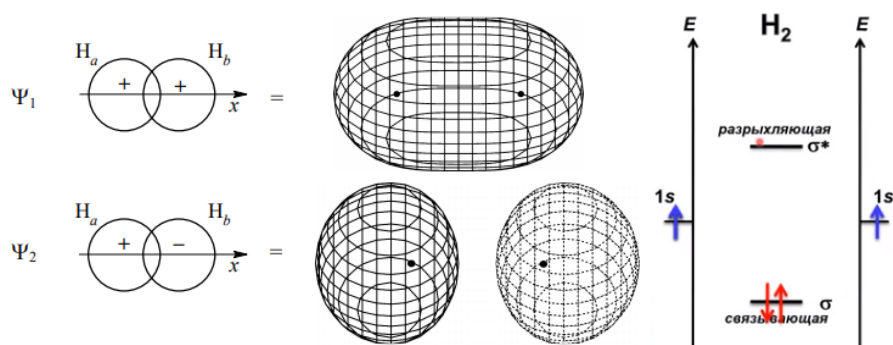


Рис. 9.9. Описание строения  $H_2$  методом МО

Т.о., при перекрывании двух молекулярных орбиталей образуются 2 МО – связывающая и разрыхляющая – первая имеет более низкую энергию, чем исходные АО, вторая – более высокую.

Связь образуется только если выигрыш энергии связывающей орбитали выше проигрыша разрыхляющей, т.е. число электронов на связывающих МО больше числа на разрыхляющих, кратность определяется уравнением  $n = 0.5(N_{св} - N_{разр})$ .

Энергии связывающих МО ниже энергий АО, энергии разрыхляющих — настолько же выше (для гомоатомных молекул, для гетероатомных см. ниже).

По правилу наименьшей энергии первыми электронами заполняются связывающие орбитали, а уже затем – разрыхляющие.

У водорода кратность связи 1, энергия связи 432 кДж/моль. Заметим, что чем больше разность между числом электронов на связывающей и разрыхляющей орбиталях, тем выше  $E_{связи}$ .

### Пример 2 – образование $H_2^+$ и $H_2^-$ .

У иона  $H_2^+$  тоже 2 МО (т.к. АО тоже 2), при этом суммарно 1 электрон, он перейдет на связывающую орбиталь, кратность связи 0.5, энергия связи - 256 кДж/моль. Электрон можно отнять от любого атома водорода, т.к. они эквивалентны.

У иона  $H_2^-$  же 2 орбитали и 3 электрона, 1 перейдет на разрыхляющую орбиталь, кратность связи 0.5, энергия связи – 17 кДж/моль. Прибавить электрон можно тоже к любому водороду в связи с гомоядерностью молекулы и сутью ММО.

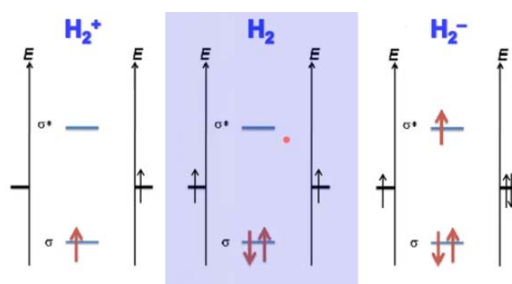


Рис. 9.10. Описание строения H<sub>2</sub><sup>+</sup> и H<sub>2</sub><sup>-</sup> методом МО

В одноатомных молекулах вклад каждого атома в общую энергию одинаков, поэтому  $\sigma$  и  $\sigma^*$  равны, как и разность энергий АО и МО для связывающей и разрыхляющей МО.

### Пример 3 – образование HeH<sup>+</sup>.

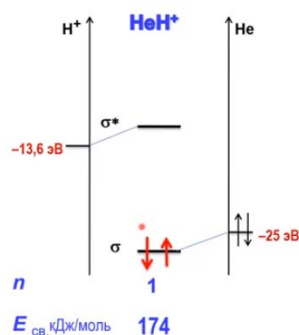


Рис. 9.11. Описание строения HeH<sup>+</sup> методом МО

Здесь тоже образуется две МО, но вот вклад гелия и водорода разный — коэффициенты  $c(\text{He})$  и  $c(\text{H}^+)$ , а также  $c^*(\text{He})$  и  $c^*(\text{H}^+)$  не равны между собой. Основной вклад для связывающей МО всегда дает та АО, энергия которой более отрицательна (в данном случае – это 1s-АО гелия), а для разрыхляющей – энергия которой менее отрицательна (1s-АО водорода). В связи с этим связывающая МО имеет энергию, ненамного меньшую, чем у He, а разрыхляющая – ненамного большую, чем у H. Малое значение  $E_{\text{св}}$  объясняется малым значением разности этих энергий ( $\Delta E$ ). Чем сильнее отличаются энергии АО, тем незначительнее вклад АО с большей энергией в связывающую МО, а АО с меньшей энергией – в разрыхляющую, и, следовательно, тем меньше  $\Delta E$ . **АО почти не взаимодействуют, если их энергии различаются более чем на 20 эВ.**

### Пример 4 – гомоатомные молекулы, 2 период.

Внутренние орбитали имеют намного меньшую энергию, чем валентные, поэтому не взаимодействуют ни с ними, ни между собой, а потому не участвуют в образовании связи. При построении диаграмм МО достаточно учитывать только валентные АО.

У элементов 2 периода валентны 4 АО - 2s и три 2p, значит должно образовываться 8 МО. Линейные комбинации 2p-орбиталей образуют МО  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа:

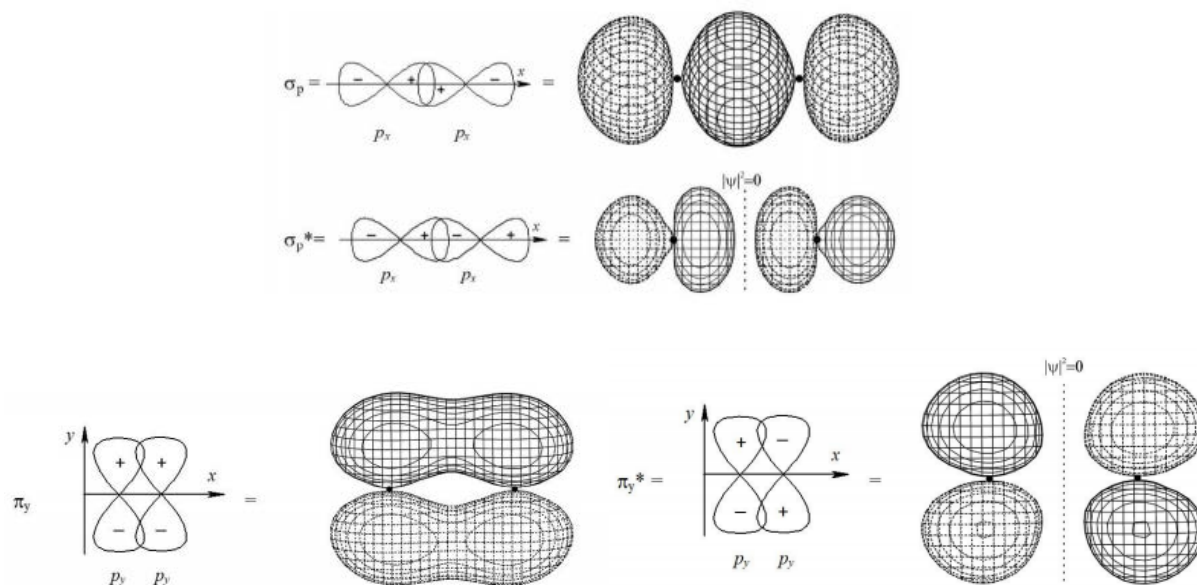


Рис. 9.12. МО, образующиеся при перекрывании p-АО.

В наших молекулах 4 МО образуются перекрыванием по  $\sigma$ -типу, 4 – по  $\pi$ -типу. На энергетических диаграммах МО к обозначениям о приписывают индекс s или p, указывающий, какие АО дают основной вклад в их образование. Для МО  $\pi$ -типа указывают соответствующую направлению перекрывания ось координат. Разрыхляющие МО помечают звездочкой, для них характерна большая энергия по сравнению со связывающими. При этом при построении диаграмм учитывают, что  $\sigma$ -перекрывание более эффективно, чем  $\pi$ . При этом образование  $\sigma$ -МО происходит с одновременным участием АО s- и p- типов, поэтому диаграмма не симметрична относительно АО. В таблице отражено то, как электроны заполняют МО.

	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
Заполнение молекулярных орбиталей электронами	— — — — — ↑↓	— — — — ↑↓ ↑↓	— — ↑ — ↑↓ ↑↓	— — ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	— — ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	— — ↑ — ↑↓ ↑↓ ↑↓	— — ↑ — ↑↓ ↑↓ ↑↓
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1
Длина связи, пм	267	—	159	124	110	121	142
Энергия связи, кДж/моль	99	≈10	276	595	942	494	155

Таблица 9.1. Характер заполнения электронами МО в двухатомных молекулах, образованных атомами элементов 2 периода

Обратите внимание, что  $\sigma_p$ -МО у O<sub>2</sub> и F<sub>2</sub> находятся ниже  $\pi_p$ -орбиталей, а у остальных молекул – выше. Это связано с тем, что у первых 2 молекул разница между энергиями s- и p-АО слишком велика, чтобы они образовывали эффективное перекрывание, а вот у остальных она достаточна и потому s-АО оказывает влияние на  $\sigma_p$ -МО.

ММО также объясняет магнитные свойства O<sub>2</sub> и B<sub>2</sub> - они имеют неспаренные электроны и поэтому парамагнитны. N<sub>2</sub> же не несет неспаренных электронов – это диамагнетик.

### Пример 5. Гетероатомные молекулы из 2 атомов.

Строить их диаграммы намного сложнее, т.к. результат определяется соотношением энергий атомов. Особенности:

- Исходные АО дают разный вклад в E<sub>св</sub> и E<sub>разр</sub> МО.
- Число МО по-прежнему равно числу АО, число связывающих МО равно числу разрыхляющих и равно числу АО атома, у которых их меньше. Остальные АО (и это главная особенность) переходят в т.н. **несвязывающие** МО, энергия которых равна энергии таких АО (см. ниже пример).
- Эффективно перекрываются АО, энергия которых отличается более чем на 20 эВ и которым позволяет симметрия.

Относительно проста задача для 2 крайних случаев:

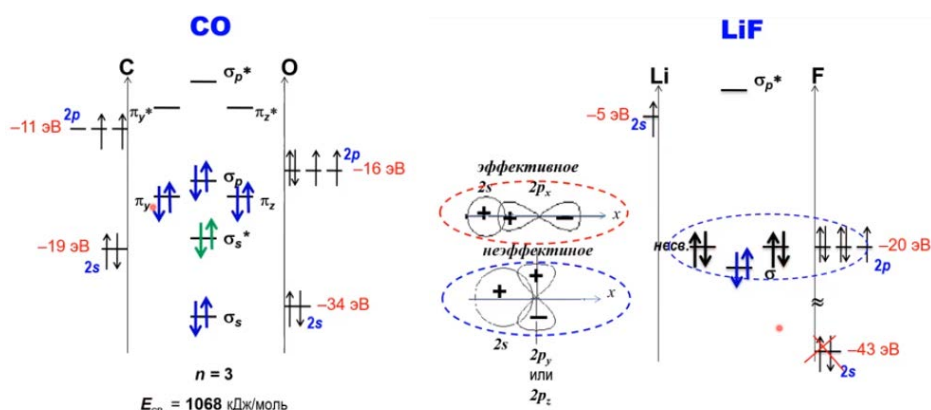


Рис. 9.13. Описание строения CO и LiF методом МО

- Взаимодействующие атомы близки по ЭО и энергии их валентных АО различаются не очень сильно. В этом случае диаграммы похожи на диаграммы из 3. Отличие только в том, что АО более ЭО атома имеют меньшую энергию, и потому дают основной вклад в связывающие МО, а менее ЭО - в разрыхляющие. Это, например, диаграмма для CO.

- Один из атомов намного более электроотрицателен, чем другой, потому энергии всех валентных орбиталей первого атома значительно меньше, чем второго. Рассмотрим на примере LiF. Здесь в образовании связи участвуют 2s-орбиталь лития и 2p-орбитали фтора (2s-орбиталь не участвует из-за правила 20 эВ). Здесь образуется 1 связывающая и 1 разрыхляющая орбитали по  $\sigma$ -типу (т.к. от лития участвует всего одна АО), а две оставшиеся p-АО фтора превращаются в несвязывающие, т.к. им больше не с кем перекрываться. Т.о., единственной АО фтора, способной перекрываться с 2s-АО лития, является 2p-орбиталь.

### Пример 6. Двухатомные ионы на примере $ClO^-$

Принцип здесь абсолютно такой же за исключением того, что надо добавить или убрать электроны, которые делают ион ионом. Если электрон добавляется, то он добавляется к более электроотрицательному атому (в случае  $ClO^-$ , к кислороду). Если убирается, то от менее электроотрицательного атома. На самом деле, разницы особой нет, т.к. все равно главное – количество электронов и АО.

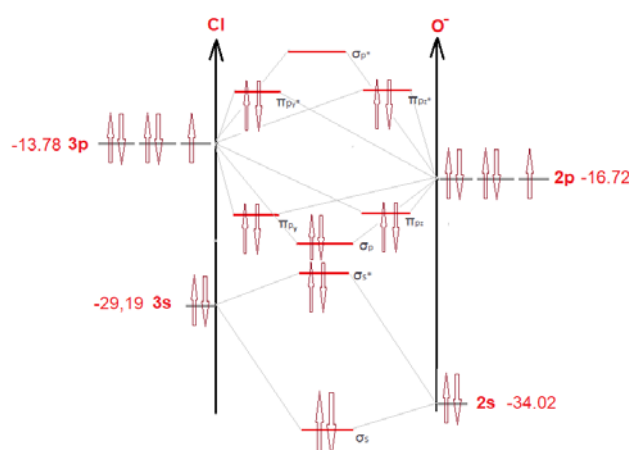


Рис. 9.14. Диаграмма МО ClO

### Пример 7: образование многоатомных молекул.

Применение метода для многоатомных молекул требует очень сложных знаний и расчетов, потому его доверяют компьютерам. Но если в молекуле можно выделить центральный ион и атомы окружения, то алгоритм упрощается:

1. Изображают 2 энергетические оси, на одной отмечают энергии валентных орбиталей центрального атома, на другой – атомов окружения.
2. Определяют АО, перекрывающиеся при образовании связи.
3. Подсчитывают число связывающих, разрыхляющих и несвязывающих МО. Общее число МО равно общему числу АО составляющих атомов.

**Построим диаграмму NH<sub>3</sub>.** В ней из 4 валентных орбиталей азота и трех - водорода образуются 3 связывающие, 3 разрыхляющие и 1 несвязывающая орбитали. Все связывающие и разрыхляющие орбитали относятся к  $\sigma$ -типу. Несвязывающая образуется из 2s- и 2p-орбиталей азота, на ней находятся 2 электрона, определяющие донорные свойства молекулы аммиака. В остальном принцип похож на то, что мы уже делали.

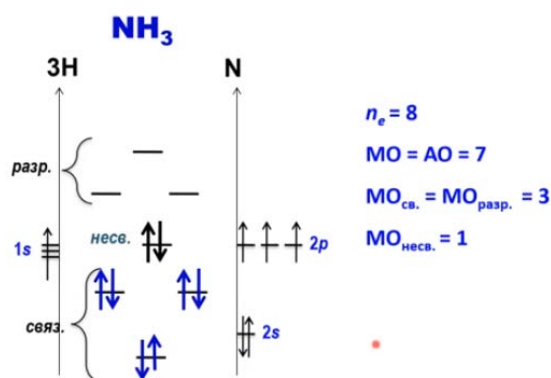


Рис. 9.15. Диаграмма МО аммиака

**Изоэлектронные молекулы** — молекулы, имеющие одинаковое число электронов на одинаковых орбиталях (например,  $B_2$ ,  $F_2$ ,  $N_2^{4+}$ ). ММО утверждает, что такие молекулы очень похожи по многим параметрам, таким как кратность связи, энергия связи, парамагнитные свойства и т.д.:

Кратность связи	Энергия связи, кДж/моль				
3	$CN^-$ 896	$CO$ 1069	$NO^+$ 1046	$N_2$ 946	$C_2^{2-}$ 811
2	$C_2^{4+}$ 598	$N_2^{2-}$ 409	$C_2$ 627	$O_2$ 494	
1	$O_2^{2-}$ 210	$N_2^{4+}$ 163	$B_2$ 287	$F_2$ 159	

Таблица 9.2. Влияние изоэлектронности на свойства различных молекул

**Ионная связь** — взаимодействие противоположных зарядов. При этом, происходит перенос электронов от одного иона к другому (от менее электроотрицательного к более), а далее взаимодействие идет электростатически, по закону Кулона. Чистых ионных связей не бывает, однако ее рассматривают в качестве отдельного типа из-за того, что имеются следующие **характеристики**:

1. Ненаправленность;
2. Недеформируемость электронных оболочек;
3. Значимость кристаллического строения.

Из закона Кулона, через взаимодействие зарядов можно посчитать энергию кристаллической решетки:  $E_{кр} = A \frac{|z_1||z_2|e^2}{r}$ , где  $A$  — **константа Маделунга**, которая различается у разных соединений и зависит только от взаимного расположения атомов в кристаллической структуре (**табулирована**). Кроме того, *энергия образования кристаллической решетки может быть выражена как сумма энергий соответствующих стадий, которые измерены экспериментально:*

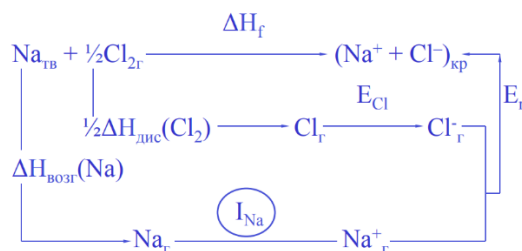


Рис. 9.16. Пример расчета энергии кристаллической решетки

Кристаллические вещества с ненаправленной связью стабилизируются только за счет электростатических взаимодействий, а растворение в воде — термодинамически выгодный процесс из-за образования заряженных частиц (энтропийный фактор).

## Лекция 10. Геометрия молекул

### 10.1. Методы описания геометрии молекулы

Далее мы поговорим о конформациях, конфигурациях и др. Наиболее важно это для тех, кто работает с полимерами, органикой и биологическими объектами (конформации биологических молекул изучает целая крупная область биоинформатики). Одним из примеров раздела химии, которая изучает конформации молекул, является **супрамолекулярная** (надмолекулярная) химия. Так, химики-специалисты в этой области сконструировали химический «наномускул», имеющий много атомов азота, который при добавлении ионов свинца координируется с ним (см. рис. 10.1), приобретая характерную конформацию, его смысл в том, что он с большим выходом совершает полезную механическую работу.

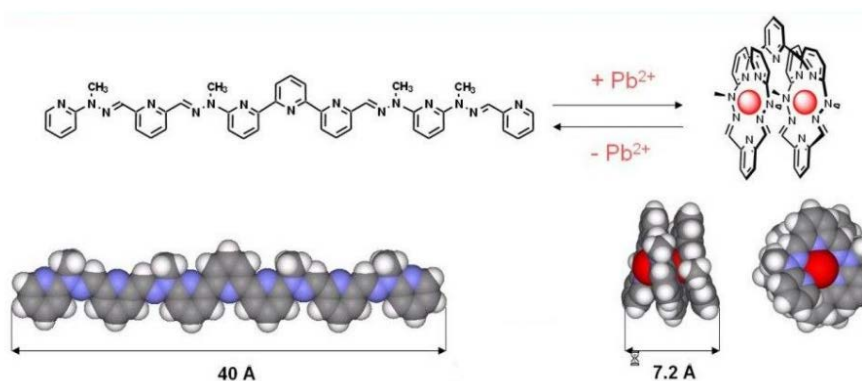


Рис. 10.1. Структура и работа «наномускула» - объекта супрамолекулярной химии

Попробуем понять, от чего зависит конфигурация молекул. Так,  $\text{BF}_3$  имеет форму плоского треугольника, при этом, похожая молекула —  $\text{NF}_3$  имеет форму тригональной пирамиды. Бывают Т-образные ( $\text{ClF}_3$ ) и линейные конфигурации ( $\text{O}=\text{N}=\text{O}^+$  - нитроил-катион), угловые ( $\text{N}_2\text{O}$ ) и т.д. По факту представления о гибридизации – это некая предпосылка метода молекулярных орбиталей (АО смешиваются и становятся эквивалентными), но попытка объяснить геометрию молекул таким образом слишком сложна и часто не может объяснить некоторых тонкостей. Кроме того, есть ограничения, которые накладываются тем, что, например, на высоких энергетических уровнях ( $n > 3$ ) s-орбиталь не участвует в гибридизации, а потому реально гибридизация наблюдается только у элементов 2 периода. Поэтому вводится немного иная, где-то скорее формальная, теория, хоть и основанная на представлениях о гибридизации.

**Геометрия молекулы** — одна из ключевых вещей, которая определяет протекание реакций, доступность атомов при химических реакциях, возможность подхода к

реакционным центрам сложных молекул. *Любая молекула в основном состоянии имеет форму, соответствующую минимуму энергии.* Если под связью понимать *электронную пару* — сгусток отрицательного заряда, то в простейшей теории (*метод Гиллеспи*), необходимо учитывать, что минимизация этой энергии происходит при максимальном расстоянии между электронными парами. В основе же метода лежит метод МВС, и он за счет упрощений достаточно эффективно помогает в поставленной задаче. *Основные положения метода Гиллеспи:*

**Правило 1.** Области повышенной электронной плотности в валентном окружении центрального атома должны располагаться так, чтобы их отталкивание было наименьшим. Такие области соответствуют ковалентным связям или неподеленным электронным парам. Потому связи и неподеленные пары должны располагаться на максимальном удалении.

**Правило 2.** Неподеленная пара занимает в пространстве больший объем, чем пара связи электронов, смещая центральный атом от себя.

*Наименьшее взаимное отталкивание областей повышенной электронной плотности обеспечивают конфигурации (буквой E обозначена неподеленная пара):*

Общее число электронных пар.	Геометрия 0 свободных пар	1 свободная пара	2 свободные пары	3 свободные пары
2	Линейная			
3	Равносторонний треугольник	Искажённая		
4	Тетраэдр	Тригональная пирамида	Искажённая	
5	Тригональная бипирамида	Бисфеноид	Т-форма	Искажённая
6	Октаэдр	Квадратная пирамида	Плоский квадрат	
7	Пентагональная бипирамида	Пентагональная пирамида		

Рис. 10.2. Возможные конфигурации неорганических молекул

### Пример 1: Хлорид бора $BCl_3$ .

В  $BCl_3$  наименьшее отталкивание трех областей повышенной электронной плотности, соответствующих связям B-Cl (неподеленных электронных пар в центральном атоме нет), достигается при условии, что они направлены к вершинам правильного треугольника. Смещения электронной плотности не наблюдается:

1	Число валентных $e^-$ центрального атома (A)	3
2	Число неспаренных $e^-$ атомов окружения (B)	3
3	Полное число $e^-$	6
4	Число пар	3
5	Число неподеленных пар (E)	0

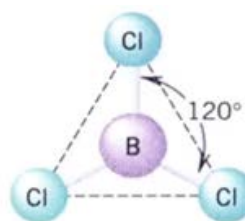


Рис. 10.3. Описание геометрии  $BCl_3$  методом Гиллести

## Пример 2: Аммиак $NH_3$ .

Атом азота в аммиаке окружает 4 области повышенной электронной плотности - 3 связи и одна неподеленная электронная пара. Потому молекула тоже вписана в тетраэдр, где в основании атомы водорода, а вершина - электронная пара. При этом неподеленная пара занимает больше места, чем связи, потому угол отличается от тетраэдрического (равен  $107^\circ$ , а не  $109.5^\circ$ ).

Определение геометрии молекулы	$NH_3$	$AB_3E$
1 Число валентных $e^-$ центрального атома (A)	5	
2 Число неспаренных $e^-$ атомов окружения (B)	3	
3 Полное число $e^-$	8	
4 Число пар	4	
5 Число неподеленных пар (E)	1	

Рис. 10.4. Описание геометрии  $NH_3$  методом Гиллести

## Пример 3: Соединения с высоким СЧ: $PF_5$ , $SF_4$ .

Рассматривая достаточно сложные молекулы с большим **стерическим числом** ( $СЧ = L + E$ , где  $L$  – число поделенных пар,  $E$  – число неподеленных), мы будем различать аксиальные и экваториальные позиции. **Аксиальные позиции** — те, которые располагаются на оси, которая перпендикулярна плоскости, в которой располагается атом, а **экваториальные** – находящиеся в плоскости экватора атома. В молекуле  $PF_5$ , где все 5 электронов фосфора связываются с фтором (неподеленных пар нет) все фторы расположатся в вершине тригональной бипирамиды:

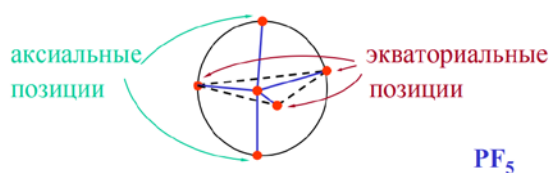


Рис. 10.5. Описание геометрии  $PF_5$  методом Гиллести

Из правила 2, экваториальное положение неподеленных электронных пар энергетически предпочтительней, чем аксиальное, так как они больше и могут минимизировать свое отталкивание. Причина в том, что при аксиальном положении неподеленной пары, она взаимодействует с тремя экваториальными парами под углом  $90^\circ$ , а при экваториальном – с двумя аксиальными под углом  $90^\circ$ , т.е. при экваториальном расположении более

высокоэнергетических взаимодействий электронных пар меньше, что благоприятствует именно такому расположению. Форма, которая получается таким образом, называется **дисфеноидом**. Если неподеленных пар две при  $СЧ = 5$  (пример:  $ClF_3$ ), то обе они расположены экваториально, а форма молекулы *T*-образная, а если их три ( $XeF_2$ ,  $I_3^-$ ), то все три расположены экваториально, а форма линейная.

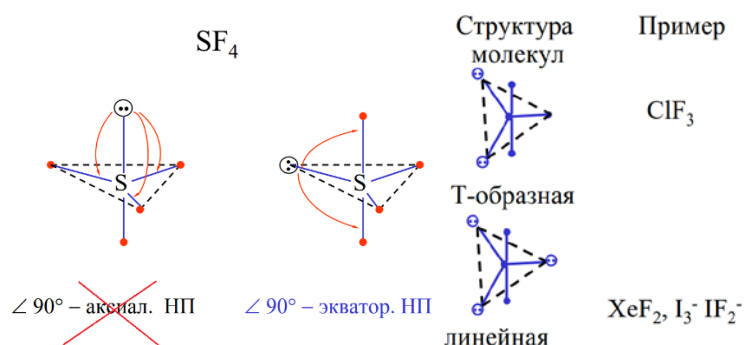


Рис. 10.6. Описание геометрии молекул с высоким  $СЧ$

Обратите внимание, что правило 2 остается правомерно и в этих соединениях – так, в  $SF_4$ , угол между серой и фторами в аксиальных позициях отличается от  $180^\circ$ . Добавляя еще одну неподеленную пару, мы выгибаем молекулу немного в другую сторону, из-за чего она становится почти *T*-образной.

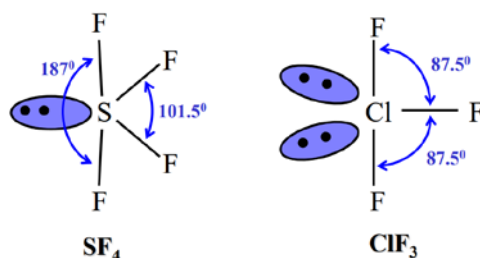


Рис. 10.7. Величина валентного угла в молекулах  $SF_4$  и  $ClF_3$

#### Пример 4: Молекулы со всеми кратными связями: $CO_2$ .

В  $CO_2$  две двойные связи  $C=O$  и 2 области повышенной электронной плотности (неподеленные пары отсутствуют), потому молекула линейна. В молекуле  $SO_2$  есть две двойные связи  $S=O$  и еще одна неподеленная пара, потому молекула угловая с углом, незначительно отличающимся от треугольного (более тупым).

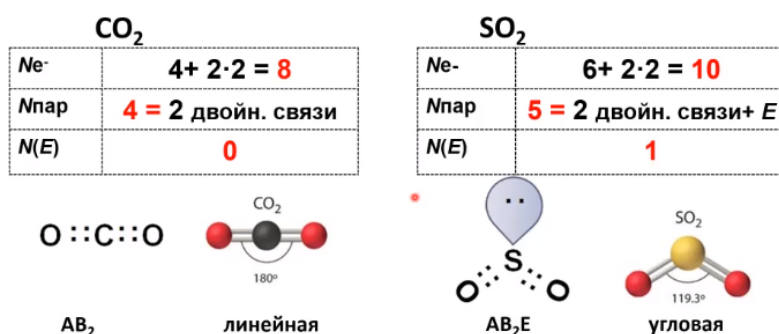


Рис. 10.8. Описание геометрии молекул  $CO_2$  и  $SO_2$

### Пример 5: Молекулы с разными атомами окружения.

Эффект неодинаковых атомов проявляется, когда с центральным атомом связываются атомы с разной ЭО. Эффект связан с тем, что происходит перетягивание электронной плотности от элемента с меньшей электроотрицательностью к элементу с большей. В результате верно **правило 3**, развивающее метод Гиллеси: *объем электронных пар, связанных с разными атомами, различается: наименее электроотрицательные группы занимают «большой» объем*. Дело в том, что более электроотрицательный атом перетягивает электронную плотность на себя, и соответствующая пара будет более удалена от центрального атома и испытывает меньшее отталкивание со стороны соседних.

Рассмотрим молекулу  $SOF_4$ . Наименее ЭО группы ( $=O$ ) в эквивалентной позиции занимают больший объем (разница ЭО между кислородом и серой не столь большая, потому столь сильного перетягивания не будет), поэтому им выгоднее располагаться в экваториальной плоскости, а не в аксиальной. Углы сдвигаются логичным образом.

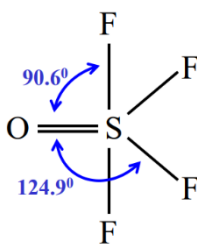


Рис. 10.9. Геометрия молекулы  $SOF_4$ .

**Правило 4.** Две электронные пары двойной связи или три электронные пары тройной занимают больший объем, чем электронная пара одинарной связи.

Рассмотрим молекулу этилена. Нас интересует углерод, который связан одинарными связями с атомами водорода и двойной связью с другим атомом углерода. Очевидно, что двойная связь подразумевает большее скопление электронной плотности, а потому она занимает больший объем, нежели одинарная, что влечет соответствующее смещение угла – пары связи с водородами отталкиваются сильнее. Еще больший объем занимает двойная связь (C=O) в **формальдегиде**, угол смещается еще больше.

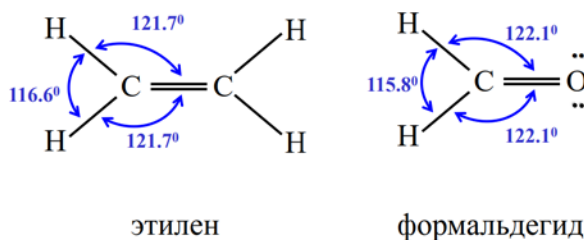


Рис. 10.10. Геометрия молекул этилена и формальдегида

#### Ограничения метода Гиллеспи:

1. **Неприменимость к большинству соединений d-элементов** (d-электроны имеют орбитали сильно растянутые в пространстве, поэтому они имеют иные взаимодействия), подробно это будет развито при разговоре о ТКП;
2. **Невозможность предсказания инертности пары.**

Ну и напоследок вспомним наши разговоры о **гибридизации**. Геометрия молекул, определяемая из правила Гиллеспи, не имеет отношения к гибридации орбиталей. *Реальная гибридизация как механизм, а не модель, может проявляться только у элементов второго периода.* Ну и вообще, **метод Гиллеспи – скорее чистая формалистика.**

**Хиральность** – свойство молекулы не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением. Она связана со стереометрией и заместителями в пространстве центрального атома. *Простейший объект, характеризующий хиральность — человеческие руки, так как ладони нельзя совместить.* Хиральные молекулы могут взаимодействовать с разными константами взаимодействия, они обладают разными оптическими и биологическими свойствами. Так, аминокислоты имеют 2 оптических изомера – левый и правый, в нас содержится только левый изомер аминокислот. Такие зеркально-симметричные формы химических соединений называются **энантиомерами**. Хиральность может быть не только центральной, как в аминокислотах, но еще и аксиальной, планарной, спиральной и топологической (см. рис. 10.11).

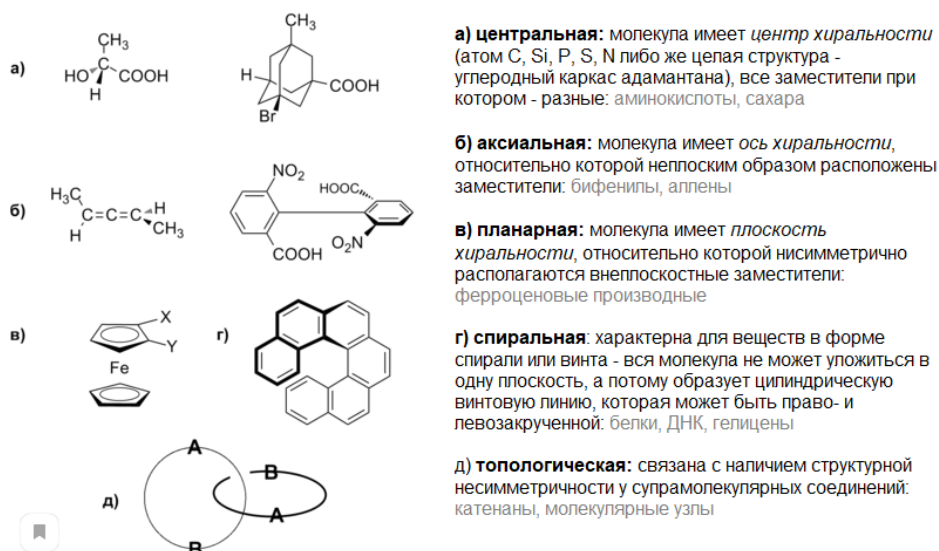


Рис. 10.11. Виды хиральности

## 10.2. Межмолекулярные взаимодействия

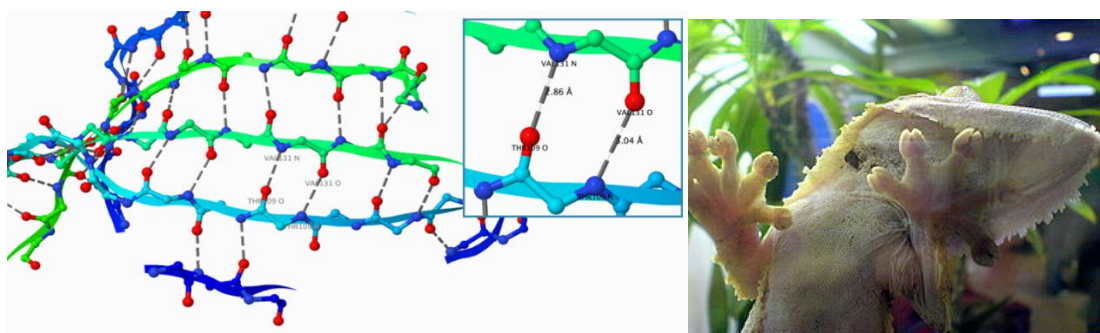


Рис. 10.12. Ван-дер-Ваальсовы силы изучаются не только химиками, но и биологами

**Межмолекулярные взаимодействия** имеют электростатическую природу (притяжение ядер и электронов разных атомов, отталкивание одноименных зарядов) и проявляются, например, в том, что кольца Сатурна до сих пор держатся, а ящерица геккон может бегать по потолку. Они слабее химических связей – лишь 1-10 кДж/моль, когда как у связей – 100-1000 кДж/моль. Тем не менее механизм может быть разным и разделен на 4 типа (для первых трех часто используют собирательное название **силы Ван-дер-Ваальса**):

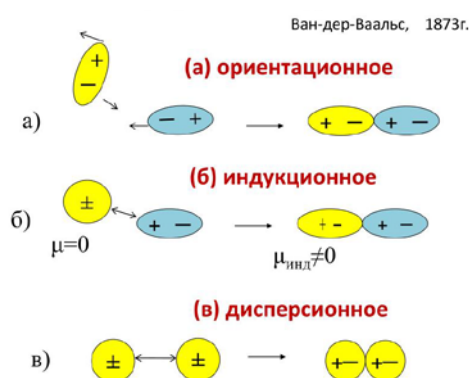


Рис. 10.13. Типы Ван-дер-Ваальсовых сил

- **Ориентационное** между полярными молекулами. Их можно представить в виде диполей, где один конец несет частичный положительный, другой - частичный отрицательный заряд. При сближении они стремятся расположиться так, чтобы положительный заряд одной молекулы был у отрицательного другой.

- **Поляризационное** между полярной и неполярной. В неполярной молекуле электроны стремятся удалиться от отрицательного полюса полярной и приблизиться к положительному. В результате этого сдвига неполярная приобретает временный дипольный момент (при их удалении он снова приравняется к нулю), это взаимодействие ведет к притяжению. Такое взаимодействие есть и между полярными молекулами, тогда их дипольный момент увеличивается. Энергия меньше ориентационного.

- **Дисперсионное** между неполярными молекулами. При движении электронов вокруг ядра может случиться так, что на одной стороне атома в некоторый момент будет больше электронов, чем на второй. Если расстояние между молекулами менее 1000 пм, электроны одной молекулы стремятся удалиться от электронов другой, возникающие «мгновенные» диполи притягиваются. Вероятность возникновения «мгновенных» диполей и энергия тем выше, чем выше число электронов.

- **Взаимное отталкивание** возникает тогда, когда молекулы настолько сближаются, что их оболочки начинают перекрываться. Поэтому в молекулярных веществах расстояния между атомами разных молекул выше, чем длины химических связей. Так, в  $I_2$  длины связи равны 272 пм, а кратчайшие расстояния между атомами разных молекул - 350 пм.

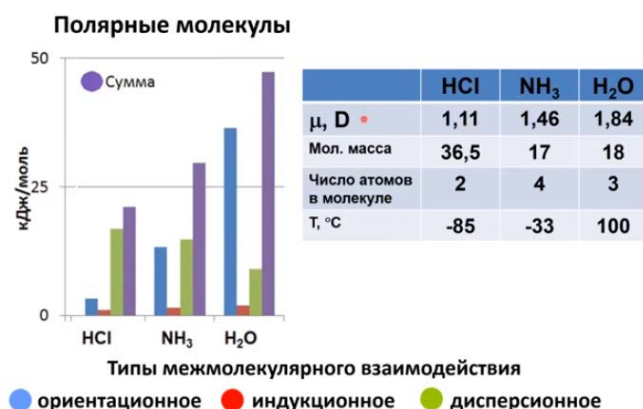


Рис. 10.14. Вклад различных типов Ван-дер-Ваальсовых сил в общую картину

Взаимодействия особенно сильны в таких полярных веществах, как спирты, органические кислоты,  $HNaI, H_2O, NH_3$  — в них есть H, связанный с ЭО атомом – H имеет эффективный положительный заряд ( $\delta^+$ ), а ЭО атом - отрицательный ( $\delta^-$ ). Положительный атом одной молекулы притягивается к отрицательному другой, и образуется **водородная связь** – особо сильный тип взаимодействий. Ее возникновение ближе к ориентационным взаимодействиям, но из-за малого размера водорода молекулы могут сильнее сближаться (12-20 кДж/моль). Чем выше ЭО 2го атома, тем сильнее связи, сильнее всего они для воды и HF. Притяжение идет не к самому атому, а к одной из неподеленных пар, о чем говорит зигзагообразное строение HF:

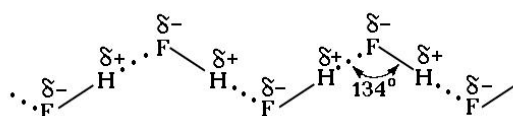


Рис. 10.15. Водородные связи между молекулами HF

**Межмолекулярные взаимодействия влияют на свойства веществ.** Так, объемы реальных газов отличаются от объема идеального - в  $H_2$  преобладает отталкивание,  $O_2$  и  $N_2$  ведут себя почти как идеальные газы, а при увеличении массы или условий для образования H-связей ( $NH_3$ ) преобладает притяжение. В связи с этим по мере усиления взаимодействий растет  $T_{кип}$ . Для неполярных и малополярных веществ больше вклад дисперсионного взаимодействия в энергию решетки, а для остальных - ориентационных.

## Лекция 11. Химия твердого тела

### 11.1. Основные понятия и положения

**Химия твердого тела** – раздел химии, изучающий строение, свойства и способы получения твердых тел. Она занимается кристаллическими структурами и их дефектами, специфическими гетерофазными реакциями, фазовыми переходами, изучает взаимосвязь «состав-свойства-микроструктура-структура», особенно заостряясь на случаях, когда молекулы ведут себя как полезные материалы.

**Самоогранка кристалла.** При помещении сферы из NaCl в насыщенный раствор происходит удивительное явление – соль откладывается на зародыше с образованием геометрически правильной структуры, которая тесно связана с молекулярной. Упорядоченность определяется различными типами взаимодействия в решетке.

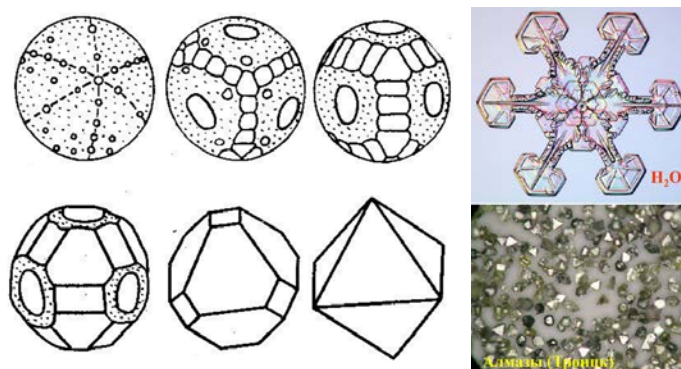


Рис. 11.1. Самоогранка кристаллов

В простейших случаях можно выделить чередующиеся слои из атомов, сближенных так, чтобы их можно было максимально сблизить (заполнение пространства 74%) – это **гексагональные слои**, у каждого атома есть 6 соседей в одной плоскости. В зависимости от чередования разных слоев можно выделить 2 типа **плотнейшей упаковки** – **гексагональную (ГПУ)**, каждый третий слой повторяет каждый первый, это значит, что для любого атома в первом слое существует такой атом в третьем, что отрезок, их соединяющий, перпендикулярен плоскости этих слоев) и **кубическую** (делится на **ГЦК** – гранецентрированную и **ОЦК** – объемно-центрированную, каждый четвертый слой повторяет каждый первый):

Кристаллические решетки могут быть классифицированы по **сингонии** элементарной ячейки (форме кристаллографической системе координат) всего на 7 типов, которые характеризуются своими **параметрами кристаллической решетки**. Каждую такую ячейку можно размножить в пространстве так, чтобы воспроизвести структуру всего

кристалла. Главное правило – упаковать атомы максимально близко друг к другу, чтобы энергетический фактор самопроизвольности (зависит от энергии связи) перевесил неблагоприятный энтропийный.

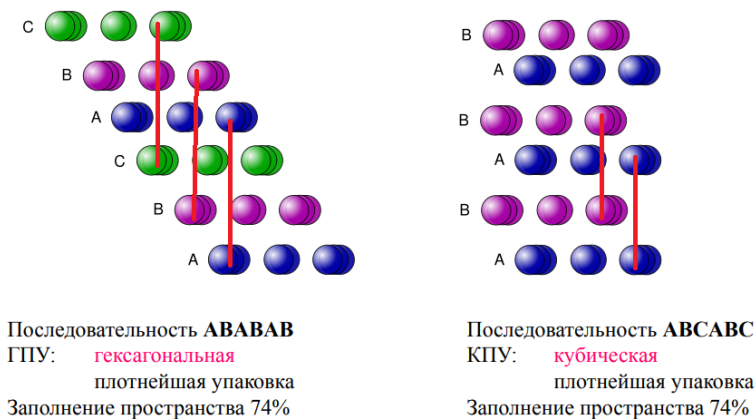


Рис. 11.2. Типы плотнейших упаковок атомов

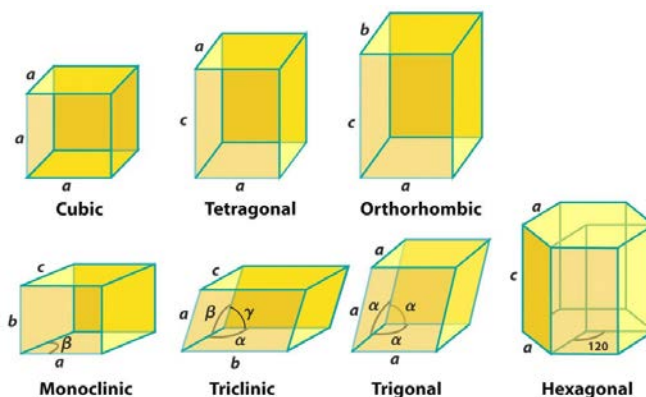
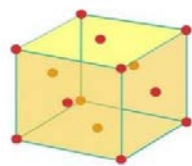


Рис. 11.3. Типы сингоний

Для металлов существует 3 основных (но ими все не исчерпывается) типа структурной укладки (названы по металлам, на которых были открыты):

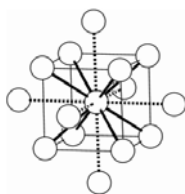
Структурный тип  
 Cu. **ГЦК**



Координационное число = 12

Ag, Au, Ca, Al, Pb, ...

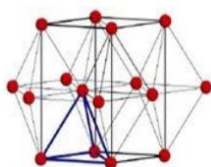
Структурный тип  
 $\alpha$ -Fe. ОЦК



Координационное число = 8 + 6 (тесная связь с 8 угловыми атомами, менее тесная – с 6 центровыми соседних ячеек)

Li, Na, Zr, Cr, Mo, ...

Структурный тип  
 Mg. ГПУ



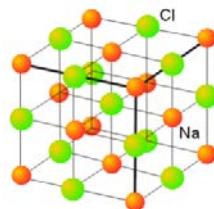
Координационное число = 12

Be, Ca, Cd, Ti, Co, ...

Таблица 11.1. Типы кристаллической решетки металлов

Соединения металлов имеют следующие типы кристаллической решетки, отвечающие наиболее благоприятному энергетическому фактору:

Структурный тип NaCl

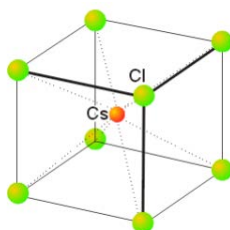


Галогениды, сульфиды, оксиды и нитриды металлов

КЧ = 6+6

KCl, FeO, AgBr, EuS, PbS

Структурный тип CsCl

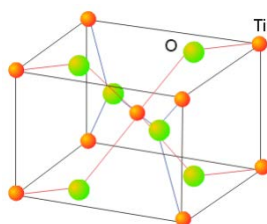


Галогениды и халькогениды металлов (большие катионы), сплавы

КЧ = 8 (ОЦК)

TlBr, CaSe, AuTi, CuZn, LiPb

Структурный тип  $\text{TiO}_2$   
 (рутил)

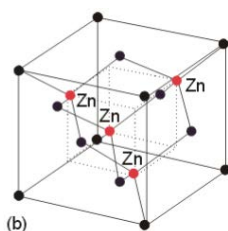


Оксиды, фториды и нитриды металлов

КЧ = 6

MgF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>N

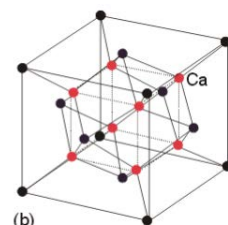
Структурный тип  $ZnS$   
(сфалерит)



Халькогениды, галогениды и фосфиды металлов

$CdTe$ ,  $GdS$ ,  $MnSe$ ,  $AgI$ ,  $AlP$

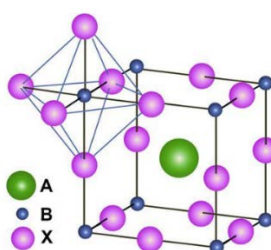
Структурный тип  $CaF_2$



Фториды, гидриды, оксиды, сплавы

$BaF_2$ ,  $PbO_2$ ,  $GdH_2$ ,  $PtAl_2$ ,  $AuIn_2$

Структурный тип  $CaTiO_3$   
(перовскит) – самый распр.  
для тройных веществ,  
используется в солнечных  
батареях ( $CsPbI_6$ ), умных  
материалах ( $BaTiO_3$ ) и  
квантовых точках



Широкий спектр соединений

$AgCoF_3$ ,  $TlMnCl_3$ ,  $BaCeO_3$ ,  $BaLiH_3$

Структурный тип  $MgAl_2O_4$   
(шпинель)

Оксиды и сульфиды

Структурный тип  $CdI_2$

Галогениды и халькогениды

Структурный тип  $FeS_2$   
(пирит)

Халькогениды и пниктиды переходных металлов

Структурный тип  $NiAs$

Пниктиды, халькогениды и сплавы

Таблица 11.2. Структурные типы решеток соединений металлов

Тип структур определяет химию твердофазных веществ, их можно модифицировать, превращая их в другие вещества с другими свойствами. При работе с конденсированными состояниями — состояниями, когда все атомы и ионы находятся на максимально близких расстояниях, возникают необычные физические. Они могут приводить к появлению интересных свойств и т.д. Так, раствор  $FeSO_4$  не обладает магнитными свойствами, а вот кусок железа магнитится, причем спины электронов в нем ориентируются в одну сторону за счет этих взаимодействий.

**Дополнительный материал из курса биофака: 3 типа радиусов атомов**

Немало кристаллических веществ состоит непосредственно из атомов, такие кристаллы могут быть ковалентные, ионные и металлические, у каждого свои

*особенности.* Расстояния между одними и теми же атомами в кристаллах с разным типом связи имеют разные значения - в ковалентном кристалле серого олова длина связи - 280 пм, а в металлическом кристалле белого олова – 302. Потому для предсказания расстояний между атомами используют **радиусы** разного типа:

- **Ковалентный радиус** — половина длины связи в простом веществе. Кратные связи всегда короче одинарных, потому при расчете их длин вводят специальные поправки или используют особые значения ковалентных радиусов. В принципе, можно и заниматься комбинированием: ковалентный радиус Н-Н=37 пм, а С-С - 77 пм, вычисленная длина связи С-Н = 114 пм, что неплохо согласуется с экспериментальными 109 пм.
- **Металлический радиус** – половина кратчайшего межъядерного расстояния в металлическом кристалле (всегда больше ковалентных).
- Более сложно находят **ионные радиусы**: при присоединении электронов к атому межэлектронное отталкивание в валентной оболочке усиливается, потому радиус аниона больше радиуса исходного атома; размер катиона же меньше размера атома, потому считают, что при образовании ионного кристалла анионы укладываются вплотную, а катионы заполняют пустоты, за радиус аниона берут половину кратчайшего расстояния между анионами, а за радиус катиона - разность между кратчайшим расстоянием анион-катион и радиусом катиона.

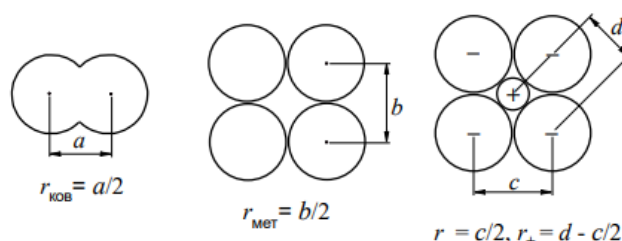


Рис. 11.4. Ковалентный, металлический и ионный радиусы атомов

## 11.2. Зонная теория твердого тела (на примере атомных кристаллов)

Химическую связь в атомных кристаллах описывают с помощью **зонной теории**, которая рассматривает кристалл как очень большую молекулу (продолжение ММО).

Представим, что из *атомов щелочного металла* (s-орбиталь и 1 электрон на ней) постепенно формируется кристалл. Из 2 таких атомов образуется 2 МО, из 3 - 3, из 4 - 4 и т.д. Из 1 моля атомов должно образоваться  $6.02 \cdot 10^{23}$  МО.

В молекуле из небольшого числа атомов для перехода электрона с занятой связывающей орбитали на свободную разрыхляющую нужна довольно большая энергия. По мере того, как число атомов, а значит и МО, увеличивается, эта энергия уменьшается, а при

большом числе атомов можно сказать, что все МО образуют почти непрерывную *энергетическую зону*. В соответствии с принципом наименьшей энергии, электроны попарно занимают орбитали нижней половины зоны, оставив верхнюю свободной. Под действием электрического поля электроны начинают перемещаться, увеличивая энергию за счет перехода на свободные орбитали (спины выстраиваются в одну сторону), потому вещества с частично заполненной электронами энергетической зоной хорошо проводят ток – это *проводники*.

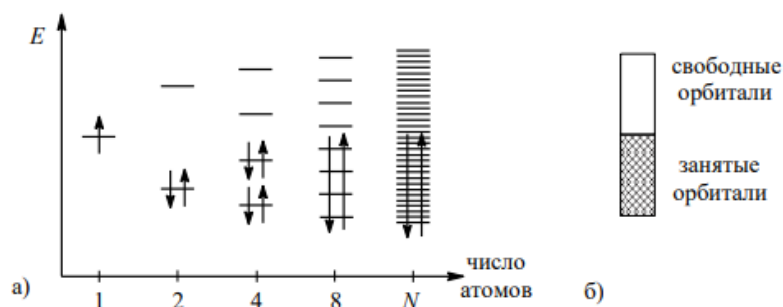


Рис. 11.5. Описание электронного строения кристалла ЦМ

Это мы рассмотрели самый простой случай – когда есть только *s*-АО. Пусть теперь валентных АО несколько. Тогда в зависимости от свойств атомов и типа кристаллической решетки МО могут слиться в единую зону или же сформировать несколько зон.

Так, при образовании кристалла из *N* атомов **алюминия**, возникает единая зона из  $4N$  орбиталей,  $3/2N$  заполнены электронами, а остальные свободны. Т.к. энергетическая зона заполнена частично, алюминий хорошо проводит ток:

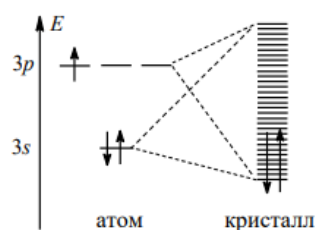


Рис. 11.6. Описание электронного строения кристалла Al

Иную зонную структуру имеет **алмаз**. При соединении *N* атомов углерода образуется 2 зоны, каждая из которых состоит из  $2N$  орбиталей. Т.к. у углерода 4 валентных электрона, все уровни той зоны, которая имеет более низкую энергию, полностью заполнены (связывающие МО), а разрыхляющие полностью свободны. Зону, занятую

электронами, называют **валентной** (*s-зона*, т.к. основной вклад в ее формирование внесли *s*-орбитали), а свободную - **зоной проводимости** (*p-зона*, основной вклад в ее формирование внесли *p*-орбитали). Между ними находится т.н. **запрещенная зона**, в которой нет МО. Потому для приобретения подвижности надо затратить энергию, превышающую **ширину запрещенной зоны** ( $E_g$ ). Для алмаза она равна 5,5 эВ (это много), потому алмаз - **диэлектрик**. Чтобы алмаз стал проводником, его надо облучить УФ или же подействовать очень напряженным электрическим полем (тогда случится **пробой диэлектрика** – непосредственный перенос электронов между зонами).

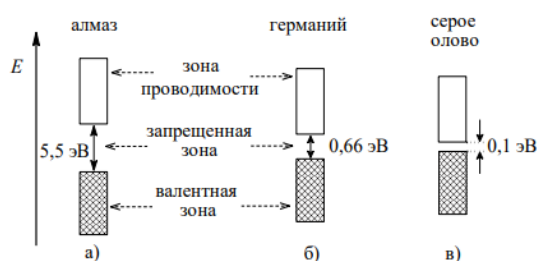


Рис. 11.7. Зонное строение кристаллов полупроводников

Вещества с запрещенной зоной могут быть проводниками. Если валентная зона заполнена неполностью, то есть некий **уровень Ферми** ( $E_f$ ), соответствующий наивысшей энергии МО, занятой электронами, в этом случае вещество будет **проводником**.

Атом германия тоже образует 4 связи, имеет ту же электронную конфигурацию, что и углерод, а структура кристалла похожа на алмаз. Тем не менее, ширина запрещенной зоны (0,66 эВ) намного меньше, чем у алмаза, и уже при комнатной температуре немного электронов ( $1$  из  $10^{21}$ ) за счет теплового движения «забрасывается» из валентной зоны в зону проводимости (в запрещенной зоне образуется «дырка»). Этого достаточно, чтобы германий обладал заметной электропроводностью. Германий и ряд других веществ с не очень широкой запрещенной зоной ( $<3$  эВ) - **полупроводники** (Si, GaAs, PbS, серое олово), их из-за их свойств используют в промышленности и нанотехнологиях. Т.к. электрон забрасывается с *s*-зоны в *p*-зону, такой вид проводимости называют **sp-проводимостью**. За счет дополнительных *p*- и *d*-подуровней (при наличии примесей, которые могут добавляться специально) зонное строение может меняться путем **допировки** (добавления дополнительных малых зон за счет добавления заряженных отрицательно или положительно частиц), получаются соответственно *p*-допированные (дырочные) и *n*-допированные полупроводники (электронные). Таким образом получают транзисторы и диоды для солнечных батарей.

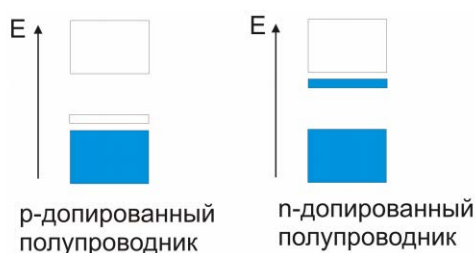


Рис. 11.8. Допированные полупроводники

**В ПСЭ, будет наблюдаться следующая закономерность:**

1. При движении по периоду (слева-направо) увеличивается разница между энергиями s- и p-орбиталей, т.е. увеличивается ширина запрещенной зоны – проводимость падает;
2. При движении по группе (сверху-вниз) уменьшаются разница между энергиями s- и p-орбиталей, т.е. уменьшается ширина запрещенной зоны – проводимость растет; Пример:

	$E_g$	
C (алмаз)	6.0	Диэлектрик
Si	1.1	Полупроводник
Ge	0.7	Полупроводник
Sn (серое)	0.	Полупроводник
Sn (белое)	0	Металл
Pb	0	Металл

Таблица 11.3. Ширина запрещенной зоны у элементов 14 группы.

3. Энергия s-орбиталей валентного уровня и энергия d-орбиталей предыдущего уровня очень близки;

**Таким образом:**

- Все неметаллы находятся в верхнем правом углу;
- Все переходные элементы — металлы.

В конденсированном состоянии все процессы происходят на границе раздела. Поэтому, фактически рассматривается, как молекула взаимодействует с поверхностью твердого материала. **Поверхность** — вещь специальная, потому как на ней могут быть

совершенно различные электронные плотности, измененные координации, поэтому *такая химия сложнее обычной*.

В металлических кристаллах электроны так слабо связаны с атомами, что структуру металла представляют, как совокупность катионов, окруженных почти свободными электронами, потому атомы расположены так, что при минимальном объеме кристалла расстояния были бы наибольшими. Иными словами, атому в таком кристалле выгоднее иметь много удаленных соседей, чем немного близких.

Кроме того, что у металлов и полупроводников есть принципиальное различие в зонной структуре, *их также можно различить по зависимости  $R(T)$* . При нагревании металла, за счет воздействия температура, происходит расшатывании тяжелых атомов катионного каркаса, это движение (*фононы*) рассеивает электроны с всяческим образом мешает проводимости, и  $R$  растет с увеличением  $T$ .

В случае полупроводника, наоборот, сопротивление будет падать, так как тепловое движение заставляет электроны переходить в зону проводимости. С точки зрения техники, это не очень хорошо, т.к. полупроводники должны работать в широком диапазоне температур, это достигается за счет введения примесей (*легирования*).

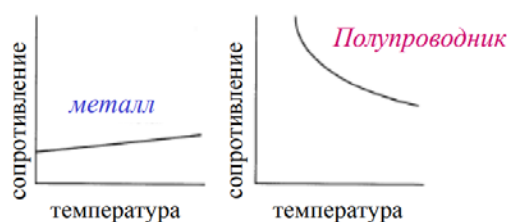


Рис. 11.9. Зависимость  $R(T)$  у металлов и полупроводников

Последнее, что мы разберем для полупроводников (на примере 4-валентного кремния) – *примесная проводимость* (ее мы уже упоминали), которая достигается путем внесения примесей с атомами трехвалентного или пятивалентного химического элемента:

- **При добавлении атома 3-валентного элемента** (например, В) в решетку Si, он замещает собой один атом Si, связываясь с тремя соседними. Для установки связи с четвертым Si у В нет валентного электрона, поэтому он захватывает его из ковалентной связи между соседними атомами кремния и становится отрицательно заряженным ионом, вследствие чего образуется *дырка* в пределах s-зоны. Получается *полупроводник p-типа* (дырочный).
- **При добавлении атома 5-валентного элемента** (например, As) он вступает во взаимодействие с 4 атомами кремния. Однако для пятого электрона As нет места в насыщенных валентных связях кремния, и он переходит на дальнюю электронную

оболочку (в р-зону), становясь **свободным**. Т.е. раз в зоне проводимости уже есть электрон (или несколько), то полупроводник будет проводить ток подобно металлам. Получается **полупроводник n-типа** (электронный)

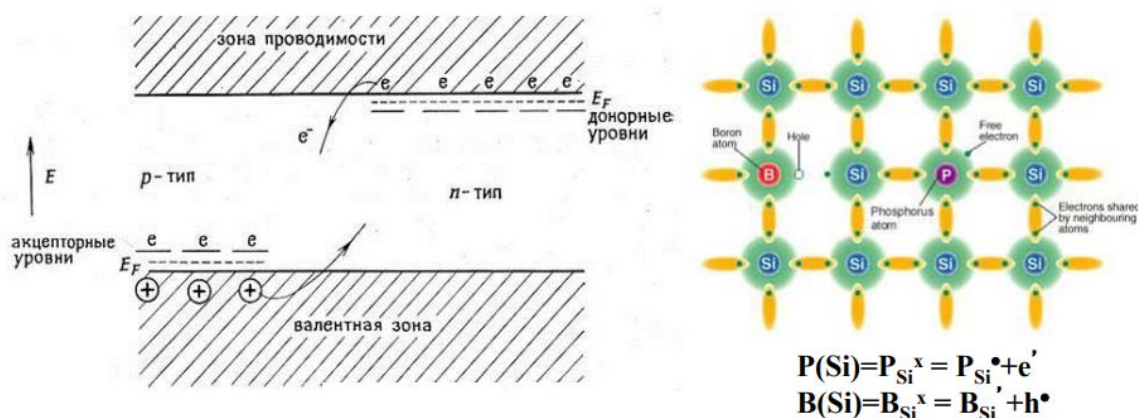


Рис. 11.10. Примесная проводимость

Таким образом, искусственно загрязняя полупроводник, можно получить значительное изменение проводимости, а также изменить зависимость  $R(T)$ , чтобы полупроводник работал в более широких температурных условиях:

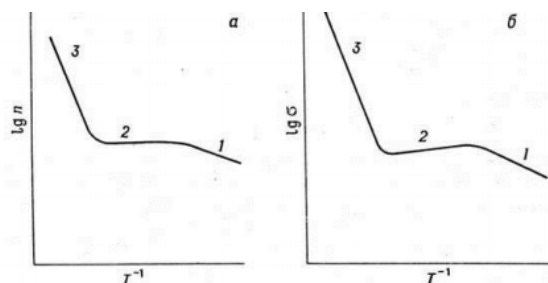


Рис 11.11. Температурные зависимости электропроводности (б) и концентрации носителей заряда (а) в полупроводниках. 1 – область примесной проводимости, 2 – область насыщения, 3 – область собственной проводимости.

**Дополнительный материал из курса биофака**

В ионных веществах каждый анион стремится иметь в окружении как можно больше катионов и наоборот, потому в ионных кристаллах число соседних противоположно заряженных ионов всегда превышает валентность. Так, в кристалле NaCl каждый анион Cl<sup>-</sup> окружен 6 катионами Na<sup>+</sup>, а каждый Na<sup>+</sup> - шестью Cl<sup>-</sup>.

Ионные кристаллы тоже подвержены зонной теории. Т.к. различие энергий орбиталей исходных атомов велико, при перекрывании всегда образуются 2 зоны – валентная из более ЭО атомов и зона проводимости из менее ЭО атомов. В NaCl валентная зона полностью занята, а зона проводимости свободна, ширина запрещенной зоны около 7 эВ (это слишком много), потому NaCl – диэлектрик, как и многие другие ионные кристаллы. В растворах же электропроводность обусловлена подвижностью ионов, а не электронов.

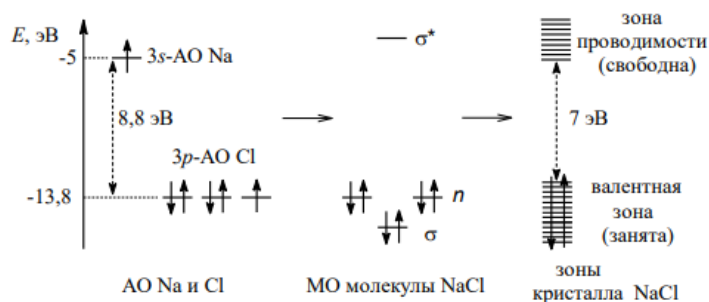


Рис. 11.12. Зонное строение кристалла NaCl

### 11.3. Применения знаний химии твердого тела

**Биокерамика.** Многие материалы имеют также и биологическое значение. Например, для создания нетоксических искусственных имплантатов, их необходимо покрыть биокерамикой на основе фосфатов, сходных по структуре с гидроксилapatитом кости.

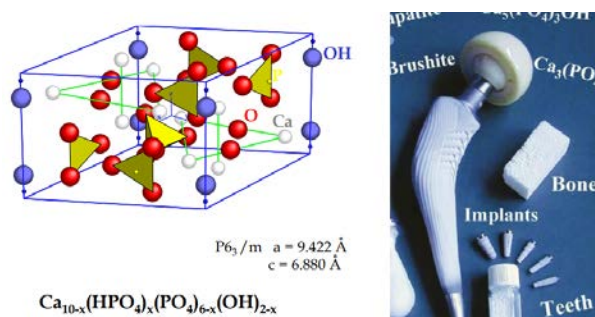


Рис. 11.15. Биокерамика

**Литий-ионные аккумуляторы.** Структура таких аккумуляторов представляет собой два слоистых материала (обычно графит и оксид кобальта или ванадия) между которыми располагается специальный слой (*сепаратор*), в котором могут перемещаться ионы лития и не могут перемещаться электроны. Этот материал обладает так называемой *ионной проводимостью*. Слой оксида кобальта или ванадия, поглощая ионы лития, начинает нести избыточный положительный заряд, и если замкнуть цепь, то в ней начнется движение электронов, стремящееся выровнять возникающий в оксидном слое заряд. Этот электрический ток совершает работу, которую можно использовать в корыстных целях – *такие аккумуляторы устанавливают в ноутбуках и телефонах*.

(подзаряжая аккумулятор), мы проводим обратный процесс. **Преимущество такого аккумулятора в его долговечности. Минусы: огнеопасность, понижение емкости на морозе.**

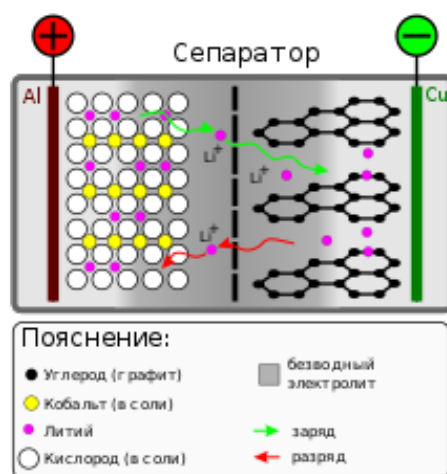


Рис. 11.14. Устройство литий-ионного аккумулятора

**Магнетосопротивление** — изменение сопротивления на несколько порядков при действии магнитного поля. Главную роль в данном процессе играет кристаллическая структура. Это явление используют датчики магнитного поля.

**Люминесценция.** При облучении вещества (**фотолюминесценция**: люминофоры, фосфоры) или прохождении через него тока (**электролюминесценция**) часть электронов перейдет в зону проводимости, при релаксации вещество будет излучать другую длину волны. Иногда релаксация может происходить длительное время, потому после облучения свечение может продолжаться длительное время (зеленые фосфоры, не имеет ничего общего с элементом фосфором). На длину волны испускаемого света оказывает влияние  $E_g$  (потому она меняется при помещении в жидкий азот, внесении примесей и дефектов в структуру), а также количество носителей заряда – электронов и дырок (на основе полупроводников получают **светодиоды** – при пропускании через них тока они часть энергии испускают при релаксации в виде света) и, как следствие, концентрация способного к люминесценции вещества.

**Сверхпроводимость.** В перовските  $\text{BaCuO}_2$ , обедненном O, Cu окружена пирамидами (а не октаэдрами) из O. Фактически, слой с такой Cu состоит из  $\text{CuO}_2 - \text{O}$  слишком много. В слое, где будет другая Cu, будет наоборот очень много вакансий O. Т.о., это очень нестехиометричная система. В такой системе кислород должен существовать в форме  $\text{O}_2^-$ , потому при образовании кристалла O забирает электрон у  $\text{Cu}^{2+}$ , которая становится  $\text{Cu}^{3+}$  (это медь в слое с  $\text{CuO}_2$ ). Образование  $\text{Cu}^{3+}$  приводит к образованию более коротких связей, т.е. кислород из пирамидки как бы сдвигается от Cu в слое, обедненном O, к Cu в слое, обогащенном O. Т.к.  $\text{Cu}^{+3}$  – область положительного заряда, здесь образуется дырка, причем спины в этих двух атомах меди суммарно имеют спин = 1. Охлаждение системы также замораживает тепловое движение ее частиц. Т.о., между O и Cu образуется область, по которой без взаимодействия с решеткой (без

сопротивления) могут перемещаться носители заряда. В таком состоянии материал непробиваем для магнитного поля, потому магнит над сверхпроводником левитирует.

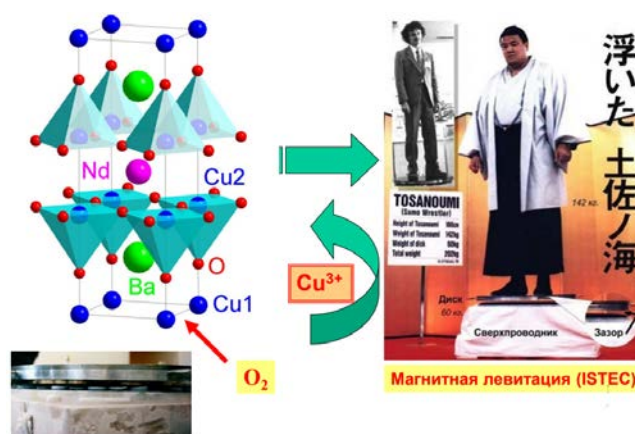


Рис. 11.15. Высокотемпературная сверхпроводимость

## Лекция 12. Водород

### 12.1. Свойства элемента

Водород – первый элемент ПСЭ – начинают изучать самым первым, т.к. это особый элемент таблицы. Широко распространён в природе, но большая его часть содержится в космосе (95% всех атомов во вселенной – атомы водорода). В земной коре он занимает 10 место по распространенности (0.8 мас.%) из-за того, что он легкий. В незначительном количестве содержится в верхних слоях атмосферы.

**Водород занимает двойное положение в ПСЭ – он относится как к 1 группе, так и к 17.** Эта двойственность связана с очень простым строением – у него есть 1 протон и 1 электрон: у него 1 валентный электрон, как у ЩМ, а до завершения 1 энергетического уровня ему не хватает всего 1 электрона, как у галогенов. **Есть свойства, которые не позволяют его в эти группы разместить:**

1. К 1 группе его не отнести, т.к. это неметалл, который существует в виде двухатомной молекулы  $H_2$ . В твердом состоянии (чуть выше 0 К) он не обладает металлическими свойствами.
2. К 17 группе его не отнести, т.к. положительные СО для него более характерны, нежели отрицательные. Кроме того, водород обладает восстановительными свойствами, а не окислительными, как галогены.



Рис. 12.1. Дуализм свойств водорода

Катион (и ядро) самого распространённого изотопа водорода  $^1H$  — **протон**. Три самых устойчивых изотопа водорода имеют собственные названия:  $^1H$  — **протий** (H),  $^2H$  — **дейтерий** (D, тяжелый водород) и  $^3H$  — **тритий** (радиоактивен:  $^3T \rightarrow ^3He + \beta^-$ , сверхтяжелый водород, возникает при распаде азота под действием нейтронов в атмосфере, основа термоядерного оружия, где используется **термоядерная реакция**:  $^3T + ^2D \rightarrow ^4He + ^1n$ ) (Т). Только у водорода есть изотопы с разными названиями (причина – их масса различается в разы, что сказывается на свойствах). Свойства ядер

$^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  позволяют широко использовать **ЯМР-спектроскопию** в анализе органических веществ (спин  $^1\text{H} = \frac{1}{2}$  отличается от спина  $^2\text{H} = 1$ ). Известны также другие изотопы с  $M \in [4,7]$ , но они нестабильны.

	$^1\text{H}$	$^2\text{H}$ (D)	$^3\text{H}$ (T)
название	протий	дейтерий	тритий
распростр. в природе	99.984 %	0.016 %	$10^{-15}$ %
масса изотопа	1.0078	2.0141	3.0160
период полураспада	стабилен	стабилен	12.3 года
спин ядра	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

Таблица 12.1. Основные свойства трех наиболее устойчивых изотопов водорода

Различия в строении изотопов влекут различия в свойствах соединений:  $E_{\text{св}}(\text{H-H})$  больше, чем  $E_{\text{св}}(\text{D-D})$  на 7.76 кДж/моль. В табличке сравниваются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ :

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
$d_{\text{max}}$ , г/см <sup>3</sup>	1	1.1053
$K_w$ (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

Таблица 12.2. Основные свойства обычной и тяжелой воды



Рис. 12.2. Ион оксония

**Атомарный водород (H)** имеет  $r = 37$  пм и может переходить в положительные («протон»,  $r = 21$  пм) и отрицательные (гидрид-ион,  $r = 133$  пм) ионы. Обратите внимание, что образование «протона» на самом деле не происходит, а радиус  $\text{H}^+$  отличается от радиуса протона, т.к. это эффективный радиус этой частицы в химических соединениях. В водных растворах частицы  $\text{H}^+$  практически нет, т.к. взаимодействуя с водой по донорно-акцепторному механизму, он образует ион **гидроксония**, или **оксония**, который выражается формулой  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Энергия ионизации водорода очень высока (13.6 эВ, или 1312 кДж/моль), в связи с чем одна из главных особенностей водорода заключается в том, что он не образует ионных соединений в природе.

Сродство к электрону хоть и положительно, но мало (0.75 эВ, или 72.35 кДж/моль), в связи с чем водород очень неохотно принимает электроны, проявляя степень окисления -1 только в соединениях с самыми активными металлами.

ЭО водорода по Полингу ниже, чем у большинства неметаллов (2.2), в связи с чем в водородных соединениях неметаллов он положительно поляризован.

## 12.2. Свойства простого вещества

Простое вещество водород ( $H_2$ ) — лёгкий бесцветный нетоксичный газ без цвета, запаха и вкуса. В смеси с воздухом или кислородом горюч и взрывоопасен. Растворим в этаноле и ряде металлов: железе, никеле, палладии, платине. Практически нерастворим в воде и большинстве растворителей.  $T_{пл} = 13.7$  К,  $T_{кип} = 20.1$  К.

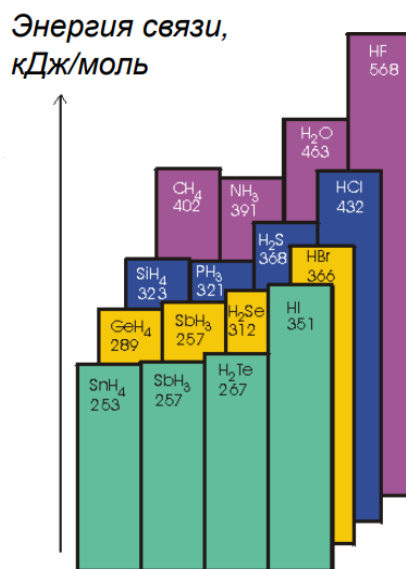


Рис. 12.3. Энергия связи Н-Э в водородных соединениях неметаллов

Молекулы  $H_2$  довольно прочны ( $E_{св}$  имеет довольно большое значение (432 кДж) в связи с эффективным перекрытием  $1s$ -АО атомов водорода), прочнее в соединениях элементов только связи Н-Ф и Н-О. Т.о., для того, чтобы водород мог вступить в реакцию, должна быть затрачена очень большая энергия.

Помимо атомарных ионов, водород способен образовывать также молекулярные ионы  $H_2^+$ ,  $H_2^-$  и  $H_3^+$  (менее устойчив, но стабилизирован тем, что есть трёхцентровая двухэлектронная связь, он имеет треугольное строение). Катион  $H_2^+$  более прочен из-за **эффекта разрыхления**: «При одинаковой кратности связи по  $E_{св}$  выигрывает та частица, которая имеет меньше электронов на разрыхляющих орбиталях».

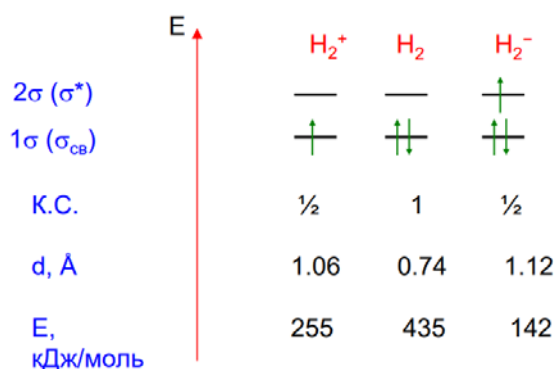
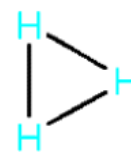


Рис. 12.4. Диаграмма МО  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2^-$ .

## 12.3. Получение

*В промышленности:*

1. **Электролиз водных растворов солей:**  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ . Реакция более предпочтительна, т.к. получается водород, свободный от примесей. Себестоимость метода очень высока, кроме того в растворе образуются нежелательные продукты, с которыми неясно, что делать. Интересно, что если проводить реакцию в сообщающихся сосудах, то уровень жидкости изменится, именно это позволило определить, что соотношение  $H:O = 2:1$ .

2. **Конверсия метана:**  $CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni, 1250 K} CO + 3H_2$ . Этот способ получения называется **риформингом**. Часто получающуюся смесь не разделяют, т.к. она нужна в оргсинтезе для получения метанола, такую смесь называют **синтез-газом**.

3. **Пропускание паров воды над раскаленным коксом при  $1000^\circ\text{C}$ :**  $H_2O + C \xrightarrow{1300 K} H_2 + CO, \Delta_r H_{298}^0 = 131 \text{ кДж/моль}$ . Минус в том, что реакция протекает только за счет энтропийного фактора, потому нужна повышенная температура, часто используют также **реакции сдвига**, которые смещают равновесие в пользу продуктов, например,  $CO + H_2O \xrightarrow{400^\circ\text{C}, Fe_3O_4} CO_2 + H_2, \Delta_r H^0 = -41 \text{ кДж/моль}$ . На этом этапе смесь легко разделить, т.к.  $CO_2$  поглощается слабыми щелочами, например, *известковой водой*.

### **В лаборатории:**

1. **Действие разбавленных кислот на металлы.** Для проведения такой реакции чаще всего используют цинк и разбавленную соляную кислоту:  $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

**Плюс:** реакция легко регулируема, позволяет создать гладкий ток водорода.

**Минус:** нет возможности взять сверхчистый цинк, в результате получается не очень чистый водород.

2. **Взаимодействие гидрида кальция с водой:**  $CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$

**Плюс:** реакция хорошо регулируема и позволяет получить чистый водород.

**Минус:**  $CaH_2$  очень гигроскопичен и хранить его сложно.

3. **Действие щелочей на цинк или алюминий:**  $2Al + 2NaOH + 10H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2$

**Плюс:** позволяет получить очень чистый водород – примесь  $Al_2O_3$  не мешает.

**Минус:** реакция идет очень бурно.

## **12.4. Химические свойства**

1. В связи с высокой  $E_{св}$  при обычных температурах без инициирования и в темноте водород реагирует только с единственным неметаллом — фтором, образуя HF:  $F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$ , реакция протекает со взрывом.

2. С большинством неметаллов и других сильных окислителей водород реагирует при повышенной T или, например, при освещении:  $H_2 + Cl_2 + \text{свет} \rightarrow 2HCl$  (цепная реакция, протекает со взрывом, на химфаке эта реакция послужила причиной замены стекла в демонстрационной вытяжке на плексиглас),  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{искра}} H_2O + Q$ .

Особый тип реакций с водородом – **цепные реакции**. Реакция ускоряется в присутствии инициаторов (например, при действии света или искры), причём распад одной молекулы инициатора приводит к превращению нескольких молекул реагирующих веществ. *Цепные реакции протекают довольно сложно, ветвятся и самоподдерживаются*, состоя из трех стадий: **инициация**, **развитие** и **обрыв цепи**. По такому механизму протекает, например, реакция  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ , вот ее упрощенная схема:

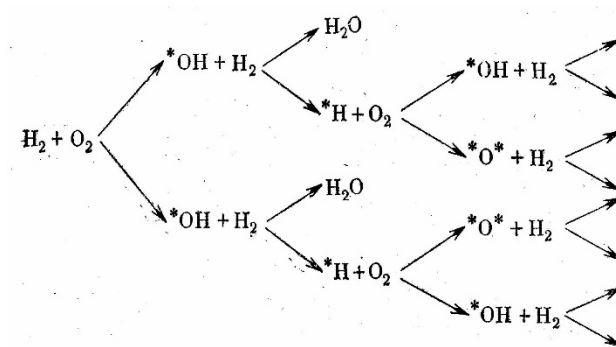


Рис. 12.5. Цепная реакция водорода и кислорода

3. Если сильного окислителя нет, требуется инициация, например, по принципу *гетеролитической диссоциации*. Принцип заключается в том, что молекула водорода *поляризуется* – один атом становится частично положительно, а второй – частично отрицательно заряженным.

Так, при взаимодействии с ZnO, где атомы Zn и O чередуются, водород на первой связи соединяется слабыми связями с его поверхностью, поляризуясь. В результате связь между водородами становится менее прочной и может разорваться. Именно на этом основано использование ZnO в качестве катализатора при реакции  $2H_2 + CO \xrightarrow{ZnO, 5 \text{ атм}, 500 \text{ К}} CH_3OH$ .

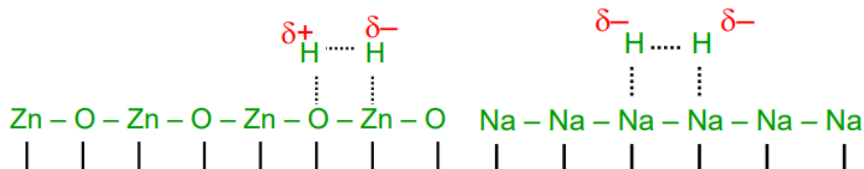


Рис. 12.6. Гетеролитическая (слева) и гомолитическая диссоциация

На этом же механизме основаны и следующие реакции:  $SiO + H_2 \rightarrow Si + H_2O$ .  $MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$ ,  $N_2 + 3H_2 \xrightarrow{Al_2O_3, Fe_2O_3} 2NH_3$  (*процесс Боша-Габера, промышленный синтез аммиака*).

4. Альтернативой является возможность *гомолитической диссоциации*. Так идет взаимодействие с Na и другими ЩМ и ЩЗМ.

В кристаллической структуре натрия атомы расположены друг от друга на равных расстояниях. При внесении в систему водорода каждый атом водорода взаимодействует с одним натрием, и оба атома приобретают частичный отрицательный заряд, после чего происходит электростатическое отталкивание, и связь рвется. Уже атомарный водород взаимодействует с натрием, переходя в его гидрид:  $2Na + H_2 \rightarrow 2NaN$ .

Записанные уравнения отражают **восстановительные свойства водорода**. Так, он может восстанавливать оксиды до металлов, что используют при получении металлов из руд:  $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$ .

Водород при смеси с воздухом образует взрывоопасную и пожароопасную смесь — *гремучий газ*. Наибольшую взрывоопасность этот газ имеет при объёмном отношении водорода и кислорода 2:1. То, как именно протекает эта реакция (простое горение или взрыв) зависит от соотношения давления и температуры и *отражено на графике ниже*. Т.к. график имеет специфическую форму, существует понятие **пределов гладкого протекания** данной реакции.

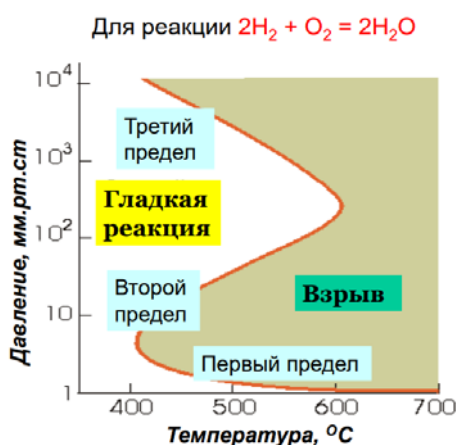


Рис. 12.7. График  $p(T)$  для реакции  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , на котором отражена зависимость характера протекания данной реакции при разных условиях

## 12.5. Применение

- При восстановлении металлов из руд.
- При производстве аммиака, метанола, мыла и пластмасс.
- При производстве маргарина из жидких растительных масел (гидрирование растительных жиров).
- Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E949 (упаковочный газ).
- Водород очень лёгок и в воздухе всегда поднимается вверх. Когда-то дирижабли и воздушные шары наполняли водородом. Но в 30-х гг. XX в. Произошло несколько катастроф, когда дирижабли взрывались и сгорали. В наше время дирижабли наполняют гелием, несмотря на его существенно более высокую стоимость.



(NH<sub>3</sub>) свойства или не проявляют (CH<sub>3</sub>). О них сейчас мы говорить не будем, т.к. о них будет подробно говориться в следующих лекциях.

- **Солеобразные гидриды** – гидриды ЩМ и ЩЗМ с ионным типом связи и решеткой типа NaCl. Получают их при взаимодействии металлов с H<sub>2</sub> при повышенной T:  $2Li + H_2 \rightarrow 2LiH$ . Они ведут себя как типичные соли: так, у них высокие T<sub>пл</sub>, как у солей ЩМ и ЩЗМ, также их кристаллическая структура похожа на структуру галогенидов соответствующих металлов:

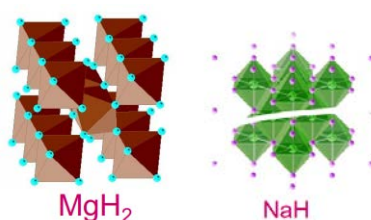


Рис. 12.10. Солеобразные гидриды

#### Химические свойства:

Взаимодействуют с водой:  $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$  (ЩМ, бурно),  $CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$  (ЩЗМ, медленно, получение водорода).

Взаимодействуют в неводных растворителях с различными соединениями, например, галогенидами, с образованием комплексных солеобразных соединений:  $4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{p\text{-ль-Et}_2O} Li[AlH_4] + 3LiCl$ ,  $4NaH + BCl_3 \xrightarrow{THF} Na[BH_4] + 3NaCl$ .

- **Металлические гидриды** – гидриды d- и f-металлов, по сути это растворы внедрения, это *нестехиометрические соединения*: так, в соединении YbH<sub>x</sub> x может быть любым до 2.86. Такие гидриды названы так из-за того, что для них характерна металлическая проводимость. Образуются при относительно невысоких температурах (порядка 700°C), а при более высоких идет их разложение до металла и водорода.

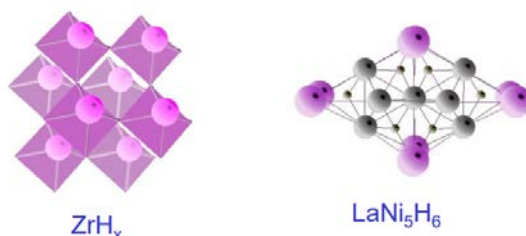


Рис. 12.11. Металлические гидриды

Существуют также гидриды интерметаллидов (**биметаллические, триметаллические** и т.д.), например, гидрид вещества  $\text{LaNi}_5$ , причем он образуется при комнатной  $T$  с приложением небольшого давления. При снятии давления соединение остается устойчивым, но при небольшом нагревании водород может высвобождаться. Такие интерметаллидные гидриды используют для хранения, получения и очистки водорода.

*Интересен гидрид палладия. 1 объем палладия может адсорбировать 850 объемов водорода, в связи с чем он интересен как сорбент, в том числе для хранения водорода.*

- **Смешанные (полимерные) гидриды** – это что-то между молекулярными и металлическими гидридами – они образуют интересную кристаллическую решетку с ковалентными связями, но не регулярную, их образуют Be, Mg, Cu, Zn, Al. Такие гидриды устойчивы к действию воды и разбавленных кислот. Гидрид цинка может быть получен, например, реакцией  $2\text{ZnI}_2 + \text{Li}[\text{AlH}_4] \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} 2\text{ZnH}_2 + \text{LiI} + \text{AlI}_3$ , а гидрид меди – реакцией  $4\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CuH} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ .

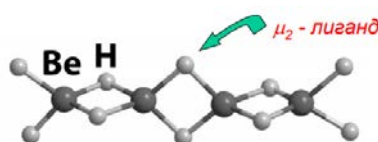


Рис. 12.12. Строение гидрида бериллия

**Рассмотрим  $\text{BeH}_2$** , который при высокой температуре существует в виде отдельных молекул, а при низкой складывается в полимер таким образом, что Be связывается с 4-мя водородами так, что они складываются вокруг него тетраэдр, а каждый водород связывается с двумя атомами Be, т.е. является **мостиковым лигандом** ( $\mu_2$ -лигандом).

### 12.6.1. Вода и пероксид водорода

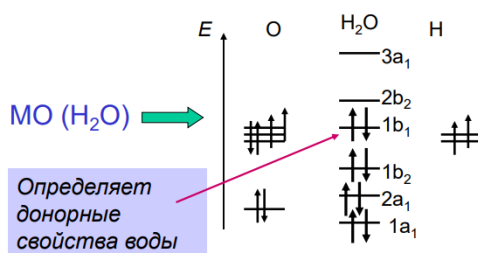


Рис. 12.13. Диаграмма МО воды

**Вода** – молекулярный гидрид кислорода, который имеет угловое строение, причем  $\angle(\text{H-O}) = 96$  пм, а валентный угол равен  $104.5^\circ$ . С точки зрения метода Гиллеспи ее можно

рассматривать как псевдотетраэдрическую молекулу. С точки зрения метода МО у воды имеется несвязывающая орбиталь, на которой находится активная неподеленная пара, обуславливающая донорные свойства воды (например, при образовании  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Наиболее типичная структура воды проявляется в структуре льда **1 типа** – здесь каждый кислород окружен 4-мя водородами – два из них связаны с ним ковалентно, а два – водородными связями с неподеленными электронными парами (*т.е. образуется рыхлая структура из псевдотетраэдров*). Если структуру льда разрушить, образуется жидкая вода, которая по плотности превосходит лед, что уникально ( $d_{\text{ж}} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ,  $d_{\text{ТВ}} = 0.92 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ). Что интересно – вода не бесцветна, а окрашена в голубой цвет (в большом объеме). Еще одно важное свойство – способность к автоионизации с  $K_w = 10^{-14}$ .

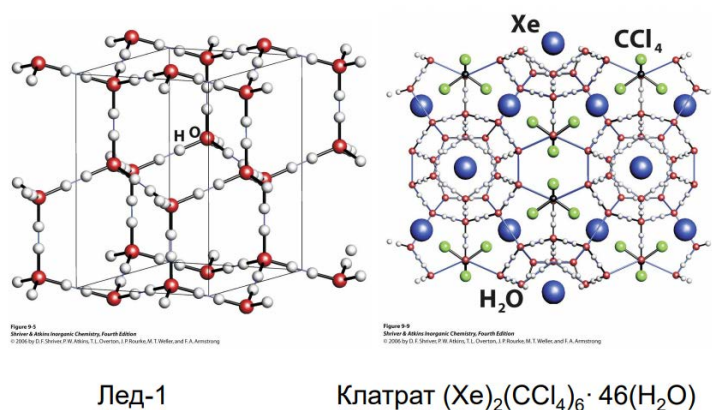
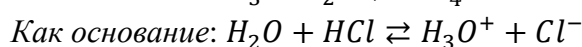
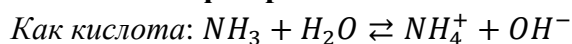


Рис. 12.14. Структура льда и клатратов

### Химические свойства:

#### 1. Условная амфотерность:



Сила воды как кислоты и основания равна – имеет место идеальная амфотерность.

2. **Окислитель:**  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2$  (мы не можем представить эту реакцию, т.к. алюминий покрыт оксидной пленкой),  $\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) + 3\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ .

3. **Восстановитель:**  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CoF}_3 \rightarrow 4\text{CoF}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HF}$ .

**Пероксид водорода** – бледно-голубая жидкость (но тут цвет нельзя наблюдать из-за того, что чистая перекись – взрывчатое вещество, и его надо разбавлять, а при концентрациях более 30% - стабилизировать солями металлов). Плавится она при  $-0.4^\circ\text{C}$ , а вот кипит (с разложением, практически взрывообразным) при более высокой температуре в  $152^\circ\text{C}$ . Получают ее по очень простой обменной реакции:  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

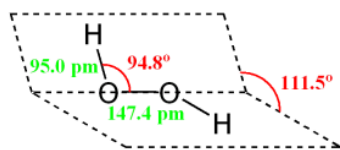


Рис. 12.15. Молекула пероксида водорода

### Химические свойства:

- Слабая кислота:**  $H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$ , реагирует с щелочами:  $H_2O_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2O_2 + 2H_2O$ .
- Разлагается с выделением тепла:**  $H_2O_2(ж.) \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 98 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .
- Окислитель:**
  - Сильный в кислой среде (даже сильнее, чем  $KMnO_4$ ):  $2NaI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ ,  $E_{H_2O_2/H_2O}^0 = +1.78 \text{ В}$ . Выделяется иод, который заметен, например, в слое неполярного растворителя.
  - Средней силы в щелочной:  $2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O$ ,  $E_{H_2O_2/H_2O}^0 = +1.14 \text{ В}$ .
  - **Гетерогенный** (осадок окисляется, не переходя в раствор):  $PbS(тв.) + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4(тв.) + 4H_2O$
- Восстановитель:**
  - В кислой среде:  $4KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$ ,  $E_{O_2/H_2O_2}^0 = +0.68 \text{ В}$
  - Более слабый в щелочной среде:  $2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O$ ,  $E_{O_2/H_2O_2}^0 = +0.15 \text{ В}$ .



Рис. 12.16. Пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства

## Лекция 13. 1 группа: ЩМ

### 13.1. Свойства элементов

**S-блок ПСЭ** включает в себя две группы: **1 (ЩМ)** и **2 (ЩЗМ, Mg и Be)**. Мы начнем изучение S-блока с 1 группы, которая включает в себя **литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs)** и радиоактивный элемент **франций (Fr)**, *самый устойчивый изотоп которого имеет время полураспада около 20 минут*. Рассматривать химию Fr мы не будем, т.к. это дело неблагодарное и неизученное.

**Электронная конфигурация валентного уровня:**  $ns^1$ , потому вся химия направлена на отрыв этого электрона. Теоретически, на орбиталь можно посадить ещё один электрон, но по энергетическим соображениям, это сделать намного труднее – ведь там уже есть электрон, *и он не хочет получить соседа, который будет отравлять жизнь*.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	[He]2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>
$R_M$ (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
$R_{M+}$ (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
$I_1$ (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
$\chi^P$	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
$\chi^{A-R}$	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
С.О.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

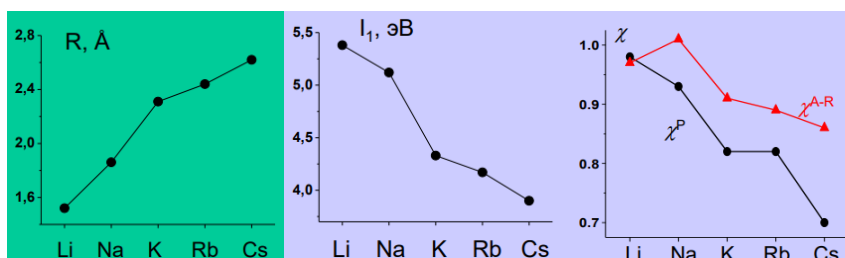


Рис. 13.1. Свойства ЩМ

**Атомные и ионные радиусы закономерно увеличиваются по мере движения по группе**, но все же это не прямая, т.к. между Na и K находится 8 элементов, а между K и Rb – 18, причем это d-элементы – в этом периоде идет заполнение 3d-подуровня, который экранирует ядро, и происходит **d-сжатие** – как результат, увеличение r не столь велико.

**Потенциал ионизации цезия чрезвычайно мал** (меньше 4 эВ), потенциалы других металлов тоже невелики (*идет уменьшение при движении по группе за счет увеличения*

радиуса и появления d-подуровней, которые уменьшают эффективный заряд ядра), в связи с этим эти металлы существуют в растворах в виде однозарядных катионов.

Чтобы продолжить разговор, надо пояснить различие между двумя наиболее используемыми шкалами электроотрицательности:

1. **Шкала Полинга** ( $\chi^P$ ) экспериментальная – получающаяся величина взята из термодинамических данных.
2. **Шкала Оллерда-Рохова** ( $\chi^{A-R}$ ) расчетная, она учитывает электронное строение, константу экранирования и эффективный заряд ядра атома.

В 1 группе ЭО закономерно уменьшается, хоть две шкалы и не совпадают. Это значит, что чем ниже элемент находится в группе, тем больше он стремится отдать свой электрон. Т.к. все значения меньше единицы, это значит, что все щелочные металлы не являются ЭО элементами. Таким образом, почти во всех соединениях (за редчайшими исключениями) любой щелочной металл проявляет себя в С.О. +1.

## 13.2. Свойства простых веществ

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°C)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°C)	1342	883	759	688	671
d (г/см <sup>3</sup> )	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E <sub>M+M</sub> (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.98	-3.03
$\Delta_{\text{ат}}H_{298}^0$ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E <sub>M-M</sub> (кДж/моль)	110	74	55	49	44
Цвет в пламени	Красный	Желтый	Фиолетовый	Розовый	Голубой

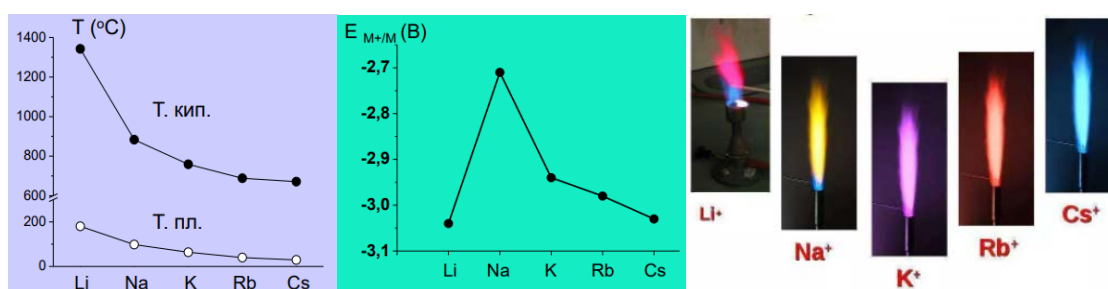


Рис. 13.2. Свойства простых веществ

ЩМ мягкие, их очень легко разрезать скальпелем, а натрий можно разломить шпателем. Они и их соединения могут гореть, окрашивая пламя горелки. Их  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  невелики, они закономерно уменьшаются при движении вниз по группе: у цезия  $T_{\text{пл}} = 29^\circ\text{C}$ , а у Rb  $T_{\text{пл}}$

= 40°C, а потому можно получить ампулы с жидким Cs и Rb. **Эти 2 металла экстремально реакционноспособны**, при вскрытии ампулы может произойти взрыв. Металлы очень легкие, 3 металла из 5 легче воды. Все ЩМ имеют одинаковую структуру, причем атомы находятся на большом удалении – дело в том, что валентный электрон всего один (атомам нечем взаимодействовать), и электрон безболезненно может перейти в электронный газ только при условии большого расстояния между атомами. Отсюда следуют низкие значения энергии атомизации,  $E_{св}$ ,  $T_{пл, кип}$ .

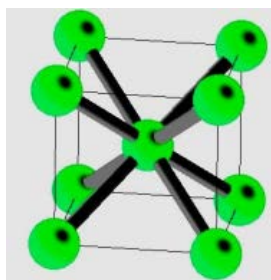


Рис. 13.3. Кристаллическая структура ЩМ

$E_{Me^+/Me}^0$  сильно отрицательны (эти металлы – сильнейшие восстановители), при этом, казалось бы, логики в их изменении нет. Дело в том, что этот потенциал измеряется в водном растворе и учитывает также энергию взаимодействия с водой и образования решетки, эти энергии наслаиваются, и получается картинка, которая получается.

### 13.3. Получение и нахождение в природе

Первые 3 ЩМ широко представлены в природе, но только в составе соединений, остальные довольно редки. **Минералы** (бывают *солеобразные* (K, Na) и *силикатные* (Li)):

Li	Сподумен ( $LiAlSi_2O_6$ )
Na	Галит (NaCl), мирабилит ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ), чилийская селитра ( $NaNO_3$ ), бура ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), криолит ( $Na_3AlF_6$ )
K	Сильвин (KCl), карналлит ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), сильвинит ( $KCl \cdot NaCl$ ), мусковит ( $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ , назван в честь Москвы)
Rb, Cs	Сопутствуют калию, <b>не имеют своих минералов</b>

Таблица 13.1. Минералы ЩМ

Лучше всего поставлено **получение натрия (процесс Даунса)**, суть его в электролизе расплава  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  при  $580^\circ\text{C}$  ( $\text{CaCl}_2$  добавляют, чтобы понизить  $T_{\text{пл}}(\text{NaCl})$ , которая без него равна  $800^\circ\text{C}$ ). В результате на катоде выделяется натрий ( $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ ), на аноде – хлор ( $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ ), их разделяют в пространстве, **натрий собирают в резервуарах из особо стойких сплавов**. Хранят натрий в ампулах **под керосином**, т.к. иначе он взаимодействует с парами воды в воздухе или с кислородом в его составе.

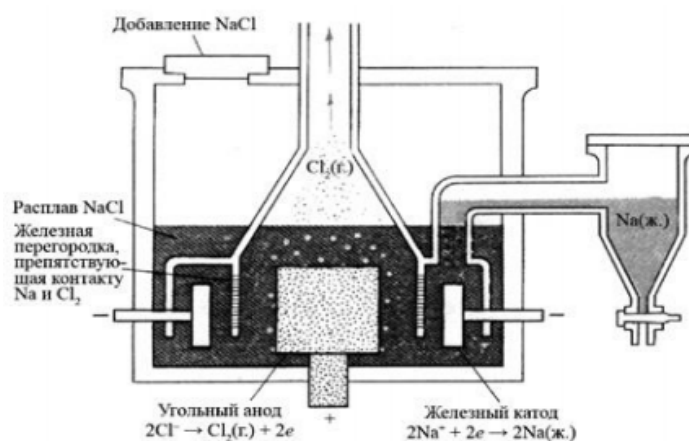


Рис. 13.4. Процесс Даунса

### Получение других ЩМ:

1. **Соединения лития переводятся в оксид**, который затем восстанавливается кремнием при добавлении  $\text{CaO}$ :  $2\text{Li}_2\text{O} + \text{Si} + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Li}$  (кремний и  $\text{CaO}$  связываются в очень тугоплавкий силикат).
2. **Калий** получают из фторида путем его восстановления:  $\text{KF} + \text{CaC}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{C} + 2\text{K}$ .
3. **Рубидий** получают очень сложным способом – из хлорида путем замещения на кальций:  $2\text{RbCl} + \text{Ca} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{Rb}$ .
4. **Цезий** получают по реакции:  $2\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Zr} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{Cs}$ . В результате **цезий является одним из самых дорогих металлов**.

## 13.4. Применение

**Li** — источники тока, аккумуляторы в сотовых телефонах (см. выше их принцип действия:  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ).

**Na** — в химической (особенно в составе щелочи) и пищевой ( $\text{NaCl}$ , питьевая сода) промышленности, в хлоралкиновом производстве, при производстве стекла, удобрений и в медицине.

**K** — производство удобрений, медицинское применение, а также во многих других сферах в составе щелочи (слово «калий» произошло от корня «alkali» - «щелочь»).

**Rb, Cs** — в оптических устройствах, Cs также применяют в *атомных часах*, реперная точка (единица времени) выбрана в связи с частотой ядерных переходов в атоме цезия.

### Получение кальцинированной соды (метод Сольвэ):

Оборот кальцинированной соды – свыше 30 млн. тонн в год. Методу Сольвэ не менее 100 лет, тем не менее он до сих пор востребован. Он заключается в последовательном выполнении двух процессов:

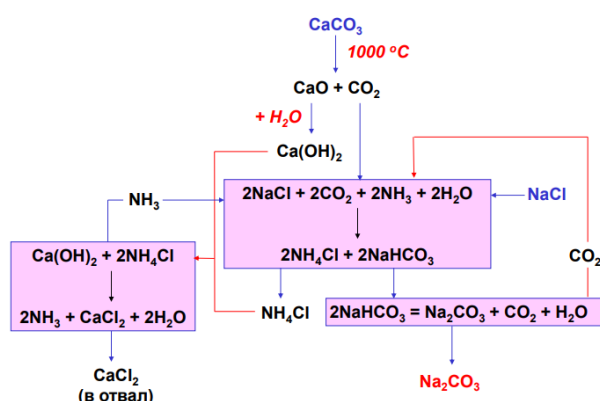


Рис. 13.5. Получение соды (метод Сольвэ)

1. **Насыщение рассола NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> (т.е. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>):**  $NaCl + 2CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$ , фактически это обменный процесс *Питьевая сода может выводиться из процесса.*

2. **Разложение бикарбоната натрия:**  $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$  с образованием стиральной соды.

Казалось бы, все просто, но на самом деле процесс разветвленный. Основной смысл – *возвращение в производственный цикл углекислого газа и аммиака:*

3. Хлорид аммония, образующийся на стадии (1), улавливают известковой водой (ее берут путем разложения CaCO<sub>3</sub> и взаимодействия CaO с водой, отсюда же, к слову, берут и CO<sub>2</sub>, нужный для технологического процесса):  $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$ . Полученный аммиак возвращают в производственный цикл.

Таким образом, *единственным отходом производства является лишь только хлорид кальция.* Хлорид (технический) не выбрасывают, а используют, например, для борьбы с гололедом или в химическом практикуме. В связи тем, что в технологический процесс вовлечен кальций, соду и называют *кальцинированной.*

## 13.5. Биологическая роль

В биологии велика роль натрия и калия. В клетке поддерживается очень тонкий баланс  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  -  $\text{Na/K}$ -насос создает высокую концентрацию  $\text{Na}^+$  вне клетки, а  $\text{K}^+$  внутри клетки. Транспорт катионов против градиента концентрации используется, например, при проведении нервного импульса.

## 13.6. Химические свойства

- 1. Взаимодействие с водой** — бурная реакция для всех металлов:  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ . При работе с ЦМ надо быть предельно аккуратным: так, от натрия посуда отмывается специальными растворителями (бутиловый и изобутиловый спирт), а от калия избавляются дополнительно в специально прорезиненных халатах, масках и в резиновых перчатках, потому что иначе можно очень сильно повредиться.
- 2. Окисление кислородом**, что интересно, идет с образованием разных продуктов в случае разных металлов: при реакции  $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$  образуется оксид, при реакции  $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$  – пероксид, а при реакции  $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$  (а также в случае Rb и Cs) – надпероксид. При этом металл во всех этих веществах имеет степень окисления +1, т.к. кислород в них выполняет разную функцию. Если  $\text{Na}_2\text{O}_2$  имеет белый окрас, то соединения  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  и  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  имеют ярко-оранжевый окрас. Если в образце соединений соответствующих металлов обнаружится оранжевый окрас (он может образоваться сам по себе), то это знак того, что с образцом работать больше нельзя – эти пероксиды чрезвычайно опасны.
- 3. Образование озонидов** (известны только озониды K, Rb, Cs, очень взрывоопасны, но они не могут образоваться сами по себе, как пероксиды):  $6\text{KOH}(\text{тв.}) + 4\text{O}_3 \rightarrow 2\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{KO}_3$ .
- 4. Окисление галогенами** (происходит бурно для всех металлов и галогенов, потому что галогениды получают реакцией с соответствующими кислотами):  $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$ .
- 5. Образование солеобразных гидридов**:  $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaN}$ .
- 6. Растворение в жидком аммиаке** протекает в 2 стадии: сначала образуется синезеленый электропроводный раствор (за счет сольватированных ионов), а затем наступает равновесие (раствор обесцвечивается, выделяется газ):  $2\text{Na} + 2\text{NH}_3(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{NaNH}_2$ .
- 7. С кислотами**:  $2\text{Na} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2$  (кислоты-неокислители),  $8\text{Na} + 10\text{HNO}_3(30\%) \rightarrow 8\text{NaNO}_3 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$  (кислоты-окислители).
- 8. Рубидий и цезий** образуют необычные соединения со странной кристаллической структурой и брутто-формулой – субоксиды ( $\text{Rb}_9\text{O}_2$ ,  $\text{Rb}_6\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_7\text{O}$  и т. д.), которые, казалось бы, нарушают все типичные степени окисления. В любом субоксиде, можно найти некие кластерные объекты, которые, взаимодействуя,

передают электроны в зону проводимости, что обуславливает их металлические свойства. Поэтому вместо того, чтобы говорить, что Rb и Cs имеют промежуточную степень окисления между 0 и +1, говорят, что степени окисления обычные (+1 для ЩМ и -2 для кислорода), но есть некоторое количество электронов, не привязанных к какому-либо атому в субоксиде, которые компенсируют валентный дисбаланс.

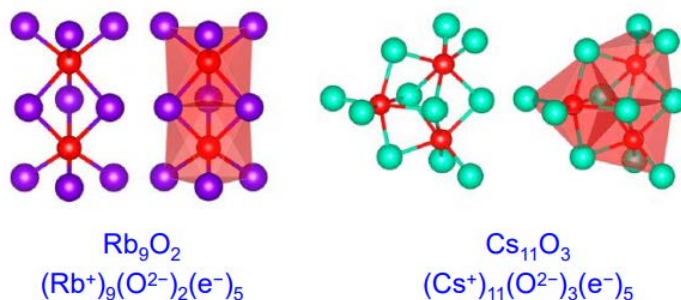


Рис. 13.6. Структура субоксидов Rb и Cs

**В связи с малым радиусом, Li обладает своими свойствами (помимо перечисленных):**

1. **С азотом** (что само по себе редкость), образуя нитрид:  $6\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$ . Остальные металлы реагируют с азотом только при сильном нагревании, однако жидкая Na-K-эвтектика с азотом реагирует при н.у.
2. **С углем**, образуя не очень устойчивые карбиды:  $\text{Li}_2\text{C}_2$  и  $\text{Li}_4\text{C}_3$ .
3. **Образует много плохо растворимых в воде солей**, например, фторид, карбонат, фосфат, моногидрофосфат и т.п.

**Нерастворимые соли натрия:**  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , они раньше использовались в аналитической химии для количественного определения натрия в растворе.

**Нерастворимые соли K, Rb, Cs** однопипны, растворимость в ряду как правило падает:  $\text{XClO}_4$ ,  $\text{X}[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{XMnO}_4$  ( $\text{KMnO}_4$  малорастворим, растворимость – всего 7 массовых процентов),  $\text{X}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{X}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и т.д..

4. **В твердой фазе гидроксид и карбонат при нагревании разлагаются:**  $2\text{LiOH} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (соответствующие соединения других ЩМ плавятся и кипят без разложения)
5. **Не образует квасцов.**

## 13.7. Соединения

### 13.7.1. Галогениды

Галогениды ЩМ по кристаллической структуре делятся на два типа:

- I. **Li-Rb** — тип NaCl. Металл окружен 6 галогенами, образующими октаэдр.
- II. **Cs** — тип CsCl. Каждый атом окружен 8 галогенами, которые образуют куб.

То есть, координационное число металла возрастает в виде отклика на увеличивающийся радиус. Связь между галогенами и металлами преимущественно ионная. По энтальпии образования наиболее устойчивыми являются фториды (причем от Li к Cs устойчивость растет, для солей остальных галогенов же наблюдается обратная тенденция).

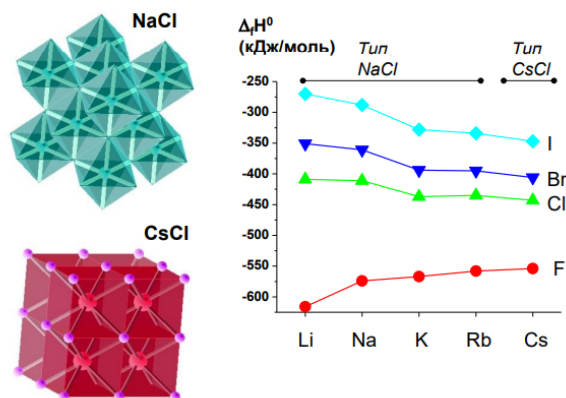


Рис. 13.7. Галогениды ЦМ

### 13.7.2. Оксиды, пероксиды, надпероксиды, гидроксиды

#### Получение оксидов:

1. Удивительно, но оксиды образуются легко только в случае Li ( $2Li + O_2 \rightarrow Li_2O$ ).
2. В случае натрия оксиды получают из пероксида ( $Na_2O_2 + 2Na \rightarrow 2Na_2O$ ), нитрита и чистого Na ( $2NaNO_2 + 6Na \rightarrow 4Na_2O + N_2$ ), нитрата и азида ( $5NaN_3 + NaNO_3 \rightarrow 3Na_2O + 8N_2$ ) или щелочи и чистого натрия ( $2NaOH + 2Na \rightarrow 2Na_2O + H_2$ ).
3. В случае K, Rb и Cs оксиды получают из надпероксидов ( $XO_2 + 3X \rightarrow 2X_2O$ ).

**Получение гидроксида натрия – хлоралкалиновое производство** — электролиз раствора NaCl с инертным анодом и диафрагмой. На катоде происходит процесс:  $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ , а на аноде – процесс  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ . Суммарно процесс отражает уравнение:  $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$ . Процесс применяют как для получения щелочи, так и для получения хлора.

#### Химические свойства:

1. Все 3 типа взаимодействуют с водой с образованием щелочей:  $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$ ,  $Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$ ,  $2KO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2 + O_2$ .
2. Пероксиды и надпероксиды – окислители (не из-за металла, а из-за аниона) и используются в разных сферах. Так, надпероксид калия и пероксид натрия используют для регенерации кислорода в условиях подводных лодок ( $KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$ ) и улавливания угарного газа ( $Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3$ ).
3. Гидроксиды (кроме LiOH) хорошо растворимы в воде (такие гидроксиды называют щелочами, потому LiOH щелочью не является) и плавятся без разложения. В ряду

LiOH-NaOH-KOH-RbOH-CsOH происходит увеличение радиуса металла, и как следствие ослабление связи М-ОН и увеличение  $\alpha$ , т.е. *сила оснований растет*.

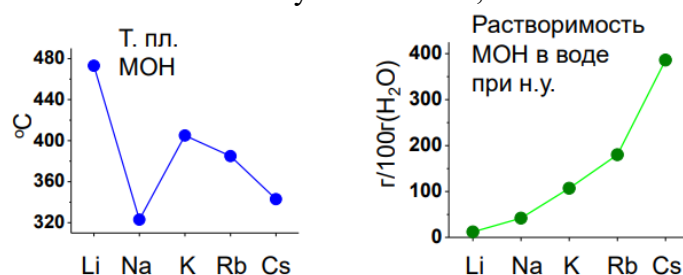


Рис. 13.8. Изменение параметров соединений MOH в ряду Li-Na-K-Rb-Cs

### 13.7.3. Комплексы

ЩМ удивительны тем, что они практически не образуют ковалентных комплексов. Но есть другой метод создать комплекс с ЩМ – захватить его туда и закрыть, для этого используются специфические лиганды, например, **crowн-эфир** (по форме – немного сплюснутый октаэдр) и **криптан** (более сложные эфиры), причем захват идет чисто геометрический. В таких комплексах ЩМ приобретают отрицательную степень окисления (за счет добавления  $e^-$  на 1s-подуровень), что само по себе – очень редкое явление. С цезием и вовсе образуются **электриды**, когда анион – электрон, а катион – комплекс. Li очень мал по радиусу, поэтому для него захват неосуществим.

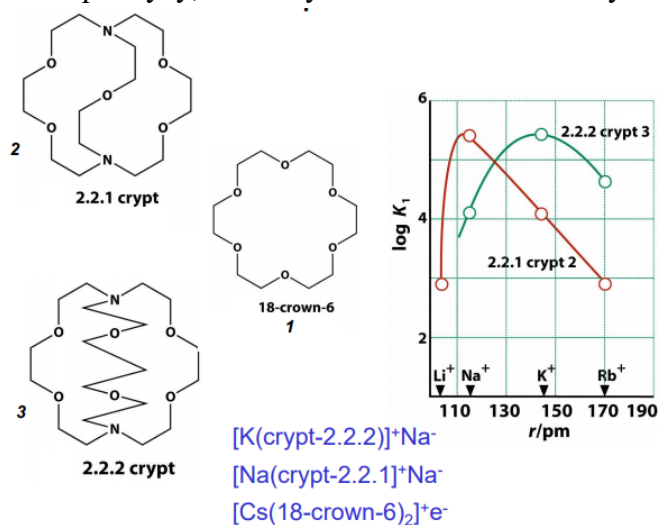


Рис. 13.9. Комплексные соединения ЩМ и соответствующие им лиганды

## Лекция 14: 2 группа.

### 14.1. Свойства элементов

2 группа включает в себя бериллий (Be), магний (Mg) и щелочноземельные металлы — кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и неустойчивый (но менее радиоактивный, чем Fr) радий (Ra). Названия «щелочноземельные» возникло из-за того, что гидроксиды этих элементов ведут себя как щелочи, а их оксиды нерастворимы в воде (такие оксиды называли «землями»). К ЩЗМ часто присоединяют магний, потому как гидроксид магния в воде растворим, хоть и слишком мало.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	[He]2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Kr]5s <sup>2</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>
R <sub>M</sub> (Å)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.17
R <sub>M<sup>2+</sup></sub> (Å)	0.27	0.72	1.00	1.18	1.35
I <sub>1</sub> (эВ)	9.33	7.63	6.12	5.68	5.20
I <sub>2</sub> (эВ)	18.2	15.0	11.9	11.0	10.0
χ <sup>P</sup>	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
χ <sup>A-R</sup>	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97
С.О.	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2

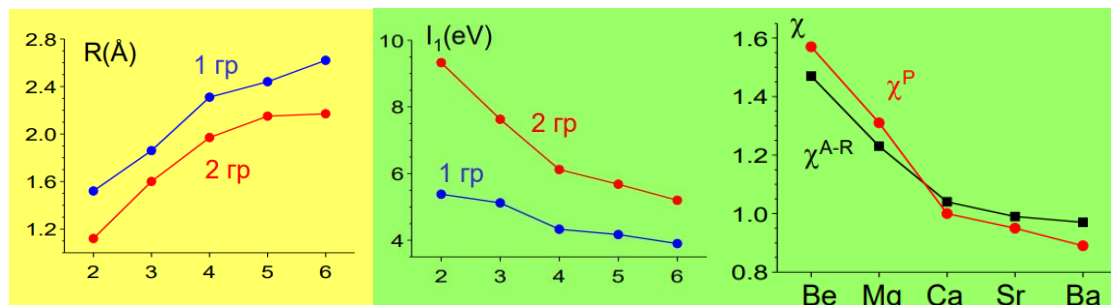


Рис. 14.1. Свойства элементов 2 группы

Электронная конфигурация внешнего уровня:  $ns^2$ , т.е. АО полностью заполнена. Если посмотреть на энергию s- и p-АО, то можно заметить, что есть энергетический зазор, который говорит о том, что добавление электрона на p-орбиталь энергетически не выгодно. Это значит, что ЩЗМ, в отличие от ЩМ, никогда не могут быть анионами и всегда будут иметь положительные степени окисления.

Атомный радиус закономерно увеличивается, но из-за d-сжатия неравномерно: при переходе от Mg до Ca (разница 8 элементов) он увеличивается на 37 пм, а от Sr к Ba (18 элементов) — на 2 пм. Радиусы катионов тоже возрастают, причем намного быстрее: так,

$\text{Be}^{2+}$  в 2.5 раза меньше, чем  $\text{Mg}^{2+}$ . Это одна из главных причин, почему бериллий сильно отличается по своим свойствам.

**Первые потенциалы ионизации ( $I_1$ ) от Be к Ba убывают, причем абсолютные их значения невелики** – эти элементы в достаточной степени металличны и легко перейдут в состояние катиона. При переходе от Ca к Sr и от Sr к Ba эта разница уже не столь велика.

Однако, **вторые потенциалы ( $I_2$ ) достаточно велики** (у Be и Mg они больше, чем у водорода), что говорит о том, что *истинные* ионы  $\text{Me}^{2+}$  (истинный заряд меньше, чем 2+) для Mg и Be слабохарактерны – подмешивается ковалентная составляющая.

**Электроотрицательность закономерно падает при движении вниз по группе**, особенно сильно – при переходе от Be к Mg и от Mg к Ca.

**Наиболее характерные С.О.:** 0 и +2. Есть очень небольшое число кластерных соединений Be и Mg, где проявляются иные, промежуточные (как правило, не целые), степени окисления (между 0 и +2).

Таким образом, по многим параметрам Ca, Sr, Ba образуют триаду (они между собой очень похожи), Mg выпадает из этой триады, а Be и вовсе «болтается в своих сферах».

## 14.2. Свойства простых веществ

Элементы 2 группы по физическим свойствам разнообразнее ЩМ. Так,  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  от бериллия к барию в целом убывают, но делают они это очень немонотонно (так,  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  кальция выше, чем магния, также  $T_{\text{кип}}$  бария выше, чем стронция). При переходе от Be к Mg плотность уменьшается, а потом идет в рост. *Дело в том, что эти металлы имеют разную решетку:*

1. Be и Mg кристаллизуются с образованием структуры типа Mg (*ГПУ-решетка*).
2. Ca и Sr имеют кристаллическую структура меди (*ГЦК-решетка*).
3. Ba имеет кристаллическую структуру железа (*ОЦК-решетка*). Тем не менее, т.к. железо – ферромагнетик, а барий – диамагнетик, такой тип строения, как у Ba, принято называть структурой типа вольфрама.

**Электродные потенциалы всех металлов группы – сильно отрицательны**, при этом при движении вниз они убывают – между Be и Ca это происходит резко, а вот потенциал  $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$  у Ca, Sr и Ba почти одинаков. Исходя из значений потенциалов, все металлы должны восстанавливать воду, тем не менее бериллий не взаимодействует с водой из-за кинетических затруднений (Be слишком компактный).

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Т.пл. (°C)	1280	650	850	768	714
Т.кип. (°C)	2472	1090	1494	1382	1805
d (г/см <sup>3</sup> )	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51
E <sub>M<sup>2+</sup>/M (В)</sub>	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.90
Δ <sub>ат</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> (кДж/моль)	324	146	178	164	178
Стр. тип	Mg	Mg	Cu	Cu	Fe

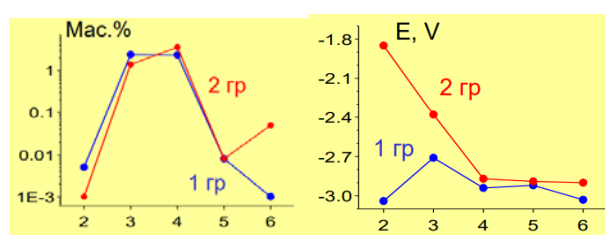
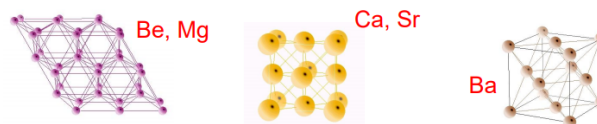


Рис. 14.2. Свойства простых веществ

### 14.3. Получение и нахождение в природе

Все элементы 2 группы (кроме Ra) образуют большое количество *минералов*, это либо сульфатно-карбонатные соли (характерны для Ca, Sr, Ba), либо силикаты (*более характерны для Mg*). Магний и кальций входят в десятку самых распространенных элементов в природе — более 1 массового процента в земной коре. Бария *значительно больше*, чем цезия, что является геохимической загадкой (несмотря на *правило Гаркинса*, согласно которому *четных элементов всегда больше, чем нечетных* – дело в том, что оно много где не правомерно – так, алюминия очень много, хоть это и нечетный элемент). **Промышленно значимые минералы:**

**Be** Берилл ( $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$ ), изумруд ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ), аквамарин ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ), хризоберилл ( $Be(AlO_2)_2$ )

Be – особый элемент, он очень редко встречается с ЦЗМ, но часто соседствует с Al, Si, B. Окраска связана с примесями – зеленый обусловлен заменой Al на Cr, голубой – заменой Be на Fe

**Mg** Магнезит ( $MgCO_3$ ), доломит ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , всегда немного окрашен за счет замещения Mg на Mn), оливин (или хризолит,  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ , на Земле есть

оливиновый пояс, из-за которого Mg и Fe очень распространены), **карналлит** ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )

**Ca** **Гипс** ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), **мел**, **мрамор**, **известняк**, **кальцит** ( $CaCO_3$ )

**Sr** **Целестин** ( $SrSO_4$ ), **стронцианит** ( $SrCO_3$ )

**Ba** **Витерит** ( $BaCO_3$ ), **барит** ( $BaSO_4$ )

Таблица 14.1. Некоторые минералы ЩЗМ, Mg и Be



Рис 14.3. Некоторые минералы ЩЗМ, Mg и Be

Лучше всего поставлено **получение магния** из доломита (которого на Земле много):

1. Сначала происходит **обжиг доломита**:  $MgCO_3 \cdot CaCO_3 \rightarrow MgO + CaO + 2CO_2$ .
2. Продукты **обрабатывают силицидом железа**:  $2MgO + 2CaO + FeSi \rightarrow 2Mg + Fe + Ca_2SiO_4$ , реакция обусловлена разными свойствами магния и кальция.
3. Магний и железо имеют разные  $T_{пл}$ , благодаря этому **их легко разделить**.
4. **Магний очищается** путем добавления  $HCl$  ( $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$ ) с последующим электролизом расплава:  $MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$ .

**Получение других металлов 2 группы:**

1. **Бериллий** получают по-разному в зависимости от минерала, но чаще всего используется процесс  $BeF_2 + Mg \xrightarrow{1200^\circ C} MgF + Be$ .
2. **Ca, Sr, Ba** переводят в оксид обжигом минералов, а затем используют **алюмотермическую** реакцию:  $CaO + 2Al \rightarrow 3Ca + CaAl_2O_4 + Q$ . Часто, стронций и барий являются примесью в соединениях Ca и добываются как побочные продукты.

## 14.4. Применение

**Be** — нейтронные отражатели, изготовление легких и прочных сплавов.

Недостаток сплавов бериллия заключается в его токсичности (ведет к болезням легких, накапливается в организме – *кумулятивный эффект*) и относительной дороговизне. Соединения бериллия имеют сладкий вкус (ранее, по этой причине он назывался **глюциний**). Название «бериллий» происходит от немецкого корня, который переводится как «очки» (дело в том, что берилл раньше применяли для изготовления линз из-за его оптических свойств).

**Mg** — применяется в авиастроении (получают легкие и прочные сплавы с другими металлами), медицине, пиротехнике (*серебристое пламя*), органическом синтезе;

**Ca** — применяется в оптике ( $\text{CaF}_2$ ), металлургии, медицине (кости состоят из фосфатов кальция), при производстве соды, цемента и бетона, в пиротехнике (*оранжевое пламя*);

**Sr** — применяется в пиротехнике (*красное пламя*), получил свое название, благодаря названию шотландской деревни, в которой он активно использовался для окрашивания пламени;

**Ba** — применяется для поглощения рентгеновских лучей ( $\text{BaSO}_4$ , контрастирование), в красках и пигментах, в пиротехнике (*зеленое пламя*), в т.ч. в бенгальских огнях.

## 14.5. Химические свойства

### 1. Все металлы окисляются кислородом:

Be, Mg, Ca (а также Sr и Ba при T, отличающейся от 500-700°C) дают оксид:  $2\text{Be} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{BeO}$ , Sr, Ba при T = 500-700°C дают пероксид:  $\text{Ba} + \text{O}_2 \xrightarrow{500-700^\circ\text{C}} \text{BaO}_2$ .

2. **Be и Mg реагируют с азотом:**  $3\text{Mg} + \text{N}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Mg}_3\text{N}_2$  (нитрид магния, гидролизуется и дает щелочную реакцию)

3. **Ca, Sr, Ba реагируют с водой без нагревания, Mg – с нагреванием:**  $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . Гидроксиды кальция, стронция и бария хорошо растворимы в воде и являются щелочами, гидроксид магния щелочью не является, т.к. он малорастворим.

4. **Все металлы реагируют с кислотами:**  $\text{Ca} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2$ , но бериллий пассивируется в  $\text{HNO}_3$  (конц.), на его поверхности образуется очень прочная оксидная пленка.

5. **Be растворяется в щелочах:**  $\text{Be} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ .

6. **Mg растворим в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а бериллий – в  $\text{NH}_4\text{F}$ :**

$Mg + 2NH_4Cl + 2H_2O \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2$  (дело в том, что  $Mg(OH)_2$  создает щелочную среду).

$Be + 4NH_4F + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2[BeF_4] + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2$  (дело в том, что бериллий образует стойкие комплексы).

7. **Все металлы** (в т.ч. бериллий) **реагируют с электроотрицательными элементами:** галогенами ( $Be + Cl_2 \rightarrow BeCl_2$ , образуется соединение, похожее на  $BeH_2$  – полимерная структура с двумя мостиковыми хлорами), серой ( $Ca + S \rightarrow CaS$ ), фосфором ( $4Ba + 3P_4 \rightarrow 4BaP_3$  – соединение с неочевидной степенью окисления, образуется сложное вещество, где есть  $P^{-1}$  и  $P^0$ ).
8. **Ca, Sr, Ba растворяются в жидком аммиаке** и тем самым напоминают щелочные металлы:  $Sr + 2NH_3 \rightarrow Sr(NH_2)_2 + H_2$ . Растворение по тому же сценарию – сначала образуется интенсивно окрашенный раствор, а потом он обесцвечивается с выделением водорода.
9. **Все металлы образуют  $MeH_2$ :** Ca, Sr, Ba – солеобразные, а Be, Mg – полимерные.

**Радий** – металл с  $T_{пл} = 960^\circ C$ ,  $T_{кип} = 1535^\circ C$  и плотностью  $5 \text{ г/см}^3$ . Самый устойчивый его изотоп –  $^{226}\text{Ra}$  – обладает периодом полураспада 1622 года (выделяет альфа-частицы, требует защиты при работе с ним). С одной стороны, его не должно быть в природе (он уже весь распался бы), с другой стороны – это продукт распада  $^{238}\text{U}$ , который распадается очень медленно. **Свойства радия:**

1. **Химически очень активен** – реагирует с  $O_2$ ,  $N_2$  при н.у. Дело в лантаноидном сжатии при переходе от Ba к Ra.
2. **Обладает кристаллической структурой, как у бария.**
3.  **$Ra(OH)_2$  умеренно растворим в воде**, это более сильное основание, чем  $Ba(OH)_2$ .
4. **Многие соли нерастворимы:**  $RaSO_4$ ,  $RaCO_3$ ,  $Ra_3(PO_4)_2$ .

## 14.6. Соединения

### 14.6.1. Галогениды

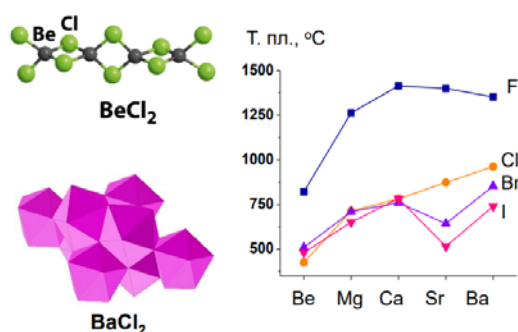


Рис. 14.4. Соединения элементов 2 группы с галогенами

**Галогениды** – достаточно тугоплавкие вещества, самые тугоплавкие – фториды (это вполне ионные соединения).  $T_{пл}$  увеличиваются при переходе от Be к Ba из-за сильного изменения координационного числа.

**Получение:**

- Прямое галогенирование** при повышенной температуре:  $Mg + Cl_2 \xrightarrow{200^\circ C} MgCl_2$ . Так не получают фториды из-за агрессивности фтора, в случае же хлора используют кварцевые реакторы.
- Галогенирование оксидов:**  $2BeO + CCl_4 \xrightarrow{800^\circ C} 2BeCl_2 + CO_2$  или  $BeO + C + Cl_2 \xrightarrow{900^\circ C} BeCl_2 + CO$ . Проводится из-за того, что реакция (1) слишком бурная. Минус в том, что нужна высокая температура, а в качестве побочного продукта получается  $COCl_2$  – очень ядовитое вещество (**фосген**).
- Обезвоживание гидратов  $MeX_2 \cdot nH_2O$  в токе HX (кроме Be):**  $CaCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{400^\circ C} CaCl_2 + 6H_2O$ . В случае Ca, Sr, Ba процесс проводят при высоких температурах (вода связана довольно крепко), в случае Mg температуры ниже, но есть свои проблемы. Процесс обезвоживания гидратированного хлорида магния ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) хорошо изучен. При  $120^\circ C$  он переходит в тетрагидрат  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ , при  $150^\circ C$  тетрагидрат переходит в дигидрат  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ , при  $240^\circ C$  дигидрат переходит в моногидрат  $MgCl_2 \cdot H_2O$ , но без специфических условий при дальнейшем нагреве протекает процесс  $2MgCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow{T^\circ C} Mg_2OCl_2 + 2HCl + H_2O$  – **образование оксогалогенида**, потому обезвоживание необходимо производить в токе HCl.
- Фториды (кроме  $BeF_2$ ) плохо растворимы в воде, их получают обменом:**  $Ba(NO_3)_2 + 2HF \rightarrow 2HNO_3 + BaF_2$ .


**Химические свойства:**

- Все галогениды кроме  $BeCl_2$  гидратируются:**  $CaCl_2 + 6H_2O \rightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O$ , при этом процесс сильно эндотермичен.
- $BeCl_2$  гидролизует в воде, т.к. он образован слабым основанием:**  $BeCl_2 + H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2HCl$
- $BeF_2$  образует комплексные фториды:**  $BeCl_2 + 4NH_4F \rightarrow (NH_4)_2[BeF_4] + 2NH_4Cl$ .

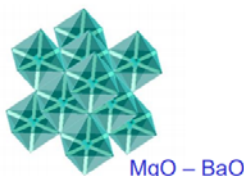
#### 14.6.2. Оксиды, пероксиды, гидроксиды

**Оксиды ЩЗМ, Mg и Be твердые, тугоплавкие, устойчивые** – их сравнивают с «землями» -  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ .  $T_{пл}$  и другие свойства меняются не совсем ровно, основное место перелома – MgO, после чего изменения более закономерны.

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Т. пл., °С	2470	2850	2614	2420	1920
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-598	-602	-636	-590	-558
Твердость	9.0	6.5	4.5	3.5	3.0
К.ч. металла	4	6	6	6	6



BeO



MgO – BaO

Рис. 14.5. Оксиды элементов 2 группы

BeO имеет уникальную для оксидов (кроме BeO есть лишь несколько фторидов с такой структурой) структуру из тетраэдров, которые образуют специфическую гексагональную ячейку. Это очень твердое вещество, его твердость – 9 по шкале Мооса (у алмаза она равна 10). Остальные оксиды образуют решетку типа NaCl.

#### Химические свойства:

1. Растворяются в кислотах:  $BeO + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2O$
2. BeO растворяется в щелочах (амфотерный оксид):  $BeO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$ , если катион – ЩМ или  $NH_4^+$ , образующийся тетрагидроксобериллат растворим.
3. SrO и BaO (а также RaO) доокисляются до пероксидов:  $2BaO + O_2 \xrightleftharpoons{500-700^\circ C} BaO_2$ . Пероксид CaO<sub>2</sub> неустойчив и его нельзя получить таким образом. Пероксиды BeO<sub>2</sub>, MgO<sub>2</sub> в водных растворах неизвестны, тем не менее их можно образовать как аддукты H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Для Ca, Sr, Ba известны очень неустойчивые надпероксиды, а для Sr и Ba – даже озониды.
4. Реагируют (кроме BeO) с амфотерными оксидами d-металлов при нагревании:  $BaO + CuO \rightarrow BaCuO_2$ .
5. BeO, MgO, CaO (последний – в меньшей степени) теряют реакционную способность при прокаливании. Поэтому можно использовать тигли из BeO, MgO в химии и проводить там реакции с кислотами-окислителями и HCl.
6. В кислой среде и при нагреве выше 700°C пероксиды выделяют кислород:  $SrO_2 + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2$ ,  $SrO_2 \xrightarrow{T > 700^\circ C} SrO + \frac{1}{2}O_2$ .
7. Пероксиды – окислители (по аналогии с пероксидами ЩМ и водорода):  $BaO_2 + CO \rightarrow BaCO_3$ ,  $2BaO_2 + S \rightarrow SO_2 + 2BaO + Q$ .

8. Оксиды, а также пероксиды Sr и Ba взаимодействуют с водой и таким образом получают гидроксиды:  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$  (реакция гашения извести).

Mg(OH)<sub>2</sub> получают иным путем (в виде осадка):  $MgCl_2 + 2KOH \rightarrow 2KCl + Mg(OH)_2$

С бериллием сложнее, т.к. он образует комплексы, потому добавляют аммиак:  $BeCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2NH_4Cl$ .

Гидроксиды кальция, стронция и бария растворимы в воде и являются щелочами.

Гидроксид магния растворяется в растворах солей аммония:  $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$  (дело в основных свойствах Mg(OH)<sub>2</sub>: его pK<sub>b</sub> = 2.6).

**В ряду Be(OH)<sub>2</sub>-Mg(OH)<sub>2</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-Sr(OH)<sub>2</sub>-Ba(OH)<sub>2</sub> идет увеличение основных свойств из-за роста радиуса атома металла. У Be в Be(OH)<sub>2</sub> столь малый радиус, что ему выгоднее взять еще одну OH-группу, чем отдать свои – это амфотерное вещество.**

### 14.6.3. Соли кислородсодержащих кислот

**Химические свойства:**

1. **Фосфаты, гидрофосфаты, карбонаты и сульфаты Ca, Sr, Ba плохо растворимы** (на этом основана качественная реакция на эти анионы):  $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$ . Их можно растворить, подействовав избытком кислоты:  $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$ .
2. **Карбонаты разлагаются при нагреве:**  $SrCO_3 \rightarrow SrO + CO_2$
3. **Бериллий и магний образуют гидроксосоли:**  $5MgCl_2 + 5Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \downarrow + 10NaCl + Mg(HCO_3)_2$ . На этом основан интересный способ разделения Mg и Be – к осадку гидроксосолей добавляют соль аммония и соответствующего аниона, и соединение бериллия переходит в растворимый комплекс:  $Be(OH)_2 \cdot BeCO_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_3 \cdot H_2O$ , а соединение магния останется в осадке.

**Жесткость воды** — присутствие в ней растворимых солей, которые, например, образуют накипь при нагревании или меняют тепловой режим в котельных и подобных заведениях (что может повлечь взрыв, который всех расстроит).

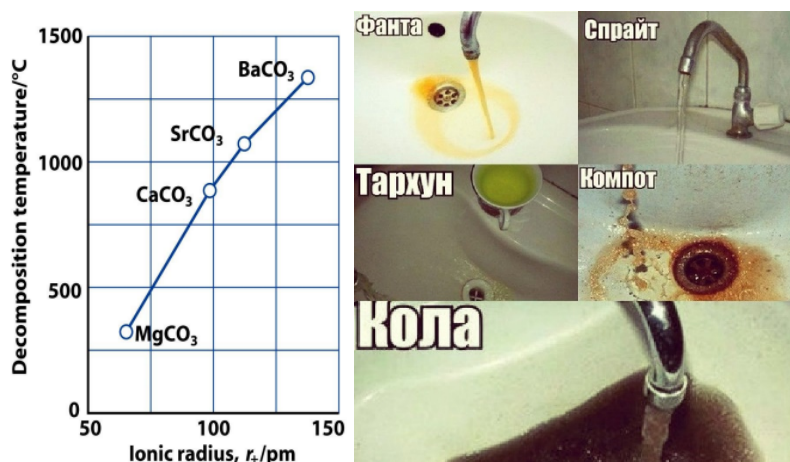


Рис. 14.6. Растворимость карбонатов ЩЗМ в воде (и другие виды загрязнения воды ☺)  
**Временная жесткость** связана с наличием в воде карбонатов  $(Mg, Ca, Fe)(HCO_3)_2$ , устраняется кипячением:  $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ .

**Постоянная жесткость** связана с  $(Mg, Ca, Fe)SO_4$ , она устраняется карбонатным методом:  $CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$  или деминерализацией через ионообменные смолы.

#### 15.6.4. Комплексные соединения

**Свойства:**

1. **Ве образует комплексы с простыми лигандами** (в отличие от остальных металлов 2 группы), в том числе летучие, например,  $Be_4O(CH_3COO)_6$  (по реакции:  $4Be(OH)_2 + 6CH_3COOH \rightarrow Be_4O(CH_3COO)_6 + 7H_2O$ ).
2. **Mg, Ca образуют устойчивые комплексы с полидентатными лигандами (например, ЭДТА), на чем основана их биологическая роль:** Mg образует комплекс с АТФ, хлорофиллом и некоторыми белками (например, ДНК-полимеразой и карбоксилазами), на чем основаны их физиологические свойства.
3. **Sr, Ba образуют комплексы с краун-эфирами (как ЩМ).**

### 14.7. Особые свойства Ве

1. Пассивация  $HNO_3$ (конц.)
2. Ве, ВеО растворяются в щелочах.
3.  $BeF_2$  хорошо растворим в воде.
4. Образует комплексы с обычными лигандами.

*Почему же бериллий так сильно отличается от остальных элементов 2 группы?*  
Дело в том, что он имеет очень высокое отношение заряда ядра к радиусу, которое сильно отличает его от ЩМ и ЩЗМ.

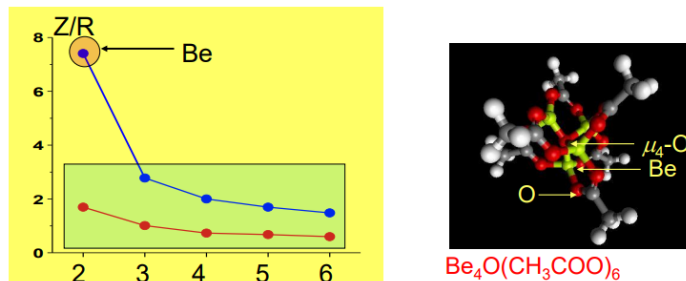


Рис. 14.7. Особые свойства бериллия

## Лекция 15: 13 группа, химия бора

### 15.1. Свойства элементов и простых веществ

13 группу составляют бор (В), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl).

Электронная конфигурация внешнего уровня:  $ns^2np^1$ . Здесь мы должны оговорить некую общую тенденцию, которая будет прослеживаться и в других группах. В и Al продолжают свою конфигурацию после s-элементов Be и Mg. Ga, In и Tl располагаются за элементами d-блока – у них на предвнешнем уровне есть 10 d-электронов: 3d-АО расположена близко к ядру и сильно его экранирует (что отражают свойства Ga), а вот 4d-АО расположена дальше и более диффузна (потому не так сильно экранирует ядро). Tl дополнительно имеет близкорасположенную к ядру  $4f^{14}$ -конфигурацию, которая экранирует его и влияет на свойства больше, чем 3d-АО у Ga (в частности, 4f-АО заглубляет  $6s^2$ -электроны, в результате чего они переходят в остов и перестают быть валентными: С.О. +3 для Tl уже не характерна).

	В	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
$I_1$ (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
$I_2$ (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
$I_3$ (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
$A_0$ (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	–
$\chi^P$	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
$\chi^{AR}$	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)

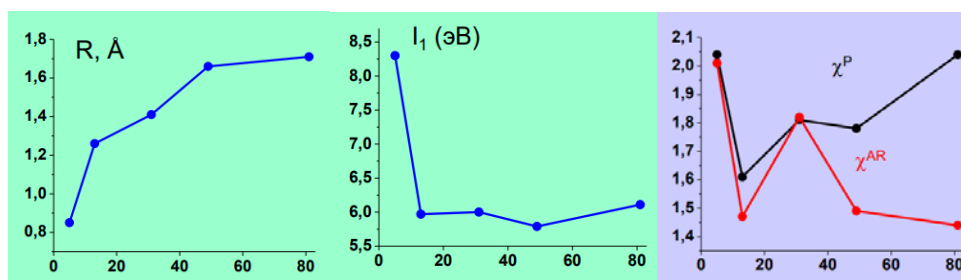


Рис. 15.1. Свойства элементов

Как следствие, свойства меняются не монотонно:

- **Потенциал ионизации.** Значение  $I_1$ (В) крайне велико, но уже у Al оно намного меньше (причина: увеличение R и числа электронов), дальше  $I_1$  меняется менее заметно. У  $I_2$  и  $I_3$  также отсутствует монотонное изменение.

- *Радиус атома* хоть и плавно растет, но рост тоже очень немонотонный, отражающий особенности электронного строения элементов.

- *Сродство к электрону* минимально у В (т.к. тот слишком мал), а максимально – у Al.

- *ЭО* также меняется весьма немонотонно (см. график на рис. 15.1.), при анализе графика надо помнить, что  $\chi^{AR}$  зависит от  $q_{эфф}$  ядра). В результате, электронная плотность по-разному распределена у элементов: у В, Al все электроны n уровня отрываются легко, но далее идет заглубление s-уровня (Ga уже может проявлять неустойчивую С.О. +1, у In С.О. +1 и +3 одинаково устойчивы, а у Tl С.О. +1 более устойчива).

Подобная закономерность, связанная с изменением электронной конфигурации, замечена и в других группах, в связи с чем введен термин «**вторичная периодичность**». Тем не менее, от использования этого термина стараются уходить.

	В	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{ат}H^0_{298}$ кДж/моль	560	330	286	243	182
$E(M^{3+}/M), В$	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
$E(M^{1+}/M), В$			-0.8	-0.18	-0.34
d, г/см <sup>3</sup>	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85

Рис. 15.2. Свойства простых веществ

**Физические свойства соответствующих простых веществ тоже изменяются немонотонно.** Так,  $T_{пл}$  меняется так:

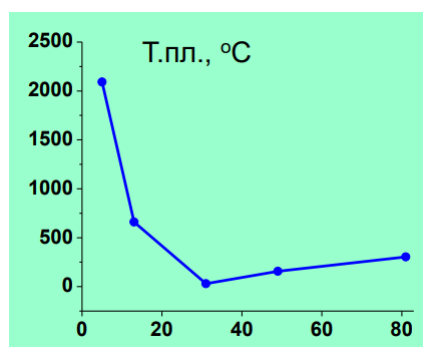


Рис. 15.3.  $T_{пл}$  простых веществ

Все элементы, кроме бора - легкоплавкие металлы (особенно Ga с  $T_{пл} = 30^\circ\text{C}$ , в связи с этим он *используется в качестве растворителя для тугоплавких веществ (сульфиды, теллуриды и т.д.)*, причем он более предпочтителен, чем токсичная ртуть). Остальные параметры –  $T_{кип}$ , термодинамические постоянные и плотность – меняются относительно плавно. Т.о., легкоплавкость галлия объясняется кристаллической структурой.

## 15.2. Общая характеристика бора

1. *Единственный неметалл в группе;*

2. Имеет высокие  $T_{кип}$  ( $3360^\circ\text{C}$ ) и  $T_{пл}$  ( $2093^\circ\text{C}$ ), в чем схож с соседними Si и C.

3. 2 модификации – **кристаллический** (блестящий, черный, может не иметь примесей,  $\rho = 2.35 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ), **аморфный** (темно-коричневый, всегда содержит примеси  $\rho = 1.73 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ).

4. **Кристаллический бор очень твердый** (9.5 по шкале Мооса: тверже сапфира, но менее твердый, чем алмаз).

5. **Кристаллический бор — полупроводник** ( $E_g = 1.55 \text{ эВ}$ ).

6. **2 стабильных изотопа** —  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ . На изотопных свойствах основано использование бора в ЯМР-спектроскопии, а также для поглощения нейтронов:  $^{10}_5\text{B} + \frac{1}{0}n \rightarrow \alpha + \frac{7}{3}\text{Li}$ .

7. **Восстановитель** ( $E_{\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}}^0 = -0.87 \text{ В}$ ), в этом плане бор тяготеет к металлам.

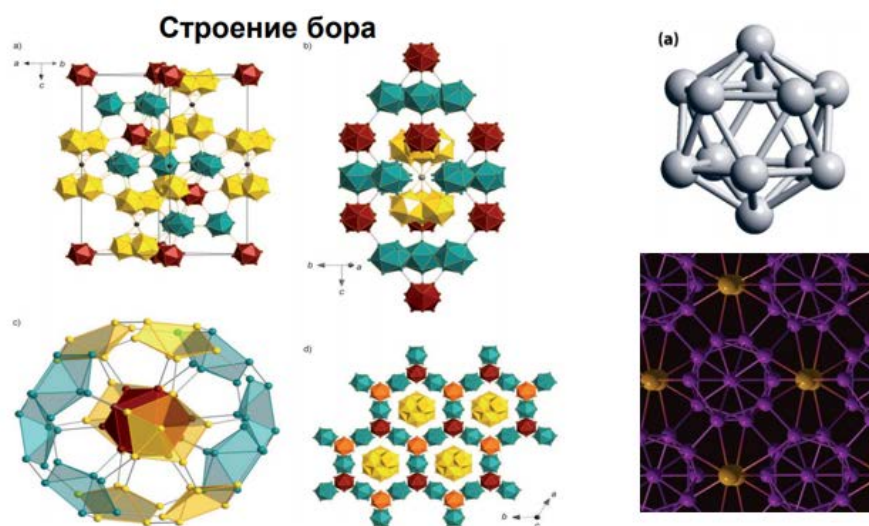


Рис. 15.4. Строение бора

**Точное число модификаций бора сложно перечислить** (более 76). Несмотря на многообразие структур, центральным строительным блоком всегда является **икосаэдр**  $B_{12}$  (длина связи В-В = 173 пм внутри икосаэдра и 202 пм между ними), а различается их взаимное расположение. *Часто икосаэдры сохраняются в соединениях с другими элементами.* Такое строение бора связано с тем, что бор имеет мало валентных электронов, и они делокализуются между разными атомами. *Недавно была получена новая форма бора — ионный бор: в этой форме свободные икосаэдры  $B_{12}$  (катионы) сопряжены с гантельками  $B_2$  (анионы).*

### 15.3. Химические свойства бора

*Для наблюдений за реакциями бора при н.у. используют аморфный бор, т.к. кристаллический намного более инертен из-за кинетических затруднений.*

1. **Бор химически инертен.** Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при нормальных условиях, даже со фтором реакция очень медленная (хоть и происходит).
2. **При нагревании реагирует с неметаллами:**  $4B + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3(700^\circ C)$ ,  $2B + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3(800^\circ C)$ ,  $2B + N_2 \rightarrow 2BN(900^\circ C)$ , только аморфный).
3. При увеличении  $T$ , реакционная способность увеличивается. Так, **при  $T > 1000^\circ C$  реагирует со многими металлами и оксидами:**  $2B + Al \rightarrow AlB_2$ ,  $10B + 2P_2O_5 \rightarrow P_4 + 5B_2O_3$ ,  $2B + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + B_2O_3$
4. **Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах:**  $B + 3HNO_3(\text{дымящая}) \rightarrow H_3BO_3 + 3NO_2(T \cong 100^\circ C)$ ,  $2B + KClO_3 + 2KOH \rightarrow 2KBO_2 + KCl + H_2O$  (но кислородные продукты зависят от стехиометрии)

### 15.4. Получение бора

**Бор получают из природных минералов** (бораты и борсодержащие боросиликаты):

- **Черный шерл** — боратоалюминатосиликат металлов (в основном, натрий и кальций).
- **Турмалин** — боратоалюминатосиликат кальция, магния и алюминия, полудрагоценный.
- **Гидроборацит** - водный борат кальция и магния, за счет Mg имеет розоватую окраску.
- **Бура** – борат состава  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

**Общая идея получения аморфного бора** заключается в том, что борсодержащий минерал обрабатывают соляной кислотой:  $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O + 4H_2O + H_2O \rightarrow$

$6\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ . В результате образуется **борная кислота**  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , которая при охлаждении выпадает в осадок. Ее выделяют, прокаливают до  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $2\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{t} \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) и *восстанавливают до бора* ( $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{B}$ ).

*Альтернативный путь получения аморфного бора.* Буру или кернит обезвоживают, отсюда восстанавливают Mg ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3\text{Mg} \rightarrow 2\text{NaBO}_2 + 3\text{MgO} + 2\text{B}$ ), в результате чего часть связанного бора переходит в свободный, а часть – в оксидную фазу, которую переводят в борную кислоту, которую мы в бор переводить уже умеем.

Для *получения кристаллического бора* аморфный переводят в бромид и затем его восстанавливают водородом ( $2\text{BBr}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{HBr} + 2\text{B}$ ). *Эти дополнительные телодвижения – причина повышенной цены кристаллического бора.*

## 15.5. Применение бора

1. Электроника – акцепторная примесь.
2. Химическая пром-сть – восстановитель во многих процессах.
3. Metallургия – легирующая добавка.
4. В композитных материалах – упрочняющая добавка.
5.  $\text{MgB}_2$  – сверхпроводник (отличается исключительной простотой).
6.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – в медицине и химической промышленности.
7. В боросиликатном стекле – для повышения прочности.
8. Для поглощения нейтронов.

## 15.6. Соединения бора

### 15.6.1. Диборан и боргидриды

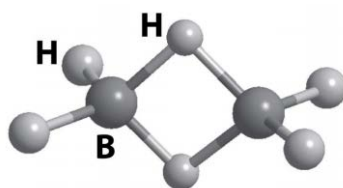


Рис. 15.5. Диборан

**Диборан**  $\text{B}_2\text{H}_6$  является простейшим боргидридом ( $\text{BH}_3$  крайне неустойчив). Используется в препарировании, но разрушается кислородом и водой (не гидролиз!):  
 $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2$  и  $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Получение:**  $\text{MgB}_2 + 2\text{Mg} + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$  (иногда вместо Mg берется Zn),  
 $2\text{BF}_3 + 6\text{NaNH}_2 \rightarrow 6\text{NaF} + \text{B}_2\text{H}_6$ .

Для  $B_2H_6$  характерен дефицит электронов: 4 «концевые» связи  $B-N$  – обычные двухэлектронные, а связи  $B-N-B$  – трёхцентровые двухэлектронные (из-за формы их называют «банановыми»). Такое строение объясняет активность диборана.

**Химия диборана** богата (см. рис. 15.6) – из него можно получить **боргидриды** (соли с анионом  $BH_4^-$  и подобными, образуются восстановлением  $LiH$  или амальгамой), **эфирьы**, **боразол** (неорганический гетероатомный аналог бензола, его получение – реакция с  $NH_3$ ) и т.д.. Диборан, как и другие соединения бора, горит интенсивным зеленым цветом.

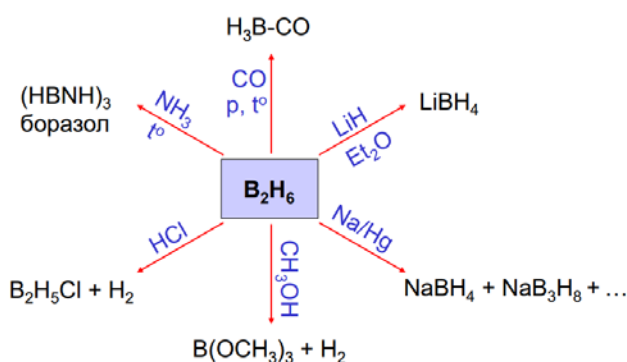


Рис. 15.6. Химия диборана

Простейшие производные диборана – тетрагидробораты, например,  $Li[BH_4]$ . Тетрагидроборат лития легко гидролизуется до бората  $Li[BH_4] + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + LiBO_2$ . Тетрагидроборат натрия гидролизуется только в горячей воде, а так он в ней неплохо растворяется. Они обладают сильными восстановительными свойствами:  $Li[BH_4] + 2I_2 \rightarrow BI_3 + LiI + 2H_2$ ,  $Li[NH_4] + GeCl_4 \rightarrow GeH_4 + BCl_3 + LiCl$ . Другие гидробораты могут быть более высокомолекулярными:  $Na[B_3H_8]$ ,  $K[B_9H_{14}]$ ,  $K[B_{11}H_{14}]$ . Почему-то число атомов бора всегда в таких соединениях нечетное.

Существует 3 ряда боргидридов помимо диборана (все они довольно неустойчивы и легко окисляются на воздухе):

- **Анионный ряд:**  $B_nH_n^{2-}$ , к каждому атому бора присоединен атом водорода — **клязо-кластер** (закрытый кластер), имеет 26 электронов, 12 из которых ушли на образование двухцентровых связей  $B-N$ . Оставшиеся 14 электронов, рассматриваются как 7 скелетных электронных пар. Формула электронности кластера —  $n+1$  ( $n$  — число кластеров бора).

- **Предельный ряд Штока:**  $B_nH_{n+4}$ , **нидо-кластер** (гнездо, по внешнему виду), имеет 2 типа атома водорода — мостиковые и концевые. Концевые атомы водорода связаны с бором двухцентровыми двух электронными связями, которых 5 штук. Всего электронов

— 24. 7 скелетных электронных пар удерживают 5 атомов бора и 4 мостиковых пар. Формула электронности кластера —  $n+2$ .

- **Непредельный ряд Штока:**  $B_nH_{n+6}$ , **арахно-кластер** (паутина), имеет 22 электрона. У каждого бора есть 2 концевых водорода, только один из них связан двуцентровой двухэлектронной водородной связью В-Н, на которые уходит 8 электронов. 7 скелетных электронных пар. Формула электронности кластера —  $n+3$ .

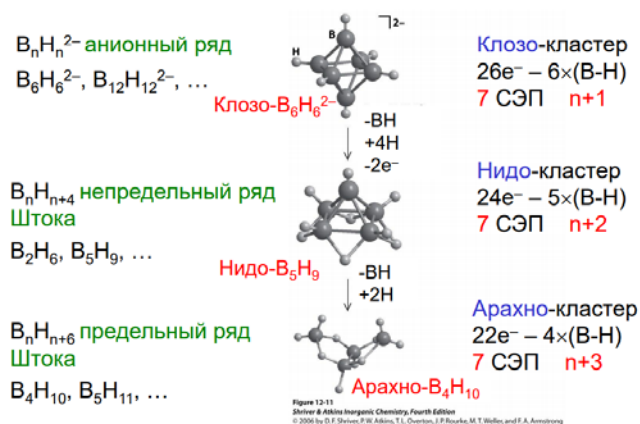


Рис. 15.7. Ряды боргидридов

### 15.6.2. Бориды металлов

Бориды являются формальными производными всех боргидридов и образуются большинством металлов. Бориды d-элементов тугоплавки ( $T_{пл}(ZrB) = 2996^\circ C$ ), часто нестехиометричны. В связи с этим их часто применяют как наконечники рабочих инструментов. Получаются прямым взаимодействием металла и бора при высокой Т. **По строению делятся на две группы:** образованные внедрением атомов бора в структуру металла и содержащие кластеры бора.

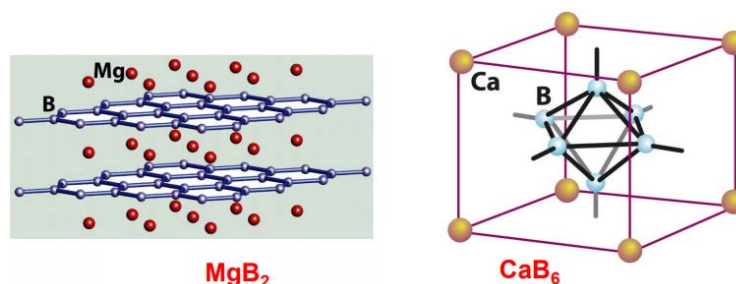


Рис. 15.8. Бориды внедрения

### 15.6.3. Галогениды бора

Очень разнообразны, являются производными  $B^{3+}$ . При н.у. они реализуются при разных агрегатных состояниях (см. рис. 15.9). Невысокие  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  объясняются молекулярным строением, в ряду галогенов они увеличивается монотонно.  $BF_3$  обладают гигантской прочностью, в которой отсутствует энтропийный вклад, прочность следующих падает, энтропийный вклад растет: так,  $BI_3$  мог бы разлагаться при комнатной  $T$ , но не делает этого из кинетических данных. Молекулы треугольные, стабилизированы эффектом  $\pi$ -упрочнения, максимален его вклад в  $BF_3$  из-за малого радиуса фтора.

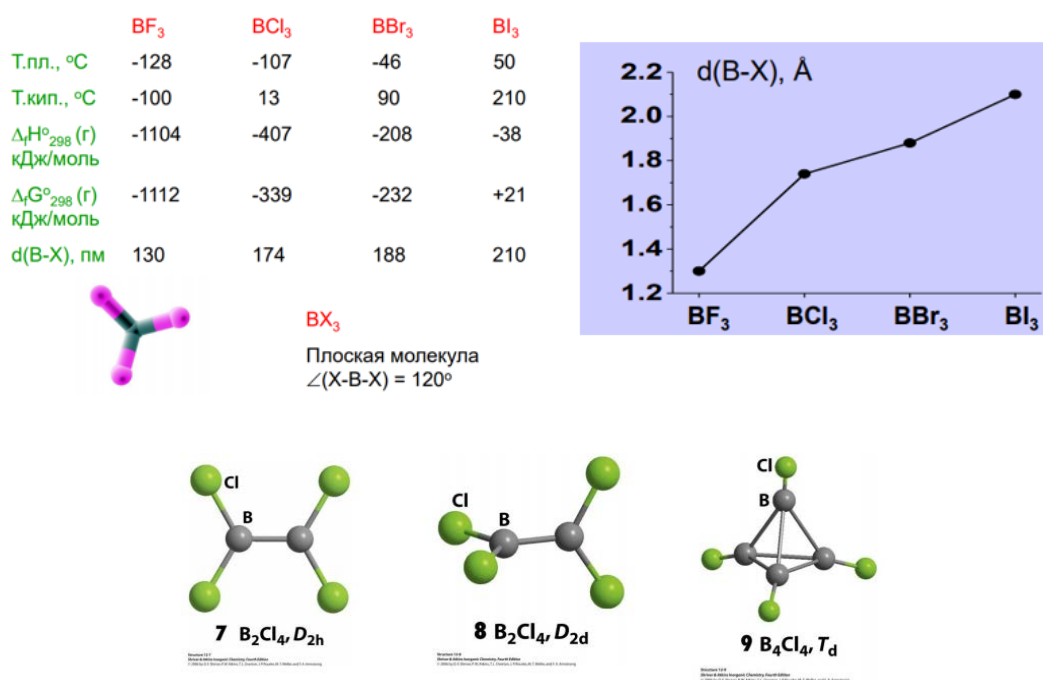


Рис. 15.9. Галогениды бора

#### Получение:

- $B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$  (прямую реакцию с фтором не используют из-за суровости фтора).
- $B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO$
- $BF_3 + AlBr_3 \rightarrow BBr_3 + AlF_3$
- $Na[BH_4] + 2I_2 \rightarrow BI_3 + NaI + 2H_2$

#### Свойства:

1. **Гидролиз** по двум разным направлениям:  $B(Cl, Br, I)_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3H(Cl, Br, I)$  или  $4BF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HBF_4$
2. Реакции с основаниями Льюиса:  $BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B - NH_3$  (**трифторборазан**)

При гидролизе  $BF_3$  образуется **тетрафторборная кислота**  $HBF_4$  (при ее образовании идет смена гибридизации с  $sp^2$  до  $sp^3$ ), в связи с чем  $BF_3$  называют также ее ангидридом. Это сильная кислота ( $pK_a = -0.2$ ), которая существует только в растворе. Кислоте сопряжено слабое основание  $BF_4^-$ , которое используют в качестве противоиона при получении комплексных частиц.

Есть и **другие галогениды**, но они все равно являются производными бора в С.О. +3 (в известной степени, их можно называть производными боргидридов). Наиболее устойчив тетраэдрический  $B_4Cl_4$ . Все они легко диспропорционируют.

#### 15.6.4. Кислородные соединения

**Оксид бора**  $B_2O_3$  — белое кристаллическое вещество, которое легко образует стеклообразные состояние (аморфизуется специфическим образом, создавая прозрачные объекты белого неокрашенного цвета),  $T_{пл} = 577^\circ C$ ,  $T_{кип} = 1860^\circ C$ ,  $\Delta_f G^\circ = -1193 \frac{кДж}{моль}$ .

**Является ангидридом борной кислоты.**

**Ортоборная кислота:**  $B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$ . Имеет слоистую триклинную решётку (есть центральный атом бора, от него отходит 3 ОН-группы), в которой молекулы кислоты соединены водородными связями в плоские слои. Представляет собой белое вещество, растворимое в воде (15% при н.у.). Слабая ( $pK_a = 9.9$ ) одноосновная кислота:  $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [B(OH)_4]^-$  (принцип диссоциации не похож на привычный).

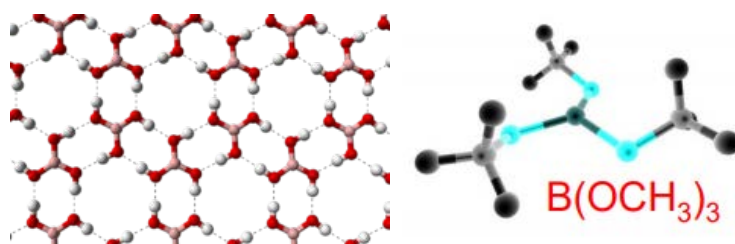


Рис. 15.10. Ортоборная кислота и ее эфир

**Производные ортоборной кислоты – эфиры:**  $H_3BO_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3H_2O$ .

**Тетраборная кислота  $H_2B_4O_7$ .** Твердое белое вещество, хорошо растворимо в воде, двухосновная слабая кислота ( $pK_{a1} = 4.1$ ,  $pK_{a2} = 5.1$ ). Образуются только двузамещенные соли (однозамещенных нет), т.к.  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  различаются несильно. *Тетраборат*

натрия может образовывать очень вязкие субстанции. Можно проследить, как одно соединение переходит в другое при нагревании:  $H_3BO_3 \xrightarrow{t^{\circ}C} HBO_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} H_2B_4O_7 \xrightarrow{t^{\circ}C} B_2O_3$ .

Бораты существуют в растворе, но при любых реакциях переводятся в тетрабораты ( $4H_3BO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7$ ). Реакция эта обратима, т.е. тетрабораты гидролизуются до борной кислоты ( $Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2NaOH$ ), потому ее можно получить, грамотно сместив равновесие этой или сопряженной реакции: для получения бора через  $H_3BO_3$  надо точно реализовать все условия. Ортобораты и метабораты же могут быть получены только в твердой фазе.

В и О могут образовывать строительные блоки:  $BO_3^{3-}$  (треугольник) и  $B(OH)_4^-$  (тетраэдр), которые могут связываться в регулярные структуры (так, соединение  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  - сочетание тетраэдров и треугольников, его мы называем **бурой**):

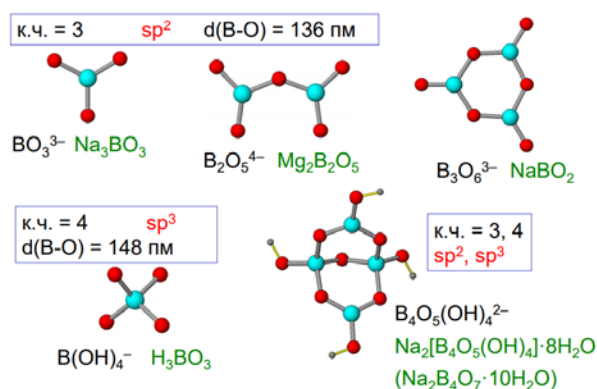


Рис. 15.11. Прочие кислородные производные бора

### 15.6.5. Азотные соединения

Существует удивительная аналогия между В и С в соединении VN (**нитрид бора**). Это вещество имеет 2 модификации –  $\alpha$  и  $\beta$ , первая имеет структуру графита, а вторая – алмаза, отличие от углерода – гетероатомность.  $\alpha$ -VN используется как материал с высочайшей мягкостью и инертностью (косметика, личная гигиена), а  $\beta$ -VN – материал с твердостью, как у алмаза. *Формы могут переходить при высокой T друг в друга.*

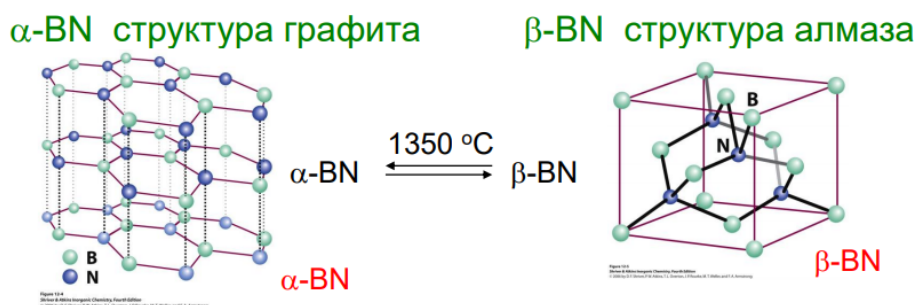
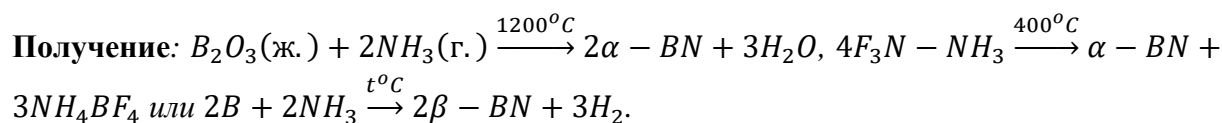


Рис. 15.12. Нитрид бора



Сходства с углеродом не заканчиваются. Так, существует неорганический **ароматичный** аналог бензола, **боразол**  $B_3N_3H_6$ , реакция **получения** которого:  $3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 2B_3N_3H_6 + 12H_2$ . Тем не менее, ароматическая система боразола менее прочна, т.к. если в бензоле каждый атом имеет одинаковый эффективный заряд, то в боразоле атомы В имеют положительный, а N – отрицательный. Демонстрируется это, например, взаимодействием с тремя молекулами HCl, когда образуется структура, аналогичная трихлорциклогексану, но основанная на тетраэдрической геометрии.

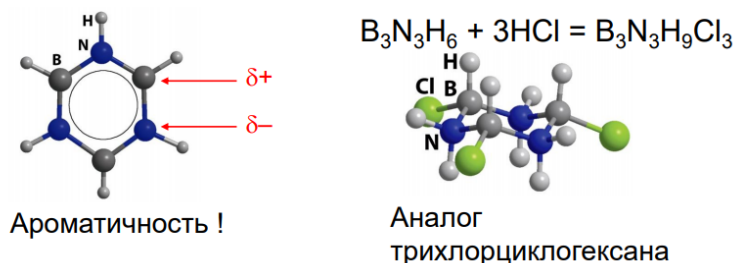


Рис. 15.13. Соединения бора и азота

Вообще бор с азотом очень неплохо замахнулись на то, чтобы строить аналогичные органическим структуры:



## Лекция 16. Металлы 13 группы.

### 16.1. Строение металлов 13 группы

**Al** — типичная ГЦК-решетка, координационное число (к.ч.) = 12;

**Ga** — сложная структура, где каждый атом окружен 6 соседями на разном расстоянии — от 270 до 279 пм. Всего есть 6 модификаций Ga — ромбические и моноклинные, в самой стабильной (ромбический α-Ga) каждый сосед имеет только одного близкого соседа, а остальные находятся далеко, в связи с чем галлий имеет малую  $T_{пл}$ . При приложении  $p$  получается гексагональная модификация, напоминающая структуру бора икосаэдром  $Ga_{12}$ . При приложении еще больших  $p$ , Ga принимает решетку In — искаженную ГЦК-решетку типа меди. *Короче, полный Содом...*

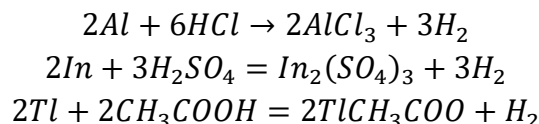
**In** — искаженная тетрагональная ГЦК-решетка, к.ч. = 12, но эти расстояния разные.;

**Tl** — гексагональная структура магния, координационное число = 12.

*Ни в одной другой группе нельзя найти такого разнообразия структурных типов.*

### 16.2. Химические свойства металлов 13 группы

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях до наиболее устойчивой С.О.:



2. Только Al пассивируется конц.  $HNO_3$ : Al покрыт тонкой, но прочной оксидной пленкой, которая не позволяет сильной кислоте действовать на более низкий уровень.

3. Al, Ga, In растворимы в щелочах (а Tl — нет):  $2Ga + 2KOH + 10H_2O \rightarrow 2K[Ga(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2$ . Реакция с индием будет протекать с образованием других продуктов, так как в его структуру входит большее количество дипольных групп.

4. Только Al реагирует с водой:  $2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$ . Оксидная пленка защищает Al от воды, поэтому алюминиевую посуду можно использовать в быту. При этом, её нельзя мыть содой, поскольку сода может содрать пленку.

5. С неметаллами (Al очень активен, спасает только пленка), образуются соединения в С.О. +3 (кроме Tl):  $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$  (бурно),  $2Tl + S \rightarrow Tl_2S$ ,  $2Tl + 3Cl_2 \rightarrow 2TlCl_3$

## 16.3. Получение и применение металлов 13 группы

Al — самый распространенный металл на Земле и 3 по распространенности элемент. Его количество составляет 8.5 масс.% в земной коре. Преимущественно встречается в виде минералов: **бокситы** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), **корунд** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), **каолинит** ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), **криолит** ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), **топаз** (драгоценен,  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ ).

*Получение Al — одна из самых больших проблем, несмотря на его повсеместное применение и распространение.* Основной метод получения — *электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  с графитовым электродом, причем соотношение такое, чтобы процесс вести при  $T < 800^\circ\text{C}$ . Дело в огромной отрицательной энергии Гиббса обратного процесса, образования оксида. Кроме того, получающийся Al, а также графит на электродах, может реагировать с другими компонентами реакции (так, электроды улетают в виде  $\text{CO}_2$ ). Т.о., Al намного дороже железа, хоть его и больше.*

Основной катодный процесс:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$

Основной анодный процесс:  $2\text{O}^{2-} - 4\text{e} + \text{C} = \text{CO}_2$



Рис. 16.1. Получение алюминия

Тем не менее, сфера применения Al необычайно огромная:

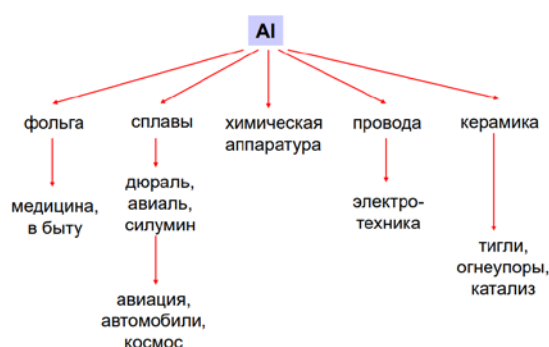


Рис. 16.2. Применение Al

**Ga, In, Tl не имеют своих значимых минералов.** Ga в природе много, но он является рассеянным элементом — не образует своих промышленно значимых минералов, а In и Tl достаточно редки даже в таком виде. Ga и In получают из отходов производства Al или Zn, а Tl — сопутствует свинцу в сульфидных рудах, откуда его и получают. *Все 3 элемента получают электролизом водных растворов солей, очищая переплавкой в инертной атмосфере.*

### Применение Ga, In:

- В качестве жидкой эвтектики (ПАВ) или в составе легкоплавких сплавов.
- В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs.

**Tl практически не применяется в виду высокой токсичности.** Токсичность связана с его С.О. +1: его радиус в этой С.О. близок к радиусу  $K^+$ , который таллием вытесняется, при этом наблюдается *кумулятивный эффект*.

## 16.4. Соединения металлов 13 группы

### 16.4.1. Водородные производные

In, Tl не образуют устойчивых гидридов, а вот гидриды Al и Ga есть, и они очень и очень похожи между собой. У алюминия (у галлия аналогично) есть 2 гидридных производных:

- **Алюмогидрид лития** (ЛАГ, получение:  $4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} Li[AlH_4] + 3LiCl$ ). Химия этого соединения очень богата: так, водород из координационной сферы может полностью или частично замещаться на прочие лиганды и частицы. *В связи с этим ЛАГ применяется как прекурсор для многих веществ.*

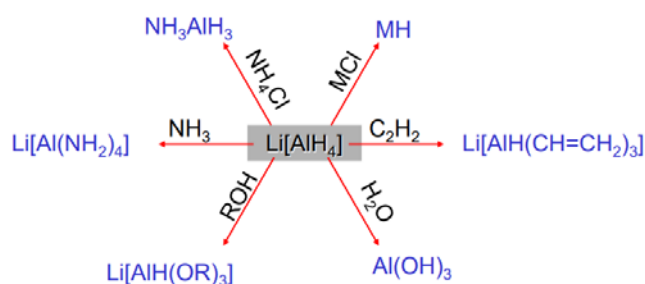


Рис. 16.3. Химия алюмогидрида лития

- **Гидрид алюминия** (получение:  $2Li[AlH_4] + H_2SO_4 \rightarrow 2AlH_3 + 2H_2 + Li_2SO_4$ ).

## 16.4.2. Галогениды

### 16.4.2.1. Тригалогениды

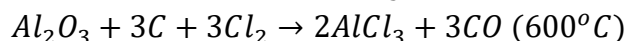
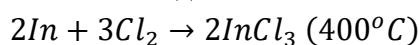
$\text{AlF}_3$ т.пл. 1290°C к.ч. = 6	$\text{AlCl}_3$ т.пл. 193°C к.ч. = 6	$\text{AlBr}_3$ т.пл. 98°C к.ч. = 4	$\text{AlI}_3$ т.пл. 190°C к.ч. = 4
$\text{GaF}_3$ т.пл. 1015°C к.ч. = 6	$\text{GaCl}_3$ т.пл. 78°C к.ч. = 4	$\text{GaBr}_3$ т.пл. 122°C к.ч. = 4	$\text{GaI}_3$ т.пл. 215°C к.ч. = 4
$\text{InF}_3$ т.пл. 1170°C к.ч. = 6	$\text{InCl}_3$ т.разл. 586°C к.ч. = 6	$\text{InBr}_3$ т.разл. 420°C к.ч. = 6	$\text{InI}_3$ т.разл. 207°C к.ч. = 4
$\text{TlF}_3$ т.пл. 550°C к.ч. = 6	$\text{TlCl}_3$ т.разл. 153°C к.ч. = 6	$\text{TlBr}_3$ — к.ч. = 6	$\text{TlI}_3$ — $\text{Tl(I}_3)$

Рис. 16.4. Высшие галогениды металлов 13 группы

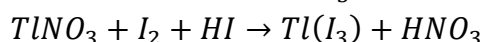
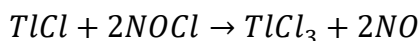
**Тригалогениды** образуются почти все, в чистом виде не образуется только  $\text{TlI}_3$  (т.к. содержит ион  $\text{I}_3^-$ ). У тригалогенидов очень разнообразны к.ч.: от 6 у фторидов (ввиду ионности) до 4 у иодидов. Кроме того, они отличаются по  $T_{\text{пл}}$  – наиболее высоки они у фторидов. Повышенные  $T_{\text{пл}}$  галогенидов индия связаны с большим радиусом In. О  $T_{\text{пл}}$  хлорного и бромного производных таллия нельзя ничего сказать, т.к. они разлагаются. Все они (кроме трифторидов) хорошо растворимы в полярных растворителях.  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и подобные могут менять строение, поли- или димеризуясь, например, в газовой фазе.

#### Получение:

1. Все (кроме  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlBr}_3$ ,  $\text{TlI}_3$ ) синтезируют прямым взаимодействием (кроме фторидов) или галогенированием оксидов:



2. Получение  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlI}_3$ :



#### Свойства:

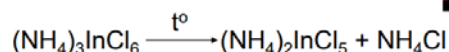
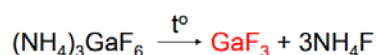
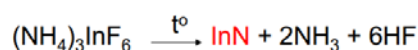
1. Гидролиз (но не нацело, т.к. образуются комплексы и гидраты, способность к гидролизу падает при движении по группе, и уже у индия можно получить устойчивые неводные комплексы, чтобы получить их для Al, Ga, надо использовать неводные

растворители):  $AlCl_3 + 6H_2O \rightarrow AlCl_3 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ ,  $K_3[InCl_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [InCl_6]^{3-}$ ,  $AlCl_3 + Cl^- \xrightarrow{\text{тетрагидрофуран}} AlCl_4^-$ .

2. **TlX<sub>3</sub> – сильные окислители:**  $2TlCl_3 + 3Na_2S \rightarrow Tl_2S + 2S + 6NaCl$ ,  $TlCl_3 + 2FeCl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + TlCl$ .

3. **Tl(F,Cl)<sub>3</sub> легко разлагаются, а TlBr<sub>3</sub> – уже при н.у.:**  $TlCl_3 \xrightarrow{153^\circ C} TlCl + Cl_2$ ,  $2TlBr_3 \rightarrow Tl_2Br_4 + Br_2$  (причем он содержит  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ )

4. **Комплексы с Ga, In, Tl разлагаются при нагревании, продукты разные из-за разного размера атомов:**



Окраска пламени  
летучими солями  
индия

#### 16.4.2.2. Моногалогениды

**Низшие галогениды** имеют С.О. +1 (MX). Известны все MX, кроме GaF, InF – есть даже AlX, но он устойчив только при повышенной Т. Тем не менее, устойчивы и растворимы в воде только моногалогениды таллия.

TlF	TlCl	TlBr	TlI
т.пл. 322 °С	т.пл. 430 °С	т.пл. 460 °С	разл. тв.
т.кип. 826 °С	т.кип. 720 °С	т.кип. 815 °С	–
стр. NaCl	стр. CsCl	стр. CsCl	стр. CsCl

Рис. 16.5. Низшие галогениды таллия

**Свойства:**

1. **Гидролиз с диспропорционированием:**  $3InCl + H_2O \rightarrow 2In + In(OH)Cl_2 + HCl$ .  
 Исключение: нерастворимые TlCl, TlBr, TlI, а также TlF и InI (интересно, что при н.у. InI не реагирует с водой, но уже при 60°С гидролизуется по аналогии с InCl).

2. **Диспропорционирование GaX, InX при нагреве:**  $3GaI \rightarrow GaI_3 + 2Ga$

### 16.4.3. Оксиды и гидроксиды

Все оксиды  $X_2O_3$  устойчивы, в том числе  $Tl_2O_3$  (до  $716^\circ C$ , при которой он плавится с разложением, выделяя кислород) Таким образом, в присутствии сильно ЭО элементов (фтор, кислород),  $Tl^{3+}$  может оказаться довольно устойчивым.

	$Al_2O_3$	$Ga_2O_3$	$In_2O_3$	$Tl_2O_3$
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., $^\circ C$	2045	1795	1900	716 (р)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G_{298}^0$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

Рис. 16.6. Оксиды металлов 13 группы

Свойства:

1.  $Al_2O_3$  и  $Ga_2O_3$  похожи в структурном плане. Они имеют 2 модификации:  $\alpha$  (гексагональная, у  $Al_2O_3$  это **корунд**: большая плотность, меньшая реакционная способность) и  $\gamma$  (кубическая, меньшая плотность и большая реакционная способность). Так,  $\alpha$ -модификации не реагируют с кислотами и щелочами ( $\gamma$ -модификация переходит в  $\alpha$ -модификацию при  $400^\circ C$ ).  $In_2O_3$  же имеет собственный структурный тип.

2.  $Tl_2O_3$  разлагается при нагреве:  $Tl_2O_3 \xrightarrow{t^\circ C} Tl_2O + O_2$

3.  $Al_2O_3$  образует сложные оксиды:  $MgAl_2O_4$  – шпинель.

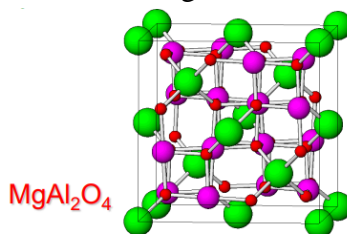
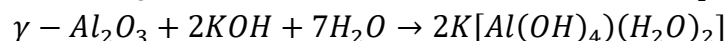
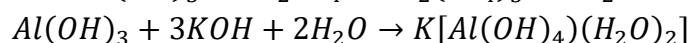
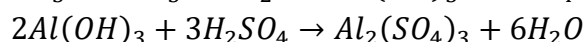
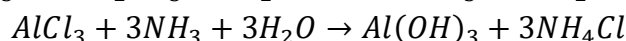
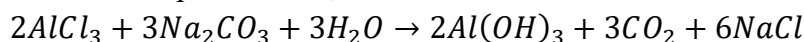


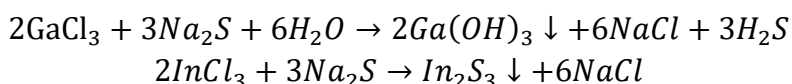
Рис. 16.7. Шпинель

4. Производным оксида является **амфотерный** гидроксид  $Al(OH)_3$  (первые 2 реакции – не прямые способы получения  $Al(OH)_3$ , основанные как раз на его амфотерности и смещении равновесия):



5.  $Ga(OH)_3$  – «идеальный» амфолит ( $pK_a = pK_b = 6.8$ ).

6.  $In(OH)_3$  – более сильное основание:



7.  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  крайне неустойчив:  $2\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{KOH} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   
 8. Соединения  $\text{Tl}(\text{III})$  – сильные окислители, особенно в кислой среде, в т.ч.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (в отличие от  $\text{X}_2\text{O}_3$ ):  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{TiCl}_3 \downarrow + 2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

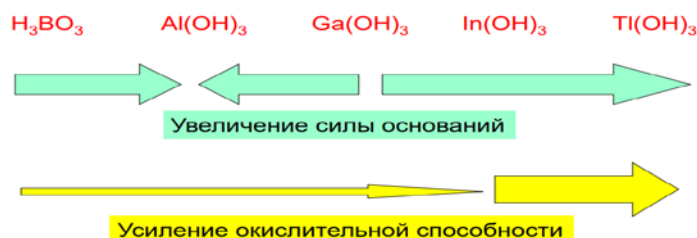


Рис. 16.8. Изменение свойств гидроксидов металлов 13 группы

**Сравним кислоты/гидроксиды по изменению основных и Red/Ox-свойств.** Увеличение силы оснований происходит от  $\text{H}_3\text{BO}_3$  к  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (из-за увеличения радиуса), от  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  к  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (из-за того, что в  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  d-подуровень сжимает электронные оболочки, и они лучше взаимодействуют с ядром) и от  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  к  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  (тут влияние d- и f-подуровней не столь велико, а радиус увеличивается) *что само по себе интересно*. Усиление окислительной способности происходит в ряду от бора к таллию ( $\text{B}^{3+}$ - $\text{In}^{3+}$  вообще не являются окислителями, а изменение прослеживается лишь на уровне  $\text{E}^0$ ), но уже  $\text{Tl}^{3+}$  является хорошим окислителем (что основано на действии  $4f^{14}$ -электронов).

#### 16.4.4. Аквакомплексы $\text{Al}^{3+}$

Мы обсуждали, что  $\text{Al}^{3+}$  гидролизуется с образованием  $\text{AlOH}^{2+}$ , затем в  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  и выпадает в осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , если гидролиз идет нацело. **На самом деле, это неверно для реальных систем.** Да, в процессе гидролиза образуется частица  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , затем образуется частица  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ . Но гидролиз с замещением еще одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{OH}$  никогда не происходит, т.к. более выгодна полимеризация комплексной частицы:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ , известны частицы и с большим числом атомов Al. Интересна структура  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , которая представляет собой тетраэдр  $\text{AlO}_4$ , окруженный несколькими октаэдрами (рис. 16.9).

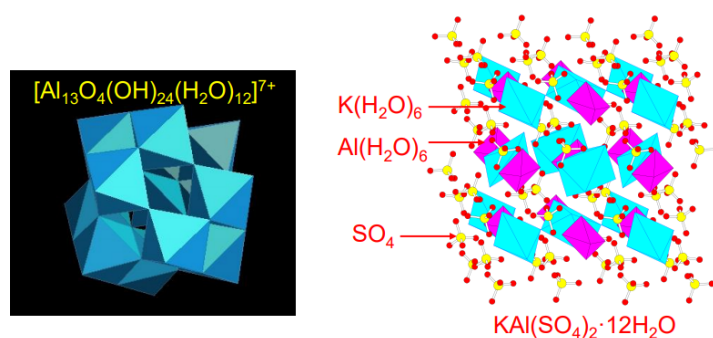


Рис. 16.9. Алюмокалиевые квасцы

Действуя серной кислотой и добавляя крупный катион, мы получаем т.н. **квасцы**:  
 $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow 2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Это тоже аквакомплексы, где сохраняются катионы  $Al(H_2O)_6^{3+}$ .

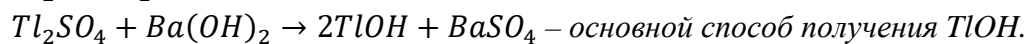
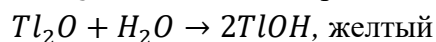
Можно отметить **диагональное свойство Be и Al**, которое объясняется сходством соотношения заряда и радиуса:

1. Пассивируются в концентрированной  $HNO_3$
2. Растворяются с выделением водорода в щелочах
3. Образуют амфотерные гидроксиды
4. Образуют прочные комплексы с фтором и кислородом.
5. Образуют летучие оксо-комплексы.

#### 16.4.5. Кислородные соединения Tl(I):

Одновалентный таллий по некоторым свойствам напоминает катионы щелочных металлов, например, по образованию щелочи  $TlOH$ . Но сходство не абсолютное: так, растворимость не такая превосходная.

##### 1. Оксид и гидроксид Tl(I) устойчивы:



2. Гидроксид таллия – сильное основание, реагирует с кислотами:  $TlOH + HI \rightarrow TlI + H_2O$  и кислотными оксидами:  $TlOH + CO_2 \rightarrow TlHCO_3$ .
3. Не образует устойчивых комплексов с обычными лигандами.
4. Одновалентный таллий окисляется в щелочной среде:  $2TlNO_3 + 6KOH + 2Cl_2 \rightarrow Tl_2O_3 + 4KCl + 2KNO_3 + 3H_2O$ .

Одновалентные катионы индия также могут быть получены, но они неустойчивы и должны быть стабилизированы crown-эфирами:

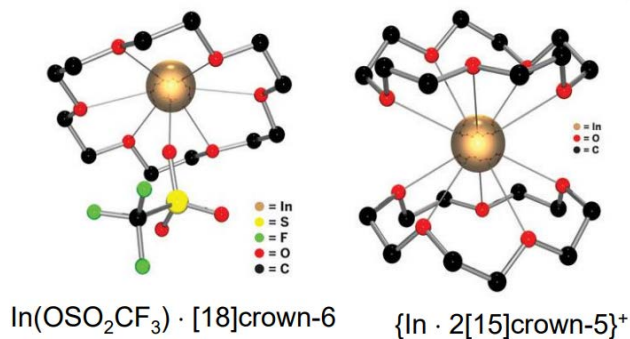


Рис. 16.10. Комплексы краун-эфиров и In

## Лекция 17. 14 группа

### 17.1. Свойства элементов

14 группу составляют углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb). Переход между Ge и Sn осуществляется без резких изменений свойств, поэтому *не будем разделять эту группу на металлы и неметаллы, как мы это делали в 13 группе, тем не менее углерод сильно отличается*. Все элементы присутствуют на Земле, имеют стабильные изотопы, имеют большую распространенность. *Si – самый распространенный элемент на Земле, соединения C – предмет органической химии.*

**Электронная конфигурация внешнего уровня:  $ns^2p^2$ .** В соответствии с положением в ПСЭ, у германия появляется  $3d^{10}$ -конфигурация, у олова –  $4d^{10}$ , а у свинца –  $4f^{14}5d^{10}$ .  $3d^{10}$  и  $4f^{14}$  могут вносить сильный вклад в свойства, так как находятся близко к ядру и влияют на  $Z_{\text{эфф}}$  (аналогично с 13 группой), потому *изменение свойств тоже немонотонно*.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ат. Номер	6	14	32	50	82
Эл. Конф.	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$3d^{10}4s^24p^2$	$4d^{10}5s^25p^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Радиус (пм)	77	117	122	140	152
$I_1$ (эВ)	11.26	8.15	7.90	7.34	7.42
$I_2$ (эВ)	24.38	16.35	15.93	14.63	15.03
$I_4$ (эВ)	64.49	45.14	45.71	40.73	42.32
$A_e$ (эВ)	1.26	1.38	1.2	1.2	–
$\chi^P$	2.6	1.9	2.0	1.8	1.9
$\chi^{AR}$	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
С.О.	-4,0,2,4	-4,0,(2),4	(-4),0,2,4	0,2,4	0,2,(4)

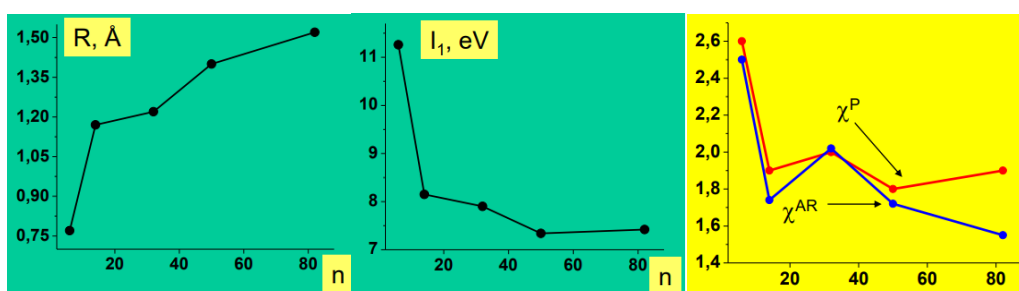


Рис. 17.1. Свойства элементов

**Радиус и энергии ионизации.** При переходе C-Si изменение  $r$  и  $I_{1,2}$  катастрофическое, при переходе Si-Ge оно мало из-за влияния  $3d$ -подуровня, при переходе Ge-Sn оно чуть больше (т.к.  $4d$ -подуровень не так сильно влияет на свойства), а при переходе Sn-Pb

изменение свойств вновь мало из-за  $4f^{14}$ -электронов.  $I_2$  велики (больше, чем у водорода), потому связь соединений элементов в С.О. +2 будет иметь не истинно ионный характер, будет ковалентная составляющая.  $I_4$  показывают, что **образование ионов с зарядом +4 невозможно** (связь в соответствующих веществах – ковалентна).

**Сродство к электрону.** Наибольшее  $A$  наблюдается у Si: дело в том, что, как и в 13 группе элемент 2 периода слишком мал, и играет роль межэлектронное отталкивание.

**Электроотрицательность. Картина аналогична 13 группе:** С наиболее ЭО, далее идет понижение (с небольшим локальным пиком у Ge, тем не менее он не такой острый – влияние  $3d^{10}$ -электронов распространено на 2, а не на 1 электрон), после чего ввиду специфического учета  $4f^{14}$ -электронов шкалы расходятся. **Следствия:**

1. Углерод, как самый ЭО элемент, легко образует отрицательную С.О. -4 (также он существует в С.О. 0, +2 и +4, причем в последней он чувствует себя лучше всего).
2. У Si та же ситуация, но С.О. -4 менее характерна, а С.О. +2 и вовсе неустойчива из-за электроположительности, потому почти вся химия кремния – это С.О. +4.
3. У Ge С.О. +2 вновь характерна, устойчивость этой С.О. растет при переходе через Sn к Pb, а устойчивость С.О. -4 и +4 падает. То есть, химия Pb – это химия в С.О. +2:  $6s^2$ -конфигурация заглубляется под действием  $4f^{14}$ -электронов (аналогия с 13 группой).

## 17.2. Свойства простых веществ

**Свойства простых веществ изменяются немонотонно**, тут появляются свои приколы. Так, углерод не плавится при сильном нагревании, а сублимируется, причем эта температура высока ( $3300^\circ\text{C}$ ).  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  дальше закономерно снижается (но при переходе Sn-Pb  $T_{\text{пл}}$  незначительно увеличивается), т.о., **C, Si, Ge – тугоплавкие неметаллы, а Sn, Pb – легкоплавкие металлы.** Еще один приколы углерода – его **аллотропия** (алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены), остальные элементы ее не демонстрируют: Si и Ge представлены только структурой алмаза (потому они прочные почти как алмаз), Sn имеет 2 модификации – **белое** (типичный металл) и **серое** (структура алмаза, имеет свойства неметалла, получается путем охлаждения белого) **олово**, а Pb представлен только металлической формой с ОЦК-решеткой.

**Изменение энергии связи в цепочках.** Для C значения энергии как одинарной, так и кратных связей очень велики (а тройная связь описана в группе только для C), причем кратные связи прочнее одинарной, поэтому органические соединения устойчивы. Одинарная связь Si-Si и Ge-Ge тоже относительно устойчива, что объясняет устойчивость гомологов **силана**  $\text{SiH}_4$ , но все же они менее устойчивы (а с кратными связями и вовсе полная печалька). Подобные связи для Ge, Sn и Pb уже неустойчивы.

**Изменение  $E_g$ .**  $E_g$  при движении по группе падает (мы рассматриваем структуру алмаза): алмаз – диэлектрик, Si и Ge – полупроводники ( $E_g$  обуславливает темную окраску), а Sn (в т.ч. серое) и Pb – настоящие проводники.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т.пл. (°C)	3300(субл.)	1420	945	232	327
Т.кип. (°C)	–	3280	2850	2600	1740
Аллотропия	алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерены	структура алмаза	структура алмаза	белое (металл) серое (структура алмаза)	металл к.ч.=14
$\Delta G_{св}$ кДж/моль	C–C 346 C=C 598 C≡C 813	Si–Si 236 Si=Si 310	Ge–Ge 186 Ge=Ge 270	Sn–Sn 151 Sn=Sn 190	Pb–Pb 92
$E_g$ (эВ)	5.97 (алмаз)	1.12	0.66	0.08 (серое)	0

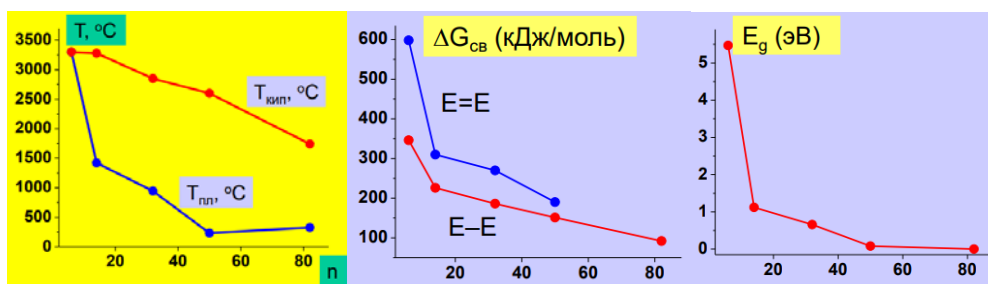


Рис. 17.2. Свойства простых веществ

### 17.3. Углерод

**Особенность углерода – его разнообразие в структурном плане.** Все модификации рассмотреть нельзя, потому сравним 3 самые известные – алмаз, графит и фуллерен C<sub>60</sub>, их свойства очень различны (см. рис. 17.4):

1. **Алмаз** имеет трехмерную решетку, каждый атом имеет sp<sup>3</sup>-гибридизацию. Считается, что нет симметричнее и прочнее структуры, чем структура алмаза – потому алмаз обладает исключительными прочностью, теплопроводностью и др.
2. **Графит** – слоистая термодинамически устойчивая структура с углеродом в sp<sup>2</sup>-гибридизации. Взаимодействие между соседними слоями слабое, поэтому графит может расслаиваться (благодаря этому пишет карандаш). В отличие от алмаза, графит хорошо проводит ток (как металл) и обладает малой E<sub>g</sub>, потому он черный и блестит.

С используют для создания инновационных материалов: графена (слой графита), углеродных нанотрубок длиной до 10 мкм и диаметром 10-15 нм (одностенные и многостенные) и графана (получается гидрированием графена в водородной плазме,  $sp^3$ -гибридная форма, где водороды обращены в шахматном порядке в ту или иную плоскость). В 2010 г. А. Гейму и К. Новоселову была присуждена Нобелевская премия «за новаторские эксперименты с двумерным материалом — графеном».

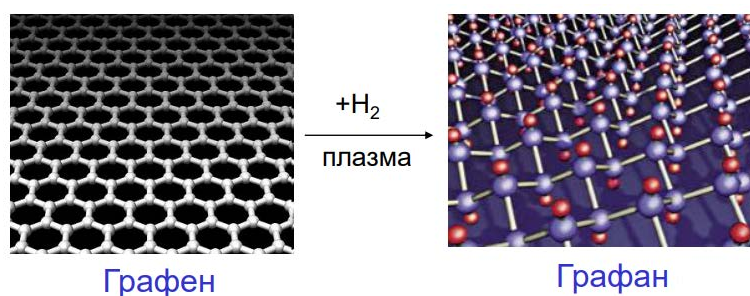


Рис. 17.3. Графен и графан

3. **Фуллерен** – молекулярный объект из 5- и 6-угольных фрагментов (по аналогии с элементами футбольного мяча). Существует два расстояния между углеродами: если посмотреть на два соседних шестичленных цикла, то  $d(6, 6) = 139$  пм, а если посмотреть на соседние шестичленный и пятичленный циклы, то  $d(5, 6) = 146$  пм.

	<b>Алмаз</b> $sp^3$ $d = 154$ пм		<b>Алмаз</b> прозрачные кристаллы самое твердое в-во изолятор, высокая теплопроводность нерастворим	<b>Графит</b> черные пластины мягкий металлический проводник (анизотропный) нерастворим	<b>Фуллерен</b> черные кристаллы умеренно твердый
	<b>Фуллерен <math>C_{60}</math></b> $d(6,6) = 139$ пм $d(5,6) = 146$ пм	<b>Графит</b> $sp^2$ $d = 142$ пм	горит в $O_2$ горит в $F_2$ переходит в графит при 1800 К образует карбиды	горит в $O_2$ горит в $F_2$ термодинамически стабилен интеркалируется	растворим в орг. растворителях с $F_2$ образует фторофуллерены образует фуллериды

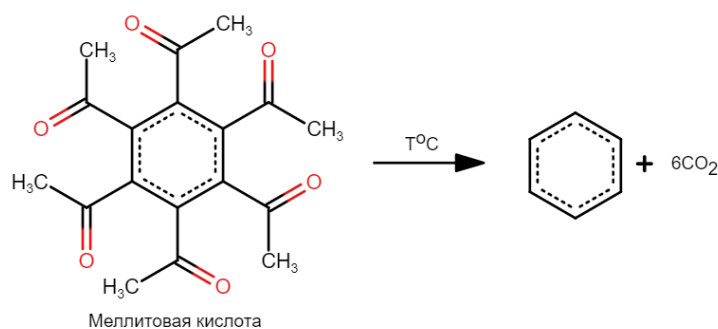
Рис. 17.4. Аллотропия углерода

### 17.3.1. Химические свойства углерода

1. Как алмаз, так и графит горят на кислороде:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ . Узнав теплоту сгорания алмаза и графита, выяснили, что для реакции  $C_{алмаз} \rightleftharpoons C_{графит}$  величина  $\Delta G^o = -2.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  (но кинетически процесс запрещен – структуры сильно различаются).

Чтобы перевести алмаз в графит или наоборот, нужны специальные условия, причем при образовании алмаза и графита и их недостаточно – нужно выкристаллизовывать алмаз из расплава смеси графита и никеля при повышенном давлении.

2. **Окисление графита сильными окислителями:**  $12C$  (графит) +  $18HNO_3$  (конц.)  $\xrightarrow{t^o}$   $C_6(CO_2H)_6$  +  $18NO_2$  +  $6H_2O$ . По сути, реакция сводится к процессу вырезания одного колечка из структуры графита с образованием структуры бензола. Прокаливание этой кислоты – реакция получения бензола:



### 3. Интеркалирование графита:

- **Полное** – наблюдается биекция между атомами С и другого элемента, гибридизация меняется с  $sp^2$  на  $sp^3$ . Единственный пример такой реакции:  $2C + F_2 \xrightarrow{HF, 450^oC} 2CF$  (полученное вещество никогда не называют фторидом углерода, это **фторид графита**).

- **Неполное** происходит с остальными веществами. Так, при взаимодействии с К самый насыщенный К продукт –  $KC_8$  (образуется при  $180^oC$ , это металл бронзового цвета), при этом на С реализуется в среднем «частичный отрицательный заряд» ( $-\frac{1}{8}$ ). Аналогично при взаимодействии со смесью концентрированных серной и азотной кислот идет интеркаляция аниона серной кислоты,

самое обогащенное соединение:  $24C + H_2SO_4$  (конц.) +  $2H_2O \xrightarrow{HNO_3$  (конц.)  $C_{24}HSO_4^- \cdot 2H_2O$ , в этом случае углерод в среднем имеет «частичный положительный заряд».

**Понятие частичного заряда – чистая формалистика**, т.к. какие-то из атомов имеют заряд +1 или -1 (в случае гидросульфата или калия), а какие-то не имеют заряда, а «средняя температура по больнице» получается не целой.

Осуществима обратная реакция – при нагревании системы интеркалированные продукты выходят из межслоевого пространства.

**Активированный уголь** является одной из форм графита, не самой упорядоченной. Он тоже может вступать в реакции интеркаляции, когда те или иные частицы загоняются в межслоевое пространство. **На этом основано его применение как сорбента.**



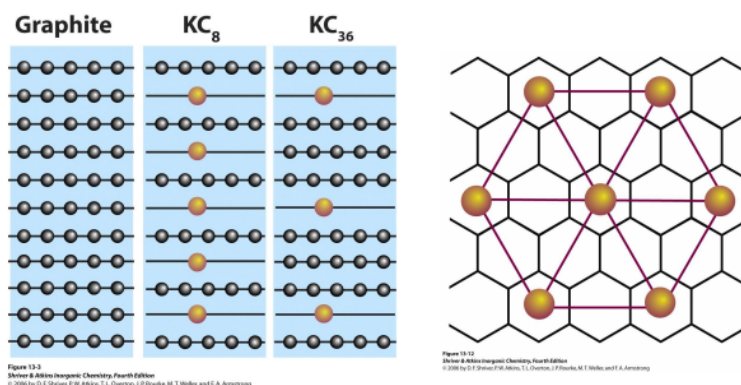


Рис. 17.5. Интеркалирование графита

Фуллерены обладают особыми свойствами в связи с молекулярным строением:

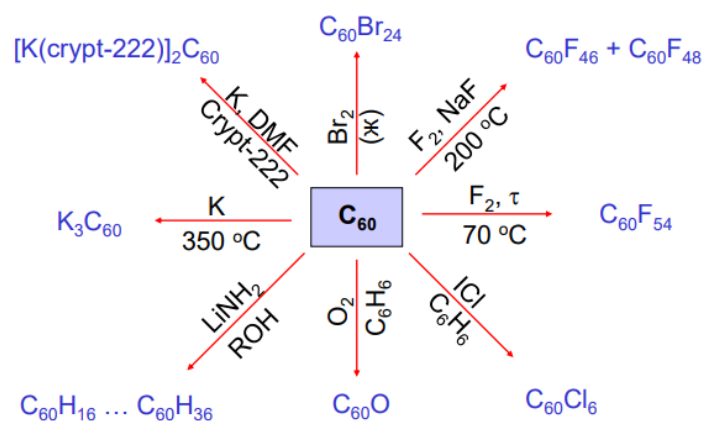


Рис. 17.6. Свойства фуллерена.

- Галогенирование** происходит не полностью, наиболее глубоко можно произвести фторирование  $C_{60}F_{54}$  путем длительного взаимодействия со фтором при  $70^\circ\text{C}$ , более глубокое фторирование разорвет фуллерен. Интересно, что реакция в присутствии NaF ведет всего к двум продуктам. Еще интересно, что при хлорировании в бензольном растворе с помощью ICl все хлоры присоединятся к одному и тому же 6-членному циклу (с чем это связано – непонятно).
- Окисление кислородом** в том же бензоле введет к эпоксиду  $C_{60}O$ .
- При **восстановлении амидом лития в спирту** образуется смесь продуктов с четным числом атомов водорода:  $C_{60}H_{16,18,\dots,34,36}$ .
- Глубокое восстановление** можно произвести, например, калием (например, связав калий криптандом или проведя реакцию с металлическим K). В случае второго метода образуется  $K_3C_{60}$ , в котором каждый «мяч» лежит в вершинах куба, а один – в центре куба (подобие ОЦК), а атомы K находятся в свободном пространстве. Определение

структуры таких объектов – проблема кристаллографии (мало того, что объектов много, так они еще и могут вращаться), потому применяют *подход «жесткого тела»*, когда сразу весь мяч принимают как единое тело (аппроксимация  $C_{60}$ ).

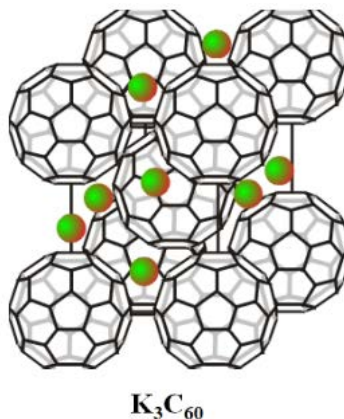


Рис. 17.7. Структура  $K_3C_{60}$

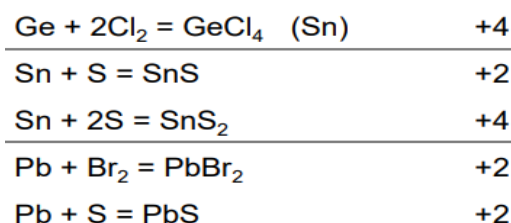
## 17.4. Химические свойства кремния

1. Кремний по структуре совпадает с алмазом, но радиус кремния больше, чем углерода, потому структура уже не такая идеальная, как у алмаза. Поэтому **Si имеет большую реакционную способность, чем C** и уже при н.у. способен реагировать со фтором:  $Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4$ . В этом смысле он напоминает бор (мы уже обсуждали *диагональное сходство Si и B*). При более высоких температурах образуются соединения с другими неметаллами:  $Si + 2Cl_2 \xrightarrow{400^\circ C} SiCl_4$ ,  $Si + O_2 \xrightarrow{600^\circ C} SiO_2$ . При  $T > 600^\circ C$  идет реакция с такими малоактивными неметаллами, как  $N_2$ , P, B и т.д.
2. Как типичный неметалл, не реагирует с кислотами. Зато, он **растворяется в щелочах**, переходя в анионные формы (реакция идет при иницировании нагреванием)  $Si + 2KOH + H_2O \xrightarrow{t^\circ C} K_2SiO_3 + 2H_2$ .
3. Как и бор, **окисляется в присутствии  $F^-$** , например:  $3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$ . Без фторид-ионов реакция не протекает.

## 17.5. Химические свойства Ge, Sn, Pb

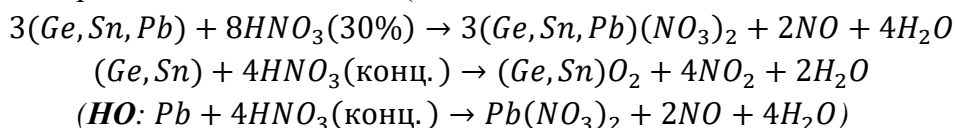
Они обладают *намного высокой реакционной способностью, резкого изменения свойств при переходе от Ge к Sn не происходит* (но надо все же помнить, что Sn – металл, и у него появляются соответствующие свойства, как например растворимость в кислотах).

1. Реагируют при нагревании с  $Hal_2$ ,  $O_2$  и серой. Обратите внимание, что, если для Ge и Sn можно получить как производные в С.О. +4, так и производные в С.О. +2, то для свинца С.О. +4 нехарактерна и получить соответствующие производные сложнее:



2. **Sn, Pb растворимы в кислотах** (т.к. они стоят в ряду активности металлов левее водорода). *Обратите внимание*, что Pb образует со многими кислотами нерастворимые соли, которые пассивируют металл и мешают реакции. Так, реакция  $\text{Sn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$  протекает до полного растворения, а реакция с Pb – только до образования хлоридной пленки. Ацетат свинца растворим в воде (используется в «свинцовых примочках»), но т.к. уксусная кислота слабая, она медленно убирает оксидную пленку.

3. **Ge, Sn, Pb окисляются кислотами-окислителями (в отличие от Si)**. Продукты зависят от концентрации кислоты – при меньшей концентрации получают продукты в С.О. +2, а при большей – в С.О. +4 (исключение – Pb, для него С.О. +2 – основная):



4. Т.к. Pb – активный металл, в щелочах он уже нерастворим, но **Ge, Sn – растворимы в щелочах**:  $\text{Sn} + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2$ .

5. Реакционную способность **Ge, Sn, Pb** подтверждает то, что они реагируют с растворами галогенов в неполярных растворителях:  $\text{Sn} + 2\text{I}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4, 60^\circ\text{C}} \text{SnI}_4$ . Тем не менее, нерастворимость соответствующих продуктов для Pb затрудняет реакцию.

6. Реагируют с растворами ЦМ в жидком аммиаке:  $2\text{K} + 5\text{Pb} + 2\text{en} \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{ж})} [\text{K}(\text{en})]_2\text{Pb}_5$  (en – *этилендиамин*  $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2$ ). В результате получают странные ионы (например, в приведенной реакции образуется анион  $\text{Pb}_5^{2-}$ ), в состав которых входят т.н. **анионы Цинтля**. Такие анионы способны образовывать и некоторые элементы 13 и 15 групп, и они имеют геометрически правильную структуру:

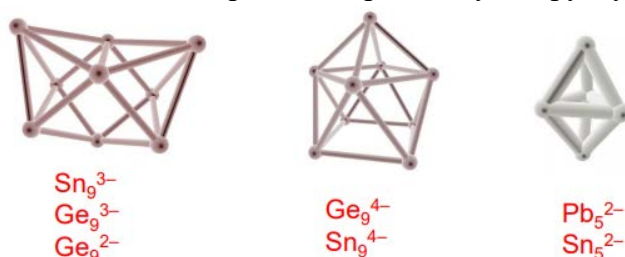


Рис. 17.8. Анионы Цинтля

## 17.6. Получение

С добывают в виде угля, графита и алмазов.

Si получают из песка и силикатов восстановлением:  $SiO_2 + 2C \rightarrow 2CO + Si$ ,  $SiO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Si$ . Основным минералом для промышленного получения кремния является **кварц** (горный хрусталь), песок по сути является его обломочной формой.

Ge не имеет своих собственных минералов, хоть его и очень много на Земле. Его получают из отходов производства Zn, Ni, где содержится сульфид, который разными способами концентрируют и обжигают, переводя в оксид:  $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$ .



Рис. 17.9. Минералы Sn, Pb

Sn получают из минерала **касситерита** ( $SnO_2$ ) путем очень гладкой реакции с углеродом:  $SnO_2 + C \rightarrow Sn + CO_2$ .

Pb получают из сульфидных минералов, например, PbS (**галенит**). Сначала минерал обжигают:  $2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$ , а затем оксид восстанавливают:  $PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$ . 2/3 всего свинца получают вторично из отработавших свое аккумуляторов.

## 17.7. Применение

Различные модификации С применяют во многих сферах жизни:

**Графит:** смазка, электроды, тугоплавкие материалы (так, С входит в состав стали), замедлители нейтронов, покрытия, пенографит.

**Алмаз:** украшения, абразивы, резцы.

**Сажа:** краски, резина.

**Активированный уголь:** адсорбент, в медицине.

**Каменный уголь:** в качестве топлива, в органическом синтезе.

**Волокна:** усилители полимеров (**углепластик**).

**Si:** полупроводники, фотовольтаики, преобразователи солнечной энергии, силиконы.

**SiO<sub>2</sub>:** оптика, стекло, пьезодатчики, сенсоры, катализ, искусственные цеолиты.

**Ge:** полупроводники, ИК-оптика.

**Sn:** покрытия, производство сплавов (бронза, припой), аналитические цели, полупроводники, *исключение из правила в русском языке.*

**SnO<sub>2</sub>:** белый пигмент, сенсоры, прозрачные проводники.

**Pb:** различные пигменты (*сурик*, запрещен к применению в помещении), свинцовые аккумуляторы, раньше – свинцовые примочки в медицине (но ацетат свинца ядовит).

## 17.8. Соединения

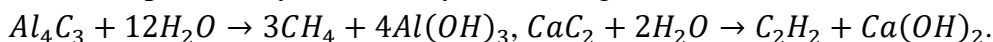
### 17.8.1. Гидриды C, Si, Ge, Sn, Pb

О гидридах водорода (*углеводородах*) говорить почти не будем, т.к. это область органической химии, заметим только, что для них характерно 3 типа гибридизации углерода (**алканы** – sp<sup>3</sup>, **алкены** – sp<sup>2</sup>, **алкины** – sp<sup>3</sup>) и свои значения длины и энергии связи углерод-углерод:

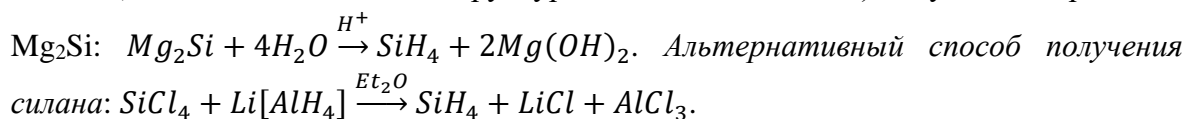
CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , ...	sp <sup>3</sup>	d = 154 пм	E = 346 кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , ...	sp <sup>2</sup>	d = 135 пм	E = 598 кДж/моль
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , ...	sp	d = 120 пм	E = 813 кДж/моль

#### Получение:

1. **Углеводороды** могут быть получены *из карбидов*, хотя чаще их выделяют из нефти:



2. **Силан** (SiH<sub>4</sub>, является полным структурным аналогом метана) получают гидролизом



#### Устойчивость:

**Силан** очень неустойчив, самовоспламеняется на воздухе:  $SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$ . В

инертной атмосфере он устойчив до 500°C:  $SiH_4 \xrightarrow{500^\circ C, Ar} Si + 2H_2$ .



## Лекция 18. 14 группа (продолжение)

### 18.1. Соединения (продолжение)

#### 18.1.1. Галогениды

##### 18.1.1.1. Тетрагалогениды углерода

$CX_4$  имеют разные свойства, они отличаются от галогенидов прочих элементов:

1.  $CF_4$  – газ при н.у. Характерны сильно отрицательная  $\Delta_f G_{298}^o = -888 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  и высокое значение  $\Delta\chi$ : это очень прочное и инертное соединение.
2.  $CCl_4$  — жидкость при н.у., инертный растворитель и хлорирующий агент.
3.  $CBr_4$ ,  $CI_4$  – твердые при н.у., имеют положительную  $\Delta_f G_{298}^o$ , разлагаются при нагревании,  $CI_4$  разлагается при плавлении (инконгруэнтное плавление).  $CI_4$  иногда называют карбидом иода (иод менее ЭО элемент, потому углерод несет частичный отрицательный заряд, в связи с чем соединение и является неустойчивым).

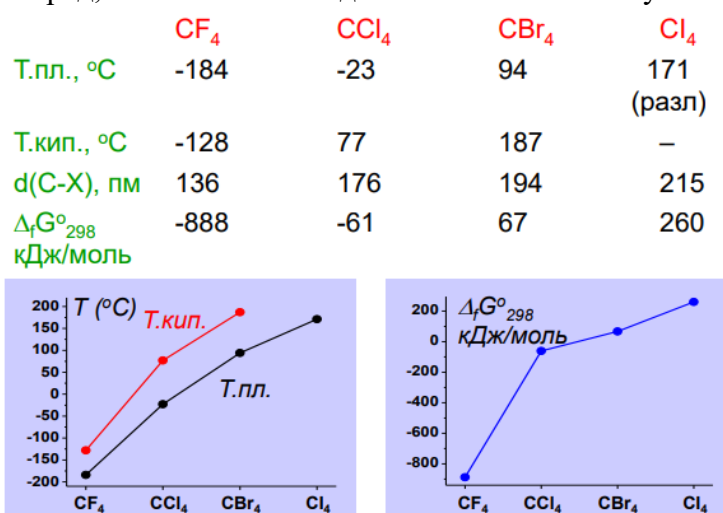


Рис. 18.1. Тетрагалогениды углерода

#### Получение:

1.  $CF_4$  получают из карборунда:  $SiC + 4F_2 \rightarrow SiF_4 + CF_4$ , смесь очищают щелочью, улавливая  $SiF_4$ .
2.  $CCl_4$  получают в промышленности реакцией:  $CS_2 + 2Cl_2 \xrightarrow{FeS} CCl_4 + 2S$ .
3.  $CBr_4$  и  $CI_4$  получают как результат обменных реакций:  $3CCl_4 + 4AlBr_3 \rightarrow 3CBr_4 + 4AlCl_3$ ,  $CCl_4 + 4C_2H_5I \xrightarrow{AlCl_3} CI_4 + 4C_2H_5Cl$ .

#### Свойства:

1. Инертность, причем она возрастает с уменьшением MW галогена.
2. Не реагируют с водой и не растворяются в ней;
3. Не присоединяют дополнительные  $Hal^-$ .

4.  $\text{CCl}_4$  – хлорирующий агент:  $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{LaCl}_3 + 3\text{CO} + 3\text{Cl}_2$ . Часто такое галогенирование предпочитают прямому.

5. Известны **смешанные галогениды**:  $\text{CCl}_4 + \text{F}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ . Раньше это соединение (**фреон-12**) использовали как хладагент. Тем не менее, фреон взаимодействует с озоном в атмосфере, потому используют аналоги с H вместо Cl.

Известно соединение  $\text{C}_2\text{F}_4$  (фторид этилена  $\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$ ), его получают по цепочке:  $\text{CHCl}_3 \xrightarrow{\text{HF, кат.: SbF}_5} \text{CHF}_2\text{Cl} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{F}_4$ , из него получают **тефлон**.

### 18.1.1.2. Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

Si, Ge и Sn образуют все возможные комбинации с галогенами в С.О. +4. Свинец в С.О. +4 – слишком сильный окислитель и не способен сосуществовать с бромом и йодом.

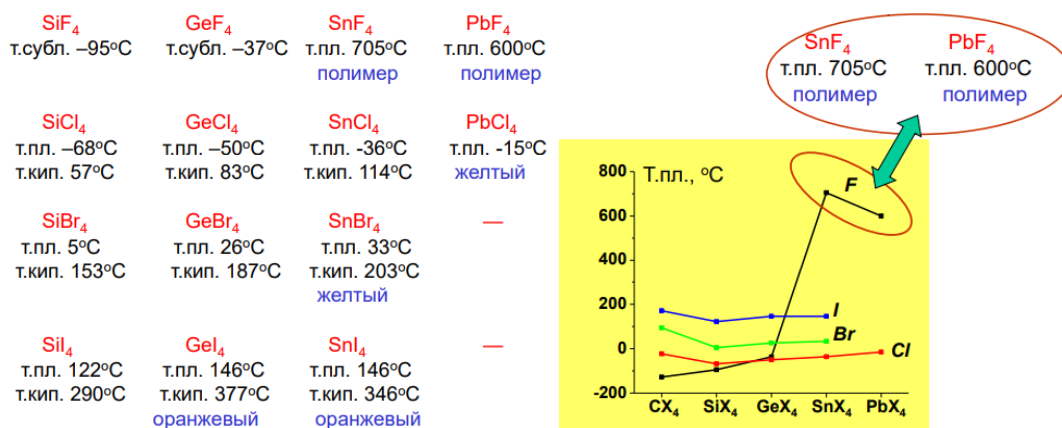


Рис. 18.2. Тетрагалогениды Si, Ge, Sn, Pb

Они очень разнообразны: при н.у. они могут быть газообразными, жидкими и твердыми, иметь разный окрас (большинство – бесцветны) и т.д. Большинство из них имеют низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$ , т.к. молекулярные, но есть и 2 исключения –  $\text{SnF}_4$  и  $\text{PbF}_4$  с полимерной структурой из октаэдров.



$\text{SnCl}_4$  – прозрачная жидкость, которую раньше использовали для создания дымовой завесы, так оно легко реагирует с влагой воздуха, образуя твердые продукты.

**Получение:**

1. Все (кроме  $PbCl_4$ , т.к. он разлагается до  $PbCl_2$ ) получают **прямым галогенированием**:  $Ge + 2Cl_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} GeCl_4$  (галоген может браться в виде раствора в неполярном растворителе).
2.  $PbCl_4$  получают по реакции:  $(NH_4)_2[PbCl_6] + H_2SO_4 \xrightarrow{0^{\circ}C} PbCl_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2HCl$ .  $PbCl_4$  выпадает в осадок как маслянистая тяжелая жидкость (разделение двух фракций). Смысл низкой температуры в том, что при более высокой температуре  $PbCl_4$  гидролизуется.

#### Свойства:

1. Легко присоединяют дополнительные галогенид-анионы, меняя к.ч.:  $2KF + SiF_4 \rightarrow K_2[SiF_6]$ . Реакция для  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiI_4$  затруднена, но не невозможна. Чем тяжелее  $Hal$ , тем желательнее использовать кислоту для предотвращения гидролиза. Тем не менее, реакции протекают хорошо, как в кислой, так и в щелочной среде.

В результате образуются **галогенокислоты** и их соли:  $SnCl_4 + 2HCl \rightarrow H_2SnCl_6$ . Из подобных кислот практическое значение имеют только  $H_2SnCl_6$  и  $H_2SiF_6$  ( $pK_{a1} = -0.6$ , это идеальный октаэдр с  $d(Si-F) = 169$  пм), которая существует только в растворах до 61%.  $H_2SiF_6$  используют при изучении комплексных соединений ввиду того, что октаэдр неспособен присоединяться к металлам-комплексообразователям, единственное ограничение – *нерастворимость многих солей*. Кислота  $H_2SiF_6$  хоть и является двухосновной, но известны только ее двузамещенные соли.

**Альтернативные способы получения:**  $3SiF_4 + 3H_2O \rightarrow H_3SiO_3 + 2H_2SiF_6$  или  $SiO_2 + 6HF(p-p) \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$ . Вторая реакция – разложение стекла под действием плавиковой кислоты. В связи с этим *HF в стеклянной таре не хранят*.

2. Все  $EX_4$  (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ , имеющих полимерное строение) растворимы в органических растворителях.
3. Все (кроме  $SnF_4$ ,  $PbF_4$ ) **гидролизуются при н.у.:**
  - А)  $3SiF_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6$ . Реакция уникальна для 14 группы и похожа на реакцию  $BF_3$  с водой, в этом проявляется *диагональное сходство*.
  - Б)  $GeCl_4 + 2H_2O \rightarrow GeO_2 + 4HCl$ . Наиболее частый сценарий: образуется оксид или кислота (в случае  $SiCl_4$ ).
  - В)  $SnI_4 + H_2O \rightarrow SnOI_2 + 2HI$ . Единственное исключение, когда галоген не полностью уходит из координационной сферы, это гетерогенная реакция.
4. Почти все тетрагалогениды **разлагаются при нагревании** (но многие требуют тысяч кельвинов), а вот  $PbCl_4$ ,  $GeI_4$ ,  $SnI_4$  разлагаются при несильном увеличении температуры:  $SnI_4 \xrightarrow{380^{\circ}C} SnI_2 + I_2$ .

### 18.1.1.3. Дигалогениды Ge, Sn, Pb

У кремния практически нет дигалогенидов, потому как они крайне неустойчивы и распадаются при н.у., но, когда они существуют, они являются истинными производными  $Si^{+2}$ . Они получаются при реакции сопропорционирования при высокой T, и чтобы получить их в твердом виде, их необходимо резко охлаждать (*закаливание*).

$GeF_2$ т.пл. 111 °С	$GeCl_2$ диспропорц.	$GeBr_2$ т.пл. 143 °С	$GeI_2$ т.субл. 240 °С коричневый
$SnF_2$ т.пл. 210 °С	$SnCl_2$ т.пл. 247 °С т.кип. 623 °С	$SnBr_2$ т.пл. 232 °С т.кип. 660 °С	$SnI_2$ т.пл. 320 °С т.кип. 720 °С красный
$PbF_2$ т.пл. 818 °С т.кип. 1292 °С	$PbCl_2$ т.пл. 500 °С т.кип. 954 °С	$PbBr_2$ т.пл. 373 °С т.кип. 916 °С	$PbI_2$ т.пл. 412 °С т.кип. 900 °С желтый

Рис. 18.3. Дигалогениды Ge, Sn, Pb

Существуют все дигалогениды Ge, Sn, Pb, почти все устойчивы (кроме  $GeF_2$  и  $GeCl_2$ , которые диспропорционируют – одно при нескольких сотнях °С, второе при н.у.). Производные Ge, Sn имеют низкие  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$ , а некоторые и вовсе сублимируются, это не относится к термически устойчивым  $PbX_2$  (которые в какой-то степени ионны).

#### Свойства:

1. Многие  $EX_2$  немолекулярные и имеют полимерное строение с координационным числом от 6 (Ge) до 9 (Pb).
2.  $SnX_2$ ,  $PbX_2$  образуют гидраты,  $GeX_2$  же гидролизуются:  $GeCl_2 + 2H_2O \rightarrow Ge(OH)_2 + 2HCl$ . Все  $SnX_2$  растворимы в воде, а  $PbX_2$  – нерастворимы (кроме  $PbF_2$ ).

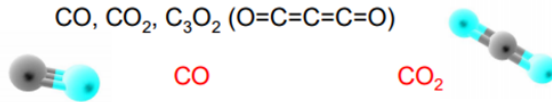
#### Получение:

1.  $GeX_2$ ,  $SnX_2$ ,  $PbF_2$  получают сопропорционированием:  $SnBr_4 + 2Sn \xrightarrow{t^0, Ar} 2SnBr_2$ , реакция весьма сложна, а продукт нуждается в очистке сублимацией в вакууме – дело в том, что если получать вещество из раствора, получаются гидраты, при обезвоживании которых происходит гидролиз, что грустно.

2.  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $PbI_2$  получают реакцией ионного обмена («золотой дождь»):  
 $Pb(CH_3COO)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 + 2CH_3COOK$ . Кристаллы (особенно  $PbI_2$ ) имеют  
 слоистую морфологию (но не такую слоистую, как графит) из полимерных частиц,  
 потому эта желтая соль *все капитально загаживает* (аналог карандаша).

## 18.1.2. Кислородные соединения

### 18.1.2.1. Оксиды углерода

$CO, CO_2, C_3O_2$  (O=C=C=C=O) 

	CO	CO <sub>2</sub>
	угарный газ	углекислый газ
Т.пл., °C	-205	— *
Т.кип., °C	-191	-78
$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	-110.5	-393.5
$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль	-137	-394
Е связи, кДж/моль	1075	806
d(C-O), пм	113	116
$\mu$ , D	0.11	0
Электроны	10	16

\* - Т.пл. не указана, т.к. CO<sub>2</sub> неспособен к плавлению при 1 атм

Рис. 18.4. Оксиды углерода

Углерод образует 3 оксида:  $CO$ ,  $CO_2$  и  $C_3O_2$  (последний имеет сложную линейную форму, цепочку с кратными связями  $O = C = C = C = O$ , неустойчив). Мы же сравним  $CO$  и  $CO_2$ . Как видим из таблицы, оба соединения *весьма и весьма прочны* (из термодинамических констант). Также обратим внимание, что *в отличие от CO, у CO<sub>2</sub> нет дипольного момента*, что следует из геометрии молекулы.

### Угарный газ

Рассмотрим диаграмму МО для угарного газа. Углерод и кислород представляют 2s и 2p-электроны для того, чтобы образовывать связывающие орбитали двух типов — 4 по  $\sigma$ - и 4 по  $\pi$ -типу. 10 электронов находятся на 5 орбиталях с наименьшей энергией.

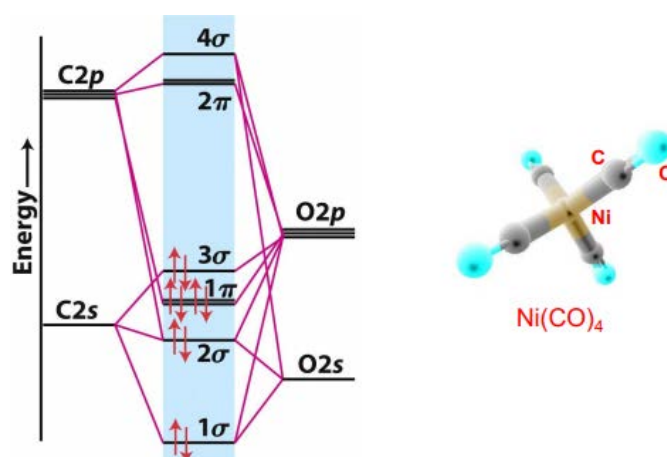


Рис. 18.5. Диаграмма МО угарного газа и строение карбонила никеля

Наивысшей орбиталью с электронной парой является  $3\sigma$ -орбиталь, основной вклад в образование которой вносит кислород, она определяет *донорные свойства*.  $2\pi$ -орбиталь – низшая вакантная орбиталь, значит, она определяет *акцепторные свойства*. Почти полностью она расположена около атома углерода, поэтому при образовании *карбониллов* (они образуются за счет того, что металл раздает свои спаренные электроны на d-подуровне по донорно-акцепторному механизму), металл связан с атомом углерода.

### Получение:

1. **Сгорание угля в недостатке кислорода:**  $2C + O_2 \rightarrow CO$ . Реакция важна с бытовой точки зрения, т.к. много случаев отравления CO происходило из-за этой реакции. Потому нельзя прекращать горение угля, пока не исчезнут *синие огоньки*.
2. **Реакция угля с углекислым газом:**  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ .
3. **Дегидратация органических кислот:**  $HCOOH + H_2SO_4 \xrightarrow{t^{\circ}C} CO + H_2SO_4 \cdot H_2O$ .

### Свойства:

1. *Угарный газ слабее льва и тигра, но он угарный.*
2. **Нерастворим в воде, кислотах и щелочах при н.у.** (такие оксиды называют *несолеобразующими*). Если сильно изловчиться, можно растворить в щелочи, получив формиат:  $CO + NaOH \xrightarrow{p, t^{\circ}, \text{кат.}} NaHCOO$ . Но не стоит называть CO *ангидридом муравьиной кислоты*.
3. **Образует карбонилы (обычно под давлением, но карбонил никеля, например, уже при  $37^{\circ}C$ ):**  $4CO + Ni \xrightarrow{37^{\circ}C} Ni[CO]_4$ .
4. **Синтез метанола:**  $CO + 2H_2 \xrightarrow{t^{\circ}, \text{кат.}} CH_3OH$

5. Получение водорода:  $CO + H_2O \xrightarrow{t^0, \text{кат.}} CO_2 + H_2$ .

6. Переходит в карбонилгалогениды:  $CO + Cl_2 \xrightarrow{\text{кат.}} COCl_2$  – это вещество называется карбонилхлоридом, или фосгеном: из  $sp$ -гибридизации C переходит в  $sp^2$ -гибридизацию. У фосгена есть фторный и бромный аналоги, которые получают более сложным путем (пример для фторного аналога:  $3COCl_2 + 2SbF_3 + 2Cl_2 \rightarrow 3COF_2 + 2SbCl_5$ ). Фторный аналог еще более ядовит, намного устойчивее, а кипит он при куда более низкой температуре. Химия фосгена весьма богата, ее основа в том, что как правило отрывается хлор, а основа от молекулы CO сохраняется.

	$COF_2$	$COCl_2$	$COBr_2$
Т.пл., °C	-114	-128	
Т.кип., °C	-83	8	65
$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль	-619	-205	-111

Рис. 17.17. Карбонилгалогениды углерода

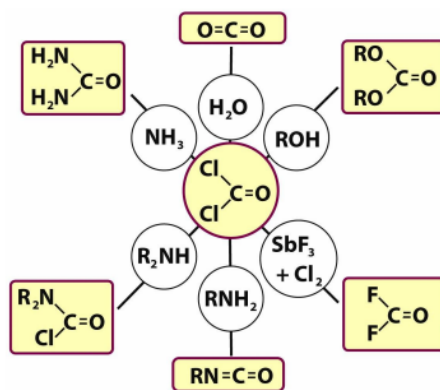


Figure 13-8  
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
 © 2006 by D. E. Shriver, F. A. Cotton, T. L. Overton, J. F.ourke, M. T. Wells, and F. A. Armstrong

Рис. 18.6. Химия фосгена

Фосген раньше использовали как отравляющее вещество, но применять его не так легко. При  $8^\circ\text{C}$  фосген замерзает, а при комнатной температуре он реагирует с парами воздуха, превращаясь в относительно безвредные (относительно фосгена) продукты:  $COCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2HCl$ . Если произвести обменную реакцию с аммиаком вида  $COCl_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + 2HCl$ , то можно получить **карбамид (мочевину)** – соединение, которое применяют как удобрение, раньше ее получали именно по этой реакции.

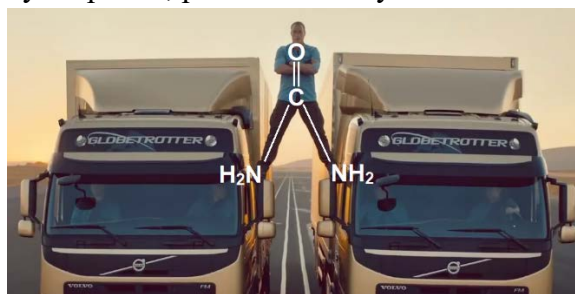


Рис. 18.7. Структура мочевины 😊

## Углекислый газ

Этот газ существовал на Земле с момента ее образования. В природе происходит естественный оборот этого газа:

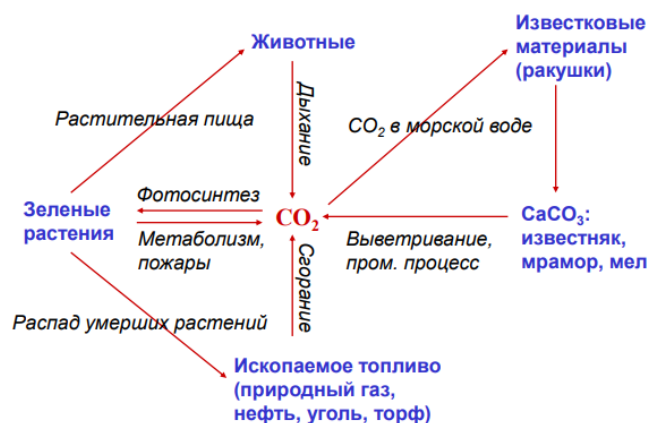


Рис. 18.8. Роль CO<sub>2</sub> в природе

В повышенной концентрации газ очень токсичен, т.к. мешает дыханию. Кроме того, в последние 150 лет из-за развития промышленности происходит накопление газа в атмосфере, что приводит к возникновению **парникового эффекта**.

### Получение:

1. **Сгорание угля:**  $C + O_2 \rightarrow CO_2$
2. **Разложение неустойчивой угольной кислоты** (а сама кислота получается действием кислот на карбонаты):  $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$ .

### Свойства:

1. **Плохо растворяется в воде** (на этом основано производство газированной воды), при попадании в воду образует слабую **угольную кислоту**:  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ . Чтобы поглотить CO<sub>2</sub> в большом количестве, надо перейти в щелочную среду, т.е. сдвинуть равновесие реакции вправо за счет захвата H<sup>+</sup>, протекает реакция с образованием карбонатов:  $CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ . Угольная кислота при диссоциации по 1 ступени ведет себя как кислота средней силы (pK<sub>a1</sub> = 3.9), а при диссоциации по 2 ступени – как слабая (pK<sub>a2</sub> = 10.3), в связи с большой разницей ступенчатых pK<sub>a</sub> она дает 2 ряда солей – гидрокарбонаты (растворимы) и карбонаты (плохо растворимы, исключение – ЩМ и аммоний). Угольная кислота неустойчива, существует только при низких T или в стабилизированном виде (например, в виде эфиров).

2. Не поддерживает горение. Углекислый газ тяжелее воздуха, потому можно заполнить им колбу и показать, что свечи в такой колбе не горят.
3. При высокой  $T$  – окислитель:  $2Fe + CO_2 \rightarrow 2FeO + C$ . В связи с этим при производстве чугуна всяческим образом пытаются избавиться от углекислого газа.
4. Тройная точка находится при  $p = 5,2$  атм, потому при н.у. твердый  $CO_2$  (сухой лед) непосредственно переходит в газ – сублимируется.

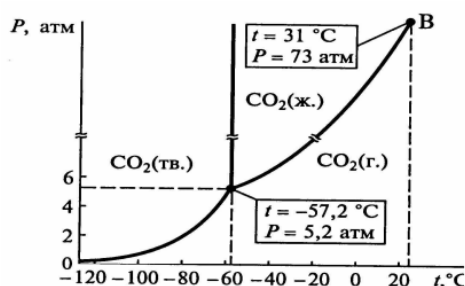


Рис. 18.9. Фазовая диаграмма углекислого газа

### 18.1.2.2. Оксиды Si, Ge, Sn, Pb

<b>SiO</b> т.субл. 1700°C коричневый	<b>GeO</b> т.субл. 770°C черный	<b>SnO</b> т.пл. 1040°C черный	<b>PbO</b> т.пл. 886°C красный (α) желтый (β)
<b>SiO<sub>2</sub></b> т.пл. 1728°C бесцветный полиморфен	<b>GeO<sub>2</sub></b> т.пл. 1116°C бесцветный	<b>SnO<sub>2</sub></b> т.пл. 1360°C бесцветный	<b>PbO<sub>2</sub></b> т.пл. 280°C (разложение) коричневый

Рис. 18.10. Оксиды элементов 14 группы

Прочие элементы образуют как правило по 2 оксида: ЭО и ЭО<sub>2</sub>. Вещества SiO, GeO термически нестабильны и при сильном нагревании (а в случае SiO – при стоянии неделями) разлагаются с диспропорционированием:  $2SiO \rightarrow Si + SiO_2$ . Чистый PbO<sub>2</sub> разлагается во время плавления при 280°C, в сложных оксидах он разлагается при более высокой  $T$  из-за их строения. Остальные оксиды стойкие с термической точки зрения. Некоторые из них образуют **полиморфные модификации**, например, PbO или SiO<sub>2</sub>, число модификаций которого особенно велико.

При движении вниз по группе увеличивается устойчивость оксида ЭО и уменьшается устойчивость ЭО<sub>2</sub> за счет того, что увеличивается устойчивость С.О. +2 и уменьшается устойчивость С.О. +4. При движении по ряду SiO-GeO-SnO-PbO происходит увеличение основности и ослабление восстановительной способности. Аналогично при движении по ряду диоксидов происходит усиление окислительных свойств (SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> – не

окислители,  $\text{SnO}_2$  – очень слабый, а  $\text{PbO}_2$  уже может в окисление, например, марганца до С.О. +7 или кислорода из воды) и уменьшение кислотности.

Известны и другие оксиды, которые сводятся к смеси традиционных: это, например,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ , «сурик» красного цвета),  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  ( $\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$  черного ( $\alpha$ ) или оранжевого ( $\beta$ ) цвета), которые при повышенных температурах разлагаются в связи с разложением термически нестабильного  $\text{PbO}_2$  (нестабильность свинца в С.О. +4 мы уже обсуждали):  $2\text{Pb}_3\text{O}_4 \xrightarrow{550^\circ\text{C}} 6\text{PbO} + \text{O}_2$ ,  $2\text{Pb}_2\text{O}_3 \xrightarrow{520^\circ\text{C}} 4\text{PbO} + \text{O}_2$ .

### Диоксид кремния

1. Имеет массу аллотропных модификаций, база – кварц (Q), тридимит (Т), кристобалит (С), все они имеют по несколько форм. Тем не менее, как бы не изменялась структура  $\text{SiO}_2$ , в ее основе лежит неизменный тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , в котором  $r(\text{Si-O}) = 160$  пм, а  $E(\text{Si-O}) = 466$  кДж/моль (одно из лучших достижений для одинарной связи во всей химии вообще). Ниже приведено то, как модификации могут переходить друг в друга при увеличении  $T$  (процесс идет последовательно – сперва кварц проходит эту цепь, а уже потом плавится при  $1728^\circ\text{C}$ ).

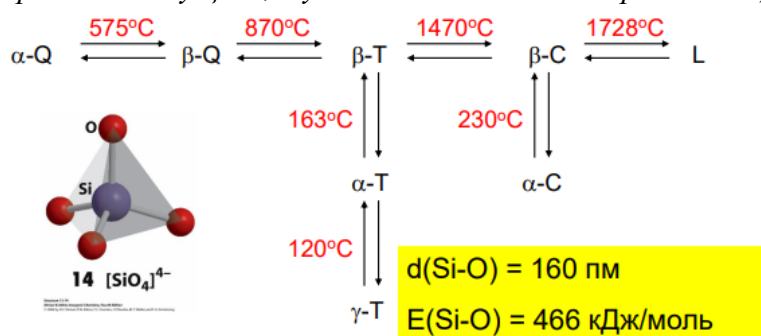


Рис. 18.11. Аллотропия  $\text{SiO}_2$

Кварц имеет низкий коэффициент термического расширения и высокий пьезоэлектрический коэффициент. На этом основано использование кварца в высокотемпературных приложениях. Так, кварцевое стекло не разваливается при закалке такого стекла, в отличие от обычного.

- Химически инертен, но боится фтора (т.к.  $E(\text{Si-F}) > E(\text{Si-O})$ ):  $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{O}_2$  и горячей щелочи ( $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).
- $\text{SiO}_2$  – окислитель:  $\text{SiO}_2 + \text{Mg} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{MgO} + \text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{MgO} + \text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$  (путь этой реакции зависит от соотношения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Mg}$ ).

Производным  $\text{SiO}_2$  является ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , она растворима в воде,  $\text{p}K_{a1} = 9.65$ . Известна также метакремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , которая может быть получена гидролизом галогенидов, она нерастворима в воде –  $\text{p}K_a$  неизвестны.

Силикаты очень разнообразны по структуре (тетраэдры могут объединяться в битетраэдры, формировать цепи (сподумен), циклы (как в изумруде и берилле), ветвиться (как в асбестах и тальке, это обуславливает их слоистость и, как следствие, легкость и хрупкость) и т. д) и свойствам, но растворимы только силикаты лития и натрия (ортосиликат натрия – *силикатный клей*). Силикаты в «жидком стекле» гидролизуются ( $\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$ , а также полимеризуются ( $2\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ), этот процесс еще не изучен. По твердости они тоже варьируют – от 1 (тальк, реперная точка шкалы Мооса) до 9 (изумруд).

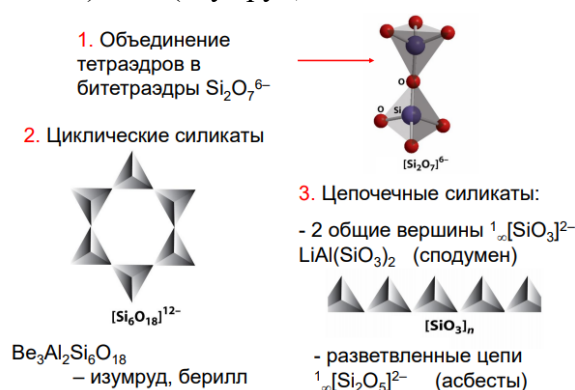


Рис. 18.12. Силикаты различного строения

Важнейшая реакция – реакция получения оконного стекла:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14} + \text{CO}_2$ . Для повышения прочности часть Na заменяют на К, для повышения жаростойкости часть Si заменяют на В, все это ведет к удорожанию стекла.

### 18.1.3. Прочие соединения

#### 18.1.3.1. Сульфиды

Как и оксиды, сульфиды представлены дисульфидами ( $\text{ЭS}_2$ ) и моносульфидами ( $\text{ЭS}$ ). Дисульфиды известны для всех элементов, кроме свинца (по понятным причинам), а моносульфиды – только для Ge, Sn, Pb (что тоже понятно), углерод образует неустойчивое соединение CS – аналог угарного газа.

$\text{CS}_2$	$\text{SiS}_2$	$\text{GeS}_2$	$\text{SnS}_2$	$\text{GeS}$	$\text{SnS}$	$\text{PbS}$
бесцветный т.кип. 46°C	бесцветный т.возг. 1100°C	бесцветный т.возг. 840°C	желтый т.разл. 522°C	красный т.пл. 665°C	коричневый т.пл. 881°C	черный т.пл. 1077°C

Рис. 18.13. Сульфиды элементов 14 группы

1. **CS<sub>2</sub> имеет отдельные свойства** – это бесцветная легко кипящая (при 46°C) жидкость, в отличие от твердых и тугоплавких сульфидов других элементов. Это вещество очень токсично и огнеопасно, но его используют как растворитель.

**Получение:**  $CH_4 + 4S \rightarrow CS_2 + 2H_2S$ .

**Применение:** растворитель, исходный материал для получения CCl<sub>4</sub> и тиокарбонатов (они используются в полимерной промышленности и получаются по реакции  $3CS_2 + 6NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2Na_2CS_3 + 3H_2O$ )

С аммиаком способен дать тиоцианат (роданид) аммония ( $2NH_3 + CS_2 \rightarrow NH_4SCN + H_2$ ), который является производным **родановой кислоты** средней силы с pKa = 0.28. Эта кислота имеет строение: H – N = C = S. В аналитической химии применяются как **реактив на Fe(III)**, т.к. образуют с ним кроваво-красные комплексы.

2. **Из всех сульфидов гидролизуется только SiS<sub>2</sub>:**  $SiS_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + H_2S$ , в осадок выпадает метакремниевая кислота.

3. **Моносульфиды получают в обменных реакциях:**  $SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS + 2HCl$ ,  $Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow PbS + 2CH_3COOH$ .

4. **Моносульфиды растворяются в полисульфидах (кроме PbS):**  $SnS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$ .

5. **Моносульфиды (кроме PbS) легко окисляются**, даже не очень концентрированной HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:  $3SnS + 4HNO_3 \rightarrow 3SnO_2 + 3S + 4NO + 2H_2O$ .

6. **Окисление PbS возможно по сере:**  $PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$ .

### 18.1.3.2. Синильная кислота

**Синильная кислота (H – C ≡ N)** – вещество с T<sub>пл</sub> = -13°C, T<sub>кип</sub> = 26°C, растворимо в воде и является в ней слабой кислотой с pKa = 9.21. **Это сильнейший яд, как и ее соли.**

**Получение.** Сперва получают **цианамид** по реакции  $CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000^\circ C} C + CaCN_2$ , потом с использованием угля (из прошлой реакции) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> получают цианистый натрий ( $CaCN_2 + Na_2CO_3 + C \rightarrow 2NaCN + CaCO_3$ ), а из него – кислоту (ионный обмен).

Цианистый натрий может окисляться кислородом:  $NaCN + 5O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaHCO_3 + 2N_2$ , из него может получиться очень токсичный **дициан**:  $4NaCN + 2CuSO_4 \rightarrow 2CuCN + 2Na_2SO_4 + C_2N_2$ . Еще одна важная реакция – получение **роданидов**:  $S + KCN \rightarrow KSCN$ .

## Лекция 19. 15 группа: пниктогены

### 19.1. Свойства элементов

15 группу составляют азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi). Все элементы группы присутствуют в природе, имеют стабильные изотопы. Группа примечательна тем, что Bi – последний элемент в ПСЭ, который имеет хотя бы один стабильный изотоп, все следующие стабильных изотопов не имеют.

Электронная конфигурация внешнего уровня:  $ns^2p^3$ . У As, Sb и Bi появляется  $(n - 1)d^{10}$ -конфигурация, а у Bi – еще  $4f^{14}$  –конфигурация. Особенности, вызванные этими уровнями, есть, но их влияние «размазано» на 3 электрона, и оно уже неявное.

	N	P	As	Sb	Bi
Ат. Номер	7	15	33	51	83
Эл. Конф.	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$3d^{10}4s^24p^3$	$4d^{10}5s^25p^3$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Радиус (пм)	75	110	122	143	152
$I_1$ (эВ)	14.53	10.49	9.78	8.62	7.29
$I_2$ (эВ)	29.60	19.72	18.63	16.54	16.69
$I_5$ (эВ)	97.89	65.02	62.63	56.00	56.00
$A_0$ (эВ)	-0.07	0.75	0.81	1.07	0.94
$\chi^P$	3.04	2.06	2.18	2.05	2.02
$\chi^{AR}$	3.07	2.06	2.20	1.82	1.67
С.О.	-3,-2,-1, 0,1,2, 3,4,5	-3,(-2),0, (2),3,(4),5	-3,0,3,5	-3,0,3,5	(-3),0,3,(5)

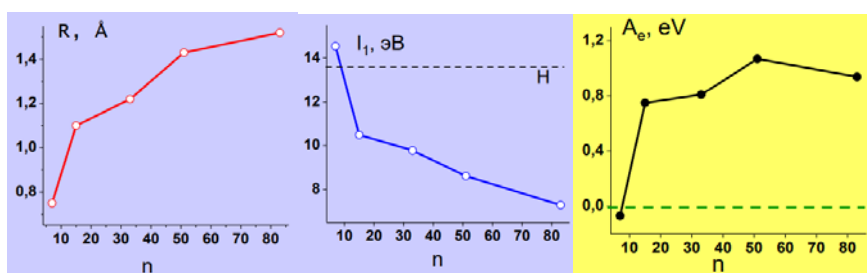


Рис. 19.1. Свойства элементов

Изменение радиуса и  $I_1$  традиционно: при переходе N-P наблюдается резкое увеличение радиуса и резкое уменьшение  $I_1$ , причем  $I_1(N)$  выше  $I_1(H)$ . Следующие потенциалы огромны, причем традиционно при переходе Sb-Bi наблюдается увеличение  $I_2$ . Значения  $I_5$  показывают, что ионных соединений этих элементов в С.О. +5 нет.

**Сродство к электрону в случае азота отрицательно** – он не любит принимать электрон (причина – у него есть 3 электрона на р-орбитали, а спаривание невыгодно из-за межэлектронного отталкивания). При увеличении радиуса до Р, этот процесс уже не столь невыгоден за счет уменьшения межэлектронного отталкивания (увеличение r).

Всплеск ЭО, наблюдаемый на As, по сравнению с 13 и 14 группами меньше, что свидетельствует о размывании влияния d- и f-подуровней между тремя электронами.

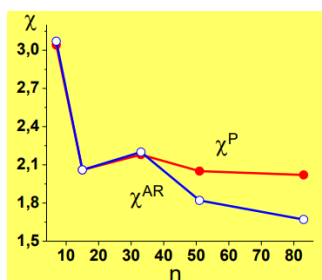


Рис. 19.2. Изменение ЭО в 15 группе

1. **Азоту** трудно присоединить электрон, но при этом он имеет высокую ЭО – казалось бы, что это два несовместимых явления. На самом деле это говорит о том, что, когда азот проявляет отрицательную С.О., для него характерны ковалентные взаимодействия. С.О., характерные для азота — -3, -2, -1. Азот уникален по той причине, что для него доступны 9 С.О., и все они проявляются с большой легкостью.
2. **Фосфор** тоже может иметь отрицательные и положительные С.О., но С.О. -1, +1 для него нехарактерны, а -2, +2 и +4 – менее характерны.
3. При переходе к **As, Sb и Bi**, наблюдаются «классические» С.О.: -3, 0, +3 и +5, при этом С.О. +5 для висмута нехарактерна и встречается только в соединениях с фтором и кислородом (дело опять же в заглублинии  $6s^2$ -конфигурации за счет f-подуровня).

## 19.2. Свойства простых веществ

	N	P	As	Sb	Bi
Т.пл. (°C)	-210	44	615(субл)	630	272
Т.кип. (°C)	-195.8	257	—	1634	1564
Аллотропия	только N <sub>2</sub>	белый красный черный Гитторфа	серый (крист) желтый (аморф)	серая (крист) желтая (аморф)	серебристо- белый металл
$\Delta C_{св}$ кДж/моль	N–N	P–P	As–As	Sb–Sb	Bi–Bi
	160	214	134	126	104
	N=N				
	432				
	N≡N	P≡P	As≡As	Sb≡Sb	Bi≡Bi
	946	490	380	293	192

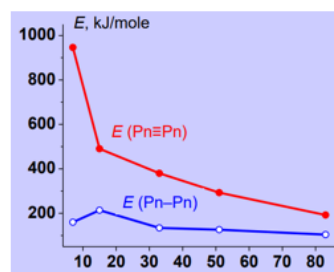
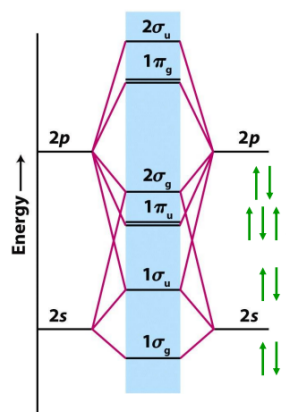


Рис. 19.3. Свойства простых веществ.

## 19.3. Азот

*Азот* всегда существует в виде двухатомной молекулы – и в газе, и в жидкости (жидкий азот вскипает при  $-195.8^{\circ}\text{C}$ ), и в твердом состоянии, причем атомы в молекуле связаны тройной связью (она имеет большую  $E_{\text{св}}$ , чем 3 одинарные).

Для остальных элементов группы тройные связи менее характерны, поскольку 3 одинарные связи выгоднее одной тройной, а потому они будут существовать только при благоприятном энтропийном факторе – при высокой  $T$  (в парах фосфор существует в виде  $\text{P}_2$ ), и то не факт ( $\text{Bi}_2$  не существует).



Рассмотрим диаграмму МО у  $\text{N}_2$  и заметим, что электронная плотность распределена симметрично ( $\mu = 0$ ), а сама молекула изоэлектронна  $\text{CO}$ . Из-за симметричности  $\text{N}_2$  менее реакционноспособна, чем  $\text{CO}$ , хоть и  $E_{\text{св}}(\text{N}_2) < E_{\text{св}}(\text{CO})$  ( $E_{\text{св}}(\text{N}_2) = 946$  кДж/моль).

### 19.3.1. Химические свойства азота

1. **Азот – весьма инертное вещество.** При н.у. реагирует только с  $\text{Li}$ :  $6\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$  и жидкой эвтектикой  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ .
2. **С прочими элементами реагирует только при серьезном нагревании:**
  - 2.1. **С металлами:**  $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$  ( $\text{TiN}$  обладает красивым золотистым блеском и используется для имитации золотых покрытий).
  - 2.2. **С водородом (реакция Боша-Габера, является промышленным способом получения аммиака):**  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t^{\circ}, \text{C, p, кат.}} 2\text{NH}_3$ .
  - 2.3. **С кислородом в электрическом разряде:**  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{эл./уФ}} 2\text{NO}$  (разряд нужен, чтобы возбудить электронную систему). Реакция протекает во время грозы.
3. **С комплексами d-металлов, по аналогии с  $\text{CO}$ :**  $2[\text{Ru}(\text{NH}_2)_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 + 2\text{N}_2 + \frac{\text{Zn}}{\text{Hg}} \rightarrow 2[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2 + \text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Это ОВР –  $\text{Ru}$  окисляется,  $\text{Zn}$  из амальгамы с ртутью восстанавливается, а  $\text{N}$  входит в координационную сферу.

### 19.3.2. Получение азота:

1. **Азот составляет 78% воздуха по объему.** В связи с этим азот в промышленности получают путем **фракционирования воздуха** или **разделения воздуха на мембранах**. В основе второго метода лежит мембрана, проницаемая для  $\text{O}_2$  и непроницаемая для  $\text{N}_2$  – при пропускании воздуха через трубу с такой мембраной,

кислород выходит, а азот – нет, т.е. воздух разделяется. Азот хранят в баллонах черного цвета при  $p = 120-150$  атм.

2. В лаборатории:  $2\text{NaN}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Na} + 3\text{N}_2$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

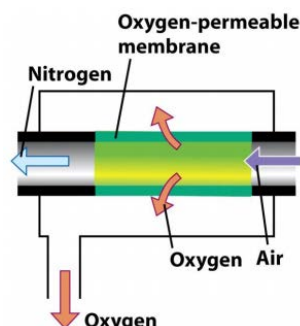


Рис. 19.4. Технология получения азота в промышленности

### 19.3.3. Применение азота

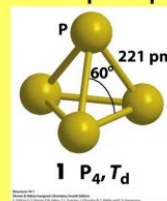
1. Создание инертной атмосферы.
2. Синтез аммиака.
3. Охлаждение (используют жидкий азот).

## 19.4. Фосфор

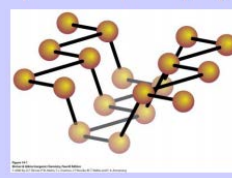
Для фосфора характерно большое аллотропное разнообразие, которое влечет за собой большое разнообразие свойств (в этом плане P и C демонстрируют диагональное сходство). Для всех структур фосфора характерна постоянная длина связи  $d(\text{P-P}) = 219-223$  пм. Самые распространённые из них:

1. **Белый фосфор** (на самом деле имеет светло-желтый оттенок), имеет странную форму тетраэдра, углы в котором составляют  $60^\circ$ , что не соответствует углу, под которым пересекаются p-орбитали – связь является напряженной и легко рвется, ослабевает. В результате, *белый фосфор очень реакционноспособный*: легко окисляется любыми окислителями, реагирует щелочами и т. д., а также *очень токсичен*. Интересно, что белый фосфор является люминофором, о чем говорит название (от «несущий свет»). Т.к. он имеет молекулярное строение, он растворяется в органических растворителях (лучше всего – в  $\text{CS}_2$ ,  $\text{PCl}_3$  и т.д.). Белый фосфор положено хранить под водой, но при высоких температурах он способен гореть даже под водой. **Свойства, отличающие его от красного и черного:**
  1. Самовозгорание:  $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 5\text{P}_2\text{O}_5$ .
  2. Реагирует со щёлочью:  $\text{P}_4 + 3\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

### Белый фосфор



### Черный фосфор



3. С кислотами (в т.ч. окислителями):  $P_4 + 20HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 4H_3PO_4 + 20NO_2 + 4H_2O$ .  
 4. С активными металлами (восстановление):  $4P_4 + 2Na \rightarrow Na_2P_{16}$  (в р – ре ДМФ),  
 $7P_4 + 12Na \rightarrow 4Na_3P_7$  (в диглиме). Получаются удивительные производные –  
 клеточные анионы фосфора, где фосфор может быть трех- (С.О. = 0) и двухсвязным  
 (С.О. = -1), заряд зависит от числа двухсвязных (такие анионы легко окисляются  
 кислородом, но в его отсутствие устойчивы):

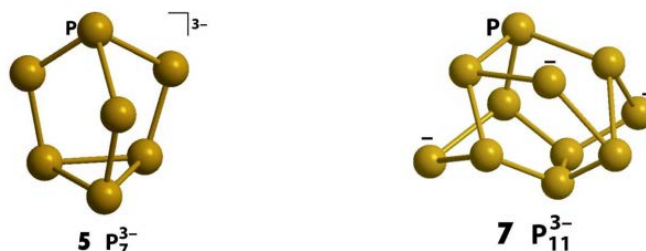
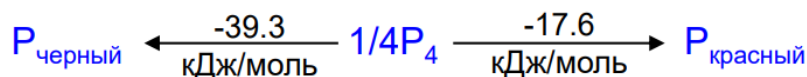


Рис. 19.5. Полианионы фосфора

2. **Черный фосфор** — самая устойчивая модификация, весьма инертен – он не горит на кислороде, а при огромных Т он окисляется без возгорания (также он окисляется самыми сильными окислителями). Каждый атом окружен тремя соседями и имеет неподелённую электронную пару, что приводит к образованию слоев. *На эту слоистую структуру похожа структура мышьяка, сурьмы и висмута.* Это единственная из распространенных модификаций фосфора, которая **абсолютно не токсична** (один профессор сказал, что он «слаботоксичен – если его проглотить, он засорит желудок»). Это термодинамически самое стабильное состояние фосфора, тем не менее стандартным состоянием принят  $P_4$ : причина в историческом решении.



3. **Фосфор Гитторфа** (фиолетовый), имеет сложную слоистую структуру, для описания которой нужен 21 неэквивалентный атом: в нем сложные клеточные структуры  $P_7$  и  $P_8$  образуют трубки, «сшитые» в слои, которые связаны дополнительными атомами.  
 4. **Красный фосфор** — неупорядоченный вариант формы Гитторфа, который получается при неудачных попытках его синтеза и содержит обрывки фрагментов  $P_7$  и  $P_8$ , трубок и слоев (*нерегулярен*). Т.о., соединение не кристаллическое, а аморфное, а его реакционная способность лежит между белым и черным. *Именно с таким фосфором мы в основном имеем дело.* Интересно, что красный фосфор растворим в жидком свинце и ртути, и из таких растворов его можно перекристаллизовать в фосфор Гитторфа.

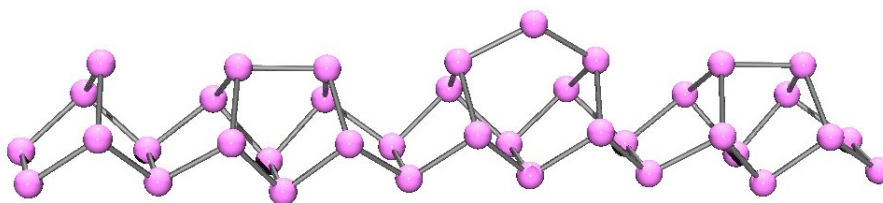


Рис. 19.6. Красный фосфор

**Красный фосфор окисляется в разных условиях:**

- $2P + 5Cl_2 \rightarrow 2PCl_5$  (также параллельно протекает реакция  $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$ ).
  - $2P + 5CuSO_4 + 8H_2O \rightarrow 5Cu + 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4$ , реакция используется, чтобы утилизировать красный фосфор, чтобы он не попал в организм и не перешел в белый.
  - $6P + 5KClO_4 \xrightarrow{\text{механоактивация}} 3P_2O_5 + 5KCl$  (реакция фосфора и бертолетовой соли, которая протекает при ударе молотком).
5. **Кубический фосфор высокого давления** – кинетически стабильная структура черного, которая может существовать без постоянного приложения давления (образуется при приложении высокого давления). Имеет структуру, более характерную для металлических соединений.

Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Белое воскообразное вещество	красное вещество	черные кристаллы полупроводник
$d=1.83 \text{ г/см}^3$ очень мягкий	$d \approx 2.3 \text{ г/см}^3$	$d=2.69 \text{ г/см}^3$ твердый, хрупкий
Летуч, люминофор, самовозгорается при $25^\circ\text{C}$	не летуч, самовозгорается при $260^\circ\text{C}$	не летуч, не горит
Растворим в $CS_2$ , $PCl_3$ , $C_6H_6$ , THF, $SO_2$	растворим в Hg	растворитель неизвестен
Реагирует с $OH^-$ , легко окисляется	окисляется сильными окислителями	окисляется сильными окислителями
Очень токсичен	мало токсичен	нетоксичен
Существует в виде $P_4$	возгоняется с образованием P	стабилен термодинамически

Рис. 19.7. Аллотропия фосфора

### 19.4.1. Получение фосфора

Основные минералы фосфора — **апатит** ( $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$ ) и **фосфорит** ( $Ca_3(PO_4)_2$ ). В апатит в качестве примесей входит очень большое количество элементов, поэтому говорят, что если апатит использовали для получения фосфора, то в отходах найдется половина таблицы Менделеева, главное – редкоземельные элементы La и лантаноиды.



Рис. 19.8. Минералы фосфора

Производство сводится к реакции  $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1400^\circ C} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$ . Часто кроме фосфора получают фосфатные удобрения (напрямую).

### 19.4.2. Применение фосфора

- Фосфатные удобрения.
- Пищевая промышленность.
- Снятие ржавчины ортофосфорной кислотой.
- Химический синтез и катализ ( $H_3PO_4$ ,  $P_2O_5$ ,  $PCl_3$ ).

## 19.5. Свойства As, Sb, Bi

Осталось рассмотреть *As*, *Sb* и *Bi*. Мышьяк и сурьма похожи по свойствам и имеют сходные аллотропные модификации (и похожие на черный фосфор) – **кристаллические** (серые) и **аморфные** (желтые). Висмут называют **серебристо-белым металлом**, но он имеет те же кристаллические решетки, что и мышьяк, и сурьма. В такой гофрированной структуре неподеленные пары расположены вверх и вниз от слоя через раз, т.е. слои разделены неподеленными парами. Структура характеризуется двумя расстояниями – длина связи ( $d_1$ ) и расстояние между слоями ( $d_2$ ), чем больше соотношение  $d_2/d_1$ , тем шире  $E_g$  и тем более выражены неметаллические свойства (у висмута запрещенной зоны нет – это металл).

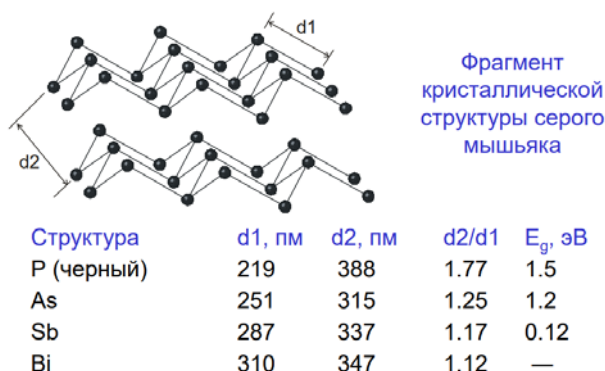


Рис. 19.9. Структура As, Sb, Bi и P (черного)

### 19.5.1. Химические свойства As, Sb, Bi

1. Горение в мелкораздробленном состоянии:  $4(As, Bi) + 3O_2 \rightarrow 2(As, Bi)_2O_3$ .  
 Сурьма способна доокисляться и образовывать смешанные соли:  $2Sb + 2O_2 \rightarrow Sb^{III}Sb^V O_4$ .

2. С кислотами-окислителями:  $(As, Sb) + 5HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow H_3(As, Sb)O_4 + 5NO_2 + H_2O$ , Bi – типичный металл:  $Bi + 4HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$ .
3. С галогенами:  $2(As, Sb) + 5(F, Cl)_2 \rightarrow 2(As, Sb)(Cl, F)_5$ , висмут останавливается на С.О. = +3:  $2Bi + 3Cl_2 \rightarrow 2BiCl_3$ .
4. **Особенность мышьяка – реакция Марша:**  $2As + 5NaOCl + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$ . Раньше реакцию применяли в криминалистике ( $As_2O_3$  раньше был распространенным ядом, его перед проведением реакции восстанавливали цинком в серной кислоте до арсина  $AsH_3$ , который затем разлагают в горячей стеклянной трубке до зеркала металлического мышьяка, если зеркало смывалось раствором  $NaOCl$  и  $NaOH$ , то человек был отравлен мышьяком).

### 19.5.2. Получение As, Sb, Bi

Все 3 элемента встречаются в самородном виде. Также все 3 элемента образуют промышленно значимые **минералы**:  $As_4S_4$  (**реальгар**),  $As_2S_3$  (**аурипигмент**),  $FeAsS$  (**арсенопирит**),  $Sb_2S_3$  (**сурьмяный блеск**),  $Bi_2S_3$  (**висмутовый блеск**),  $Bi_2Te_2S$  (**тетрадимит**) и т.п. Общая идея **получения** простых веществ заключается в обжиге сульфидов ( $2As_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} 2As_2O_3 + 6SO_2$ ) с последующим восстановлением оксидов углем ( $As_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^{\circ}C} 2As + 3CO$ ).



Рис. 19.10. Минералы As, Sb, Bi

### 19.5.3. Применение As, Sb, Bi

**As:** инсектициды, полупроводники.

**Sb:** в электронной технике, катализаторах.

**Bi:** в легкоплавких сплавах, катализаторах, красителях ( $Bi_2O_3$ ).

## Лекция 20. 15 группа (продолжение)

### 20.1. Соединения

#### 20.1.1. Водородные производные

Элементы 15 группы называются **пниктогены**, что переводится с греческого, как «вонючка» из-за противного запаха гидридов.

Гидриды пниктогенов делятся на несколько групп, к основной относятся такие, где элемент 15 группы проявляет С.О. -3 ( $\text{ЭН}_3$  – аммиак, фосфин, арсин, стибин, висмутин). Есть и другие гидриды – дигидриды ( $\text{Э}_2\text{Н}_4$  – гидразин, дифосфин и диарсин), полимерное соединение  $\text{P}_4\text{H}_2$ , а также кислота  $\text{HN}_3$ .

#### 20.1.1.1. Гидриды вида $\text{ЭН}_3$

	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{AsH}_3$	$\text{SbH}_3$	$\text{BiH}_3$
	аммиак	фосфин	арсин	стибин	висмутин
Т.пл., °C	-77.8	-133.5	-116.3	-88	—
Т.кип., °C	-33.4	-87.5	-62.4	-18.4	≈17
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-46.1	-9.6	66.4	145.1	277.8
$\mu$ , D	1.47	0.57	0.20	0.12	—
$d(\text{E-H})$ , пм	101.7	142	151	170	—
$\angle(\text{H-E-H})$ , °	107.8	93.3	92.1	91.6	—

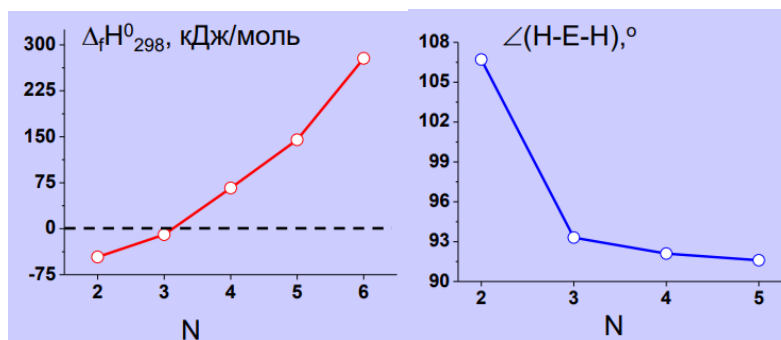


Рис. 20.1. Гидриды  $\text{ЭН}_3$

Все эти гидриды газообразны при н.у. и различаются своей термодинамической устойчивостью – термодинамически устойчивы аммиак и фосфин, а затем  $\Delta_f H^\circ$  переходит в положительную область. Кроме того, по группе увеличивается длина связи и убывает полярность. Самое интересное – проанализировать валентный угол: у аммиака он близок к тетраэдрическому (нормальная  $sp^3$ -гибридная молекула), а у остальных он

различается несильно и чуть больше  $90^\circ$ , что говорит о том, что в его формировании участвуют только три p-АО, а влияние s-АО мало.

В ряду ЭНз от аммиака до висмутина наблюдается увеличение радиуса пниктогена, увеличение степени  $sp^3$ -гибридизации, что влечет соответствующее изменение свойств.

1. **Все ЭНз – весьма слабые основания:**  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ ,  $pK_b = 4.75$ . Работа аммиака как основания заключается в акцептировании протона, который образуется при автопротолизе воды. Сила основания при движении вниз по группе уменьшается, но свойства висмутина как основания никто толком не исследовал. Это происходит за счет того, что, увеличивая радиус атома, мы ослабляем его связь с водородом, кроме того мы уменьшаем разность ЭО между элементом и водородом, в результате чего водород все меньше и меньше держится за пниктоген. Аммиак как основание реагирует почти с любой кислотой, но фосфин реагирует только с самыми сильными кислотами ( $PH_4 + HI \rightarrow PH_4I$ ), а для арсина и стибина все еще грустнее.
2. **Окисляются без горения:**  $PH_3 + 2O_2 \rightarrow HPO_3 + H_2O$ .

**Аммиак** – весьма устойчивое соединение. У аммиака большой дипольный момент и большая прочность. Несвязывающая МО, образованная взаимодействием s- и p-орбиталей азота, является той самой, которая определяет донорные свойства аммиака (он связывается в комплексах и подобных частицах через азот).

### Свойства жидкого аммиака:

При T между  $-77.8$  и  $-33.4^\circ C$  аммиак – бесцветная жидкость. Из-за того, что  $pK_{ам}$  (диэлектрическая проницаемость, характеризует то, насколько молекула диэлектрика способна поляризовываться при взаимодействии с ионом) аммиака равна 26.3 (у воды она равна 77), аммиак является ионным соединением, но из-за меньшей диэлектрической проницаемости у нее меньше способность растворять ионные соединения (в случае отсутствия ионного взаимодействия, например, сольватирования или комплексообразования). В связи с этим в жидком аммиаке протекают немного другие реакции, нежели в воде:

1. **Растворение ЦМ** протекает с изменением окраски на темно-сине-зеленую, которая связана с тем, что появляются **сольватированные электроны**:  $K \rightarrow K^+(p.) + e^-(p.)$ , такие растворы проводят ток.
2. **Некоторые металлы образуют соли Цинтля**:  $4K + 9Ge + e_n \rightarrow K_4Ge_9 \cdot e_n$ .
3. В аммиаке как правило растворимы те вещества, катионы или анионы которого образуют с ним комплексы, а также нитраты. При этом из-за отличающейся  $K_w$  реакции будут протекать немного иначе (хоть и по похожему сценарию –  $NH_4^+$  - аналог гидроксония, а  $NH_2^-$  - аналог гидроксида):

- а) **Ионный обмен:**  $2AgCl + Ba(NO_3)_2 \rightarrow AgNO_3 + 2BaCl \downarrow$  - соль бария выпадает в осадок, т.к. серебро образует аммиачный комплекс, а барий – нет. В водном растворе эта реакция пойдет в противоположную сторону.
- б) **Нейтрализация:**  $NH_4^+ + NH_2^- \rightarrow 2NH_3$ .
- в) **Реакции кислот и оснований с солями идут аналогично водным растворам:**  
 $2KNH_2 + Zn(NO_3)_2 \rightarrow 2KNO_3 + Zn(NH_2)_2$ ,  $3NH_4Br + Na_3As \rightarrow AsH_3 + 3NaBr + 3NH_3$ .
- д) **Комплексообразование** протекает аналогично водным растворам:  $Zn(NO_3)_2 + 4KNH_2 \rightarrow K_2[Zn(NH_2)_4] + 2KNO_3$ .

### Получение:

1. **Гидролиз  $Mg_3N_2$**  в щелочной среде:  $Mg_3N_2 + 6H_2O \xrightarrow{OH^-} 2NH_3 + 3Mg(OH)_2$ .
2. **Механохимическая реакция** (перетирание)  $2NH_4Cl(т.) + Ca(OH)_2(т.) \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$ .
3. **Окисление цинка нитратом или нитритом** активного металла в щелочи:  $KNO_3 + 4Zn + 7KOH + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 2K_2[Zn(OH)_4]$ .
4. **Выделение газообразного аммиака из раствора** (нашатырного спирта) щелочью (поглощает воду).
5. **Промышленное получение – процесс Боша Хабера:**  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ,  $\Delta_r H^\circ = -92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ,  $\Delta_r S^\circ = -33 \text{ кДж/моль}$ .

У реакции 5 неблагоприятный энтропийный фактор, но благоприятный энтальпийный. Это значит, что эта реакция будет самопроизвольно протекать только при низких температурах. Тем не менее, т.к. и азот, и водород, весьма инертны, реакцию при низких температурах не запустить уже из-за кинетических соображений. **Проблема решается проведением реакции при высоком  $p$  (наилучший выход при  $p = 200$  атм), температуре в  $450^\circ\text{C}$  и в присутствии сложного катализатора  $Fe_3O_4 + Al_2O_3 + K_2O + SO_2$  (температура и катализатор увеличивают скорость)** Основная идея в том, что  $Fe_3O_4$  взаимодействует с водородом и переходит в смесь  $Fe$  и  $FeO$ . На сегодняшний день заменить  $Fe_3O_4$  ничем, но можно создать смеси катализаторов, которые будут поддерживать  $Fe_3O_4$  и позволяют снижать давление до 100 атм.

**Наибольшее применение данной реакции нашло в создании азотных удобрений.** Продуктивность сельского хозяйства после внедрения процесса увеличилась в 6 раз. Тем не менее, **также аммиак используют как прекурсор взрывчатки – нитрата аммония.**

### Применение:

1. Синтез удобрений, взрывчатки и других веществ.
2. В качестве хладагента для охлаждения суперкомпьютеров.
3. Получение азотной кислоты.

Чтобы получить азотную кислоту, аммиак сперва надо окислить. Варианты окисления:

1.  $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ . Реакция медленная, катализатор надо раскалить. Из-за экзотермичности процесса во время протекания реакции катализатор остывает медленно, что проявляется в его свечении.
2. Самый простой (без катализатора):  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , самый ненужный с производственной точки зрения.
3.  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Rh/Pt}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Чтобы протекала эта реакция (а не реакция 1), нужно обеспечить не неподвижное стояние аммиака у катализатора, а ток газа. Полученный оксид переводят в азотную кислоту.

### Фосфин

Получение:

1. **НCl с твердым фосфидом цинка:**  $\text{Zn}_3\text{P}_2 + 6\text{Cl} \rightarrow 2\text{PH}_3 + 2\text{ZnCl}_2$ . Это вещество удобно тем, что оно не реагирует с водой и прекрасно хранится.
2. **Получение из иодида фосфония:**  $\text{PH}_4\text{I} + \text{KOH} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$  (аналогичная реакция есть и для  $\text{NH}_3$ , но ее не используют для получения аммиака).
3. **Реакция белого фосфора со щелочью:**  $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$  (как побочный продукт при не очень гладком протекании образуется  $\text{P}_2\text{H}_4$ , он самовоспламеняется и заодно поджигает фосфин – это минус данного способа).

Арсин и стибин разлагаются при несильном нагревании.

Получение:

1. **Восстановление из 3- или 5-валентных производных** (аналогично с пробой Марша):  $2\text{K}_3\text{AsO}_3 + 6\text{Zn} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Арсин и стибин – безобразные соединения, которые при пропускании через стеклянную трубку образуют металлическое зеркало чистого мышьяка или сурьмы.

**Висмутин** крайне неустойчив, для него табулированы только  $T_{\text{кип}}$  ( $17^\circ\text{C}$ ) и энтальпия образования (сильно положительна). Причина кроется в том, что висмут очень большой по размеру и обладает малой электроотрицательностью.

#### 20.1.1.2. Гидразин

**Гидразин** —  $\text{N}_2\text{H}_4$  — бесцветная жидкость, растворимая в воде и образующая в ней гидраты (при нагревании они распадаются на воду и гидразин). Температура плавления равна  $2^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_f H_{298}^\circ = 50.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , а значит, молекула неустойчива. Поэтому

гидразин необходимо использовать с большой аккуратностью, поскольку он довольно взрывчатый и ядовитый. Локально, каждый азот имеет пирамидальное строение, что говорит о том, что у каждого азота есть стереоактивная неподеленная пара.

**Получение** сопровождается множеством конкурирующих побочных реакций (например, образованием  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), поэтому оно идет в присутствии катализатора – комплексов  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ :  $2\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Свойства:**

- Основание:**  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$ ,  $pK_{b1} = 6.01$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$ ,  $pK_{b2} = 14$ . То, что диссоциация может происходить в 2 ступени, обусловлено наличием двух неподеленных пар. Т.к.  $pK_b$  различаются на 8 порядков, легко получить как одноосновные, так и двухосновные соединения. При этом гидразин как основание слабее аммиака.
- Окисление:**  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{N}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ . Окисление всех соединений азота в отрицательной С.О. ведет к  $\text{N}_2$ .
- Разложение:**  $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{NH}_3$
- В лабораторной практике гидразин и его соли используются как **сильный восстановитель**:  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KIO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{KCl} + \text{ICl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 20.1.1.3. Гидроксиламин

**Гидроксиламин** —  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Азот имеет пирамидальное строение, значит, он имеет активную неподеленную пару, которая обуславливает его основные свойства. Однако при этом он дополнительно связан с кислородом, за счет этого в веществе образуются более прочные водородные связи, потому при н.у. вещество твердое, хорошо растворимое в воде. Плохо хранится на воздухе из-за легкого взаимодействия с водой.  $T_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$ , причем вещество плавится без разложения.

**Получение:** электролиз азотной кислоты  $6\text{H}^+ + \text{HNO}_3 + 6e^- \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Свойства:**

- Основание:**  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$ ,  $pK_b = 7.18$ . Однако как основание он слабее как аммиака, так и гидразина.
- Разложение:**  $3\text{NH}_2\text{OH} \xrightarrow{t} \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Интересно, что гидроксиламин может быть как окислителем, так и восстановителем.

- Восстановитель:**  $2\text{NH}_2\text{OH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{HI} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

4. **Окислитель:**  $[NH_3OH]Cl + FeCl_2 + 2HCl \rightarrow NH_4Cl + FeCl_3 + H_2O$ . Т.е. он может перевести двухвалентное железо в трехвалентное в кислой среде. При этом, продуктом восстановления всегда является производное аммиака.

В ряду  $NH_3 \rightarrow N_2H_4 \rightarrow NH_2OH$  снижается локализация электронной плотности на N:

1. У аммиака более электроотрицательный азот смещает электронную плотность от 3 водородов, потому электронная плотность сильно локализована на атоме азота.
2. У гидразина каждый азот смещает электронную плотность уже от 2 водородов, а неполярная связь N-N никак не влияет на распределение электронной плотности.
3. У гидроксилamina мало того, что каждый азот смещает электронную плотность от 2 водородов, так еще и с азота ее смещает на себя более электроотрицательный кислород, поэтому электронная плотность менее всего локализована на атоме азота.

В результате в ряду снижается способность присоединять водород, а значит снижается сила основания.

#### 20.1.1.4. Азотистоводородная кислота

Азотистоводородная кислота —  $HN_3$  (ион  $N_3^-$  имеет форму  $[N - N = N]^-$ ) — бесцветная жидкость, температура плавления  $-80^\circ C$ , температура кипения  $36^\circ C$ ,  $\Delta_f H_{298}^0 = 265 \frac{kJ}{\text{моль}}$ . Ядовита и взрывоопасна (в связи с высокой энтальпией образования). Связи в молекуле линейные и кратные, о чем говорит их длина 116 пм, при диссоциации образуется симметричный анион, производные этой кислоты называются **азидами**. Почти все азиды растворимы в воде, азиды тяжелых металлов очень взрывчатые, но азиды активных металлов аккуратно разлагаются с образованием металла и азота.

Получение:  $2NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{200^\circ C} NaN_3 + NaOH + NH_3$ ,  $2NaN_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HN_3 \uparrow$ .

Свойства:

1. Слабая кислота:  $HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$ ,  $pK_a = 4.76$
2. Окислитель:  $Cu + 3HN_3 \rightarrow Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$ .

#### 20.1.2. Галогениды и их производные

##### 20.1.2.1. Галогениды и оксогалогениды азота

Азот не образует пентагалогенидов, образуя ряд  $NX_3$ . Наиболее устойчивый галогенид азота (единственный устойчивый) —  $NF_3$ . У  $NF_3$   $T_{пл} = -205^\circ C$ ,  $T_{кип} = -129^\circ C$ ,  $\Delta_f H_{298}^0 = -132.1 \frac{kJ}{\text{моль}}$ ,  $\mu = 0.29$  Д. Причина малого дипольного момента и большой устойчивости в том, что 3 фтора стягивают электронную плотность на себе, и

неподеленная пара становится неактивной. В связи с этим,  $\text{NF}_3$  не реагирует ни с водой, ни с кислотами, ни с щелочами.

**Получение  $\text{NF}_3$ :**  $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{\text{Cu}} \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$ .

В ряду галогенидов устойчивость уменьшается: если  $\text{NCl}_3$  еще можно получить в виде маслянистой жидкости (при этом сам он активнее и может, например, гидролизироваться:  $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HOCl} + \text{NH}_3$ , реакция интересна и показывает, что  $\text{NCl}_3$  из-за зарядов можно рассматривать не как хлорид азота, а как нитрид хлора), то  $\text{NBr}_3$  разлагается при  $-100^\circ\text{C}$ , а  $\text{NI}_3$  может быть получен только в виде аддукта с аммиаком.

Устойчивее **нитрозилгалогениды**, получающиеся по реакции  $2\text{NO} + (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})_2 \rightarrow 2\text{NO}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})$ . Взаимодействуя с водой, они образуют азотистую кислоту, что показывает, что это (в отличие от  $\text{NX}_3$ ) истинные соединения азота в С.О. +3 и галогена в С.О. -1:  $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HCl}$ . **Нитрозилхлорид** – сильный окислитель, вместе с хлором (еще одним окислителем) он является компонентом **царской водки**:  $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , а т.к. царская водка – совокупность двух сильнейших окислителей и в ней металлы образуют устойчивые комплексы, она растворяет даже золото:  $\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .



### 20.1.2.2. Галогениды P

**Здесь уже возникает разнообразие С.О.:** для каждого элемента есть все галогениды со С.О. = +3, пентафториды, пентахлориды (исключение — Bi). Для пентабромидов есть странная закономерность — существуют только  $\text{PBr}_5$  и  $\text{SbBr}_5$  (но не  $\text{AsBr}_5$ ) – дело в том, у As есть  $3d^{10}$ -электроны, которые расположены близко к ядру и тянут за собой  $s^2$ -пару и ЭО брома недостаточно для того, чтобы вернуть её активность. Из пентайодидов известен только  $\text{PI}_5$ . Для фосфора известен ряд дигалогенидов  $\text{P}_2\text{X}_4$  со связью между двумя P. У висмута есть моногалогениды, которые принято записывать как  $\text{Bi}_4\text{Br}_4$  и  $\text{Bi}_4\text{I}_4$ , которые обладают уникальной структурой и очень большой устойчивостью.

$P_2F_4$			
$PF_3$	$AsF_3$	$SbF_3$	$BiF_3$
$PF_5$	$AsF_5$	$SbF_5$	$BiF_5$
$P_2Cl_4$			
$PCl_3$	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
$PCl_5$	$AsCl_5$	$SbCl_5$	
$P_2Br_4$			
$PBr_3$	$AsBr_3$	$SbBr_3$	$Bi_4Br_4$
$PBr_5$		$SbBr_5$	$BiBr_3$
$P_2I_4$			
$PI_3$	$AsI_3$	$SbI_3$	$Bi_4I_4$
$PI_5$ (?)			$BiI_3$

Рис. 20.2. Галогениды пниктогенов

### Галогениды $P^V X_5$ :

$PF_5$	$PCl_5$	$PBr_5$	$PI_5$
Т.пл. $-93.7^\circ C$	Т.пл. $167^\circ C$	Т.разл. $106^\circ C$	?
Т.кип. $-84.6^\circ C$	бесцветное	желтое твердое	?
Бесцв. газ	твердое в-во	вещество	?
$[PF_5]$	$[PCl_4^+][PCl_6^-]$	$[PBr_4^+][Br^-]$	?

Рис. 20.3. Галогениды пятивалентного фосфора

Эти галогениды построены как ионные соединения с интересными комплексными ионами (см. рис. 20.3), их устойчивость в ряду падает. При прямом синтезе  $PBr_5$  может образовываться красный гептабромид фосфора, который на самом деле построен как  $[PBr_4]^+[Br_3]^-$ . По факту, это галогенангидриды, о чем говорит их взаимодействие с водой:  $PX_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HX$ . Химия этих соединений достаточно богата, они могут в реакциях как сохранять, так и не сохранять комплексные ионы.

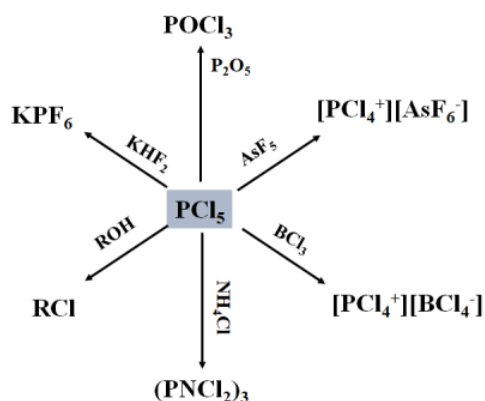


Рис. 20.4. Химия  $PCl_5$

**Гексафторофосфорная кислота**  $\text{HPF}_6$  октаэдрической формы существует только в растворе (при попытке концентрирования выделяется  $\text{HF}$ ), но это не мешает ей быть одной из самых сильных кислот с  $\text{pK}_a = -10$ .

**Получение:**  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 6\text{HF}(\text{конц.}) \rightarrow \text{HPF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Свойства:**

1. Не окислитель и не координирующий ион, потому он может быть использован как фторсодержащий противоион;
2. Соли гексаортофосфорной кислоты растворимы в воде, за редкими исключениями, например,  $\text{AgPF}_6$ ;

**Оксохлорид фосфора**  $\text{POCl}_3$  тетраэдрической формы — бесцветная жидкость, ее  $T_{\text{пл}} = 2^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 2^\circ\text{C}$ ,  $d(\text{P-Cl}) = 199$  пм, а  $d(\text{P=O}) = 145$  пм.

**Получение:**  $2\text{PCl}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{POCl}_3$  или  $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 5\text{POCl}_3$

**Свойства:**

1. **Весьма гигроскопичен:**  $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$
2. **Используется для получения нитрозилхлорида:**  $\text{POCl}_3 + 3\text{NaNO}_2 \rightarrow 3\text{NOCl} + \text{Na}_3\text{PO}_4$ .
3. **Используется для получения оксонитрида:**  $\text{POCl}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{PON} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Галогениды  $\text{P}^{\text{III}}\text{X}_3$ :**

*Тригалогениды* намного более устойчивы, в том числе устойчив  $\text{PI}_3$ , который разлагается при  $61^\circ\text{C}$ , образуя  $\text{P}_2\text{I}_4$ . Обратим внимание на то, что хоть  $E(\text{P-X})$  меняется почти линейно, но  $\Delta_f G_{298}^\circ$  меняется нелинейно – фторид обладает намного более отрицательной величиной. Дело все в том, что фтор настолько маленький и электроотрицательный, что даже с фосфором способен образовывать крепкие образования, укрепленные  $\pi$ -связями.

**Свойства:**

1.  $\text{PF}_3$  — очень сильный яд, не взаимодействует с водой (из-за того, что фторы убирают ярко выраженную неподеленную пару электронов у фосфора), **образует прочные комплексы с d-металлами**, взаимодействуя своими р-орбиталями с d-орбиталями металла. Т.о., они блокируют железо в гемоглобине, блокируя транспорт кислорода.
2.  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$  **гигроскопичны**, используются в лабораторной практике как водоотнимающий агент:  $\text{PX}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HX}$

3.  $PCl_3$ ,  $PBr_3$ ,  $PI_3$  проявляют донорные свойства (за счет неподеленной пары фосфора):  
 $PCl_3 + BF_3 \rightarrow PCl_3 \cdot BF_3$ , будучи кислотами Льюиса.

	$PF_3$	$PCl_3$	$PBr_3$	$PI_3$
Т.пл., °C	-152	-74	-40.5	61 (разл)
Т.кип., °C	-102	76	173.5	—
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желто-красн.
$E(P-X)$ , кДж/моль	490	360	264	184
$d(P-X)$ , пм	156	204	222	243
$\angle(X-P-X)$ , °	96.5	100	101	102
$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль	-936	-261	-156	-45

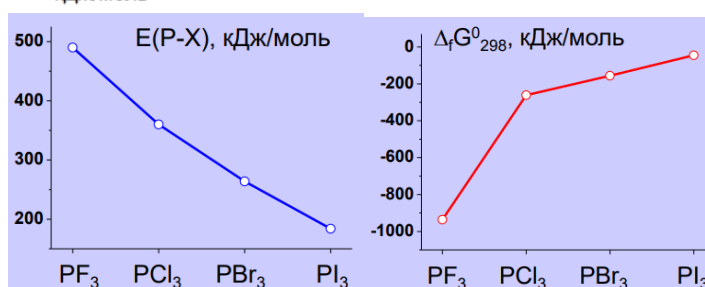
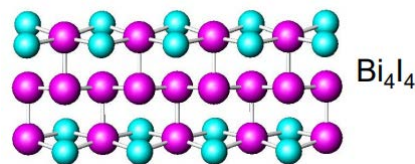


Рис. 20.5. Свойства галогенидов  $PX_3$

### 20.1.2.3. Галогениды $As$ , $Sb$ , $Bi$

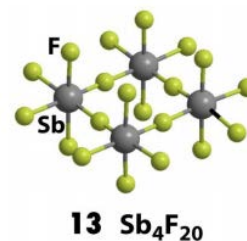
#### Получение:

- Почти все, кроме  $AsF_3$ ,  $SbF_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $Bi_4Br_4$  – **прямым синтезом**:  $2Sb + 5Br_2 \rightarrow 2SbBr_5$ .
- $AsF_3$ ,  $SbF_3$ ,  $SbCl_3$  не получить прямым синтезом, т.к. получают пентагалогениды. Их получают косвенно:  $As_2O_3 + 3H_2SO_4 + 3CaF_2 \rightarrow 2AsF_3 \uparrow + 3CaSO_4 + 3H_2O$ .
- $Bi_4Br_4$  получают в инертной атмосфере**:  $4BiBr_3 + 8Bi \rightarrow 3Bi_4Br_4$ . Это очень устойчивое соединение, которое очень устойчиво к гидролизу и окислению кислородом. Оно имеет уникальную структуру – есть хребет  $Bi$ , каждый атом в котором имеет соседа в соседнем хребте, окруженного 4 атомами йода.



#### Свойства:

- Все галогениды, кроме  $Bi_4Br_4$ ,  $Bi_4I_4$ ,  $BiI_3$  гигроскопичны**:  
 $SbCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3SbO_4 + 5HCl$ ,  $AsCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 3HCl$ ,  $BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiOCl + 2HCl$  (т.о., неметаллические галогениды представимы как галогенангидриды, а вот висмут, как металл, отличается характером взаимодействия).



2. Все пентагалогениды – сильные кислоты Льюиса:  $SbCl_5 + AlCl_3 \rightarrow [AlCl_2^+][SbCl_6^-]$ , некоторые специально используются в этих целях.

### 20.1.3. Кислородные соединения

#### 20.1.3.1. Оксиды азота

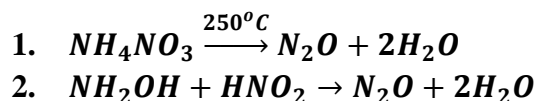
Азот — уникальный элемент, который может образовать оксиды во всех С.О. Его оксиды очень разнообразны по свойствам (см. рис. 20.6).

	$N_2O$	$NO$	$N_2O_3$	$NO_2$	$N_2O_4$	$N_2O_5$
с.о.	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Т.пл., °С	-90.7	-163.7	-101	—	-11	32.4 (субл)
Т.кип., °С	-88.7	-151.8	3.5 (разл)	—	21.2	—
Цвет	бесцв	бесцв	синий	бурый	бесцв	бесцв
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	82.0	90.2	50.3 (жидк)	33.2	-19.5 (жидк)	-41.3 (тв)
$\mu$ , D (газ)	0.16	0.16	—	0.315	—	—
Магнитные свойства	диа-	пара-	диа-	пара-	диа-	диа-

Рис. 20.6. Свойства оксидов азота

1. Оксид азота(I) –  $N_2O$  («веселящий газ», закись азота) – линейная молекула, которую часто изображают с тройной связью между азотами ( $d(N \equiv N) = 113$  пм) и одинарной связью между одним из азотов и кислородом ( $d(N - O) = 119$  пм). В малой дозе он создает эффект опьянения, а в большой использовался для создания наркоза. Это бесцветный газ со специфическим запахом.

**Получение:**



**Свойства:**

- Не взаимодействует с водой (хорошо в ней растворим, растворимость понижается с повышением температуры), кислотами и щелочами.
- Поддерживает горение. Так, в нем можно жечь углерод:  $C + 2N_2O \rightarrow CO + 2N_2$ .

2. **Оксид азота(II) – NO.** Взглянем на ее диаграмму МО, которая аналогична диаграмме для CO. Она отличается тем, что у нее есть дополнительный электрон от атома азота, который подается на разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь (а еще он делокализуется по двум таким МО). Этот неспаренный электрон мешает димеризации молекулы, т.к. спаривание разрыхляющих орбиталей невыгодно.

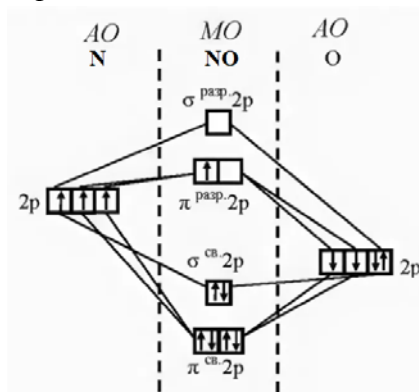


Рис. 20.7. Диаграмма МО для NO

#### Свойства:

1. Не растворяется в воде, не реагирует с щелочами и кислотами (*несолеобразующий оксид*).
2. Способен легко окисляться при н.у.:  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ ,  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ .
3. Может быть слабым окислителем ( $2NO + 3Sn + 8HCl \rightarrow 3SnCl_2 + 2[NH_3OH]Cl$ ) и восстановителем ( $2NO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$ ), это свойство важно в живом организме.

Иными словами, неспаренный электрон от NO может как уходить (получается  $NO^+$ ), так и спариваться (получается  $NO^-$ ), это позволяет организму использовать эту молекулу как сигнальную (*вторичный мессенджер*). Во всех трех формах ( $NO^-$ ,  $NO$ ,  $NO^+$ ) NO – лиганд в координационной химии.

#### Получение:

1. **Промышленный способ:**  $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Rh]{Pt, 1000^\circ C} 4NO + 6H_2O$  (уже обсуждали).
  2.  $3Cu + 8HNO_3(33\%) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
  3.  $2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2 + 2$
3. **Оксид азота(III) – N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (азотистый ангидрид).** Это самый неустойчивый оксид, разлагается при низкой T. Длина связи между азотами очень велика (186 пм), а сама молекула асимметрична, что и определяет ее неустойчивость. Имеет голубой цвет.

**Получение:**  $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ .

### Свойства:

1. С водой образует азотистую кислоту:  $N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_2$ .
2. Диспропорционирует с образованием NO и NO<sub>2</sub>:  $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ .
3. Оксид азота(IV) – NO<sub>2</sub>. Эта молекула существует в двух модификациях – мономер (NO<sub>2</sub>, рыжий газ) и димер (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, бесцветный газ). Димеризация выгодна из-за 1 неспаренного электрона на связывающей орбитали. При -11°C наблюдается в чистом виде димер, при +140°C – в чистом виде мономер, при промежуточных T наблюдается равновесие, которое можно смещать. На величину Δ<sub>r</sub>G влияет в основном энтропийный фактор, потому димеризация происходит при низких T.

### Свойства:

1. Димеризация (обсудили):  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$
2. С водой образует азотную и азотистую кислоты:  $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$ . Эта реакция – один из шагов в процессе получения азотной кислоты.
3. Поддерживает горение:  $2C + 2NO_2 \rightarrow 2CO_2 + N_2$
4. Оксид азота(V) – N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (азотный ангидрид). Это термодинамически выгодное соединение, но оно взрывоопасно в связи с тем, что это сильный окислитель, но иногда его можно использовать как окислитель:  $N_2O_5 + I_2 \rightarrow I_2O_5 + N_2$ . Азотным ангидридом называется, т.к. с водой образует HNO<sub>3</sub>:  $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ .  
Получение:  $2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$ .

### 20.1.3.2. Кислоты азота

Азот образует не такое большое разнообразие кислот, как оксидов. Устойчивыми являются 3 – весьма неустойчивая твердая азотноватистая кислота (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pK<sub>a1</sub> = 8.1, pK<sub>a2</sub> = 11), существующая только в растворе азотистая (HNO<sub>2</sub>, pK<sub>a</sub> = 3.37) и сильная весьма устойчивая азотная (HNO<sub>3</sub>, pK<sub>a</sub> = -1.64). В ряду H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HNO<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> сила кислот и их устойчивость увеличиваются.

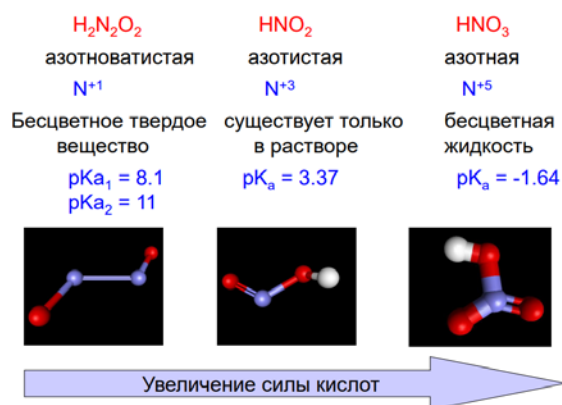


Рис. 20.8. Изменение кислотных свойств в ряду кислот азота

1. **Азотноватистая кислота** –  $H_2N_2O_2$  – весьма неустойчива, распадается при нагревании:  $H_2N_2O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} N_2O + H_2O$ , иногда со взрывом. Это слабая кислота, которая со щелочами дает гипонитриты. Довольно легко переводится в азотную и азотистую кислоты:  $2H_2N_2O_2 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2HNO_3$ . Образует комплексы с d-металлами.

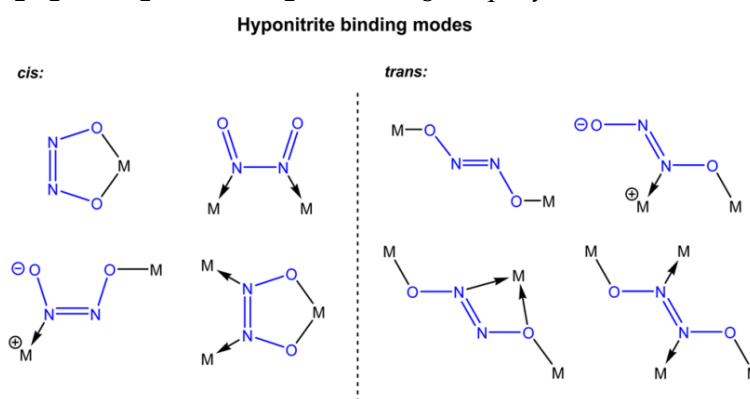


Рис. 20.9. Гипонитритные комплексы

2. **Азотистая кислота** –  $HNO_2$  – голубая жидкость, которая устойчива только в разбавленных растворах, в остальных случаях диспропорционирует (особенно активно – при нагреве):  $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$ . Газ NO окисляется до  $NO_2$ , потому над такой кислотой всегда есть рыжеватый дымок.

**Получение:**

- Из нитритов:  $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + BaSO_4$
- Из ангидрида:  $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$

**Свойства:**

- Слабая кислота,  $pK_a = 3.37$ , образует соли **нитриты**. Нитриты ЩМ и ЩЗМ весьма устойчивы и хорошо растворимы, а переходных металлов неустойчивы и плохо растворимы. Нитриты довольно токсичны для человека.
  - Довольно сильный окислитель (если имеем  $HNO_3$  и  $HNO_2$  в равной концентрации, то  $HNO_2$  – более сильный окислитель):  $2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$ .
  - Слабый восстановитель:  $5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$ .
3. **Азотная кислота** –  $HNO_3$  – сильная неустойчивая в чистом виде (разлагается при н.у.:  $4HNO_3 \rightarrow 3NO_2 + 2H_2O + O_2$ , поэтому  $HNO_3$  (конц.) имеет желтую окраску и называется «дымящей») кислота, которая образует устойчивый азеотроп с водой при 68% ( $T_{кип} = 120.8^{\circ}C$ ), именно его понимают под концентрированной  $HNO_3$ .

**Получение  $HNO_3$  – сложный процесс, не осуществим в лаборатории. Стадии:**

1.  $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t^0, p, \text{кат.}} 4NO + 6H_2O$  – эту реакцию уже смотрели.
  2. Самопроизвольное доокисление  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$  (важно помнить о существовании равновесия  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ )
  3. Диспропорционирование  $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$
  4. Получающаяся азотистая кислота разлагается на NO и NO<sub>2</sub>, которые возвращаются в производственный цикл:  $2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$
- Суммарная реакция:**  $3NO + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$ .

#### Свойства:

1. **Растворяет почти все металлы** (кроме Au, Ta, Hf, Re, Pt, Os, Ir, Rh, Ru, для растворения которых нужно дополнение дополнительных веществ, например, HHal), в зависимости от концентрации, природы металла и т.д. образуются разные продукты:  $8Fe + 30HNO_3(5\%) \rightarrow 8Fe(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$ ,  $Sn + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$ . **Концентрированная кислота пассивирует некоторые металлы** (Al, Cr, Fe), но разбавленная их растворяет.
2. **С неметаллами реагирует хуже**, окисление многих неметаллов (S, Se, Te, I) может осуществлять только безводная:  $6S + HNO_3(\text{бв}) \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ . Для получения безводной кислоты HNO<sub>2</sub> (конц.) перегоняют над серной, которая – водоотнимающий агент.
3. **Образует соли нитраты**, которые все без исключения растворимы в воде и разлагаются при нагревании:  $2KNO_3 \xrightarrow{t^0C} 2KNO_2 + O_2$  (самые активные металлы),  $2Cd(NO_3)_2 \xrightarrow{t^0C} 2CdO + 2NO_2 + O_2$  (менее активные металлы),  $2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2$  (производные металлов, которые не любят образовывать соединения с кислородом). *Нитраты являются слабыми окислителями, проявляя окислительные свойства только в кислой среде или в расплавах.*

#### Из диаграммы Фроста (см. лекцию 7) следуют такие выводы:

1. В кислой среде окислительные свойства в положительных С.О. выражены сильнее, чем в щелочной. Так, в щелочной среде HNO<sub>2</sub> вовсе не является окислителем.
2. В кислой среде восстановительные свойства в отрицательных С.О. выражены слабее, чем в щелочной.
3. В кислой среде диспропорционируют все С.О. с образованием N<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Степень окисления 0 является самой устойчивой. Нитриты, нитраты, NO, NO<sub>2</sub> и прочие существуют из-за кинетических затруднений, но и они медленно разлагаются.
4. В щелочной среде NO и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сопропорционируют с образованием нитрит-иона.

## Лекция 21. 15 группа (продолжение)

### 21.1. Соединения (продолжение)

#### 21.1.1. Кислородные соединения (продолжение)

##### 21.1.1.1. Оксиды P, As, Sb, Bi

$P_2O_3$	$As_2O_3$	$Sb_2O_3$	$Bi_2O_3$
т.пл. 24°C	т.субл. 205°C	т.пл. 656°C	т.пл. 820°C
т.кип. 155°C			
бесцветный кислотный	бесцветный амфотерный	бесцветный амфотерный	желтый основный
$P_2O_5$	$As_2O_5$	$Sb_2O_5$	$Bi_2O_5$
т.субл. 360°C	т.разл. 250°C	т.разл. 920°C	т.разл. ~100°C
бесцветный кислотный	бесцветный кислотный	бесцветный кислотный	коричневый кислотный

Также известны:  $P_4O_7$  ( $3P_2O_3 \cdot P_2O_5$ )  
 $P_4O_8$  ( $P_2O_3 \cdot P_2O_5$ )  $Sb_2O_4$  ( $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ )  
 $P_4O_9$  ( $P_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ )

Рис. 21.1. Свойства оксидов элементов 15 группы

*P, As, Sb, Bi образуют все возможные оксиды в С.О. +3 и +5, но из  $T_{пл}$  и  $T_{разл}$  видно, что они обладают очень разными свойствами. Так,  $P_2O_3$  с низкими  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  и  $P_2O_5$  с малой  $T_{субл}$  – явно молекулярные продукты, а  $Sb_2O_3$  и  $Bi_2O_3$  – полимерные. Остальные оксиды в С.О. +5 демонстрируют низкую устойчивость, переходя в  $Э_2O_3$  при нагревании. Кроме того, если в С.О. +5 все оксиды кислотные, то в С.О. +3 с большим радиусом мы видим основные свойства  $Bi_2O_3$  и амфотерный характер  $As_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ . Прочие оксиды ( $P_4O_7$ ,  $Sb_2O_4$  и пр.) содержат как атомы в С.О. +5, так и атомы в С.О. +3.*

**Оксиды фосфора.**  $P_2O_3$  содержит атомы фосфора, которые соединены с тремя кислородами и имеют неподеленную электронную пару. Отличие  $P_2O_5$  в том, что на месте неподеленной пары – атом кислорода, связанный с P кратной связью (длина связи различается соответствующим образом).

**Свойства различаются только отношением к воде** – в случае  $P_2O_3$  образуется  $H_3PO_3$  (обесцвечивает перманганат) – *фосфористая кислота* ( $P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$ ), а в случае  $P_2O_5$  образуется  $H_3PO_4$  (не обесцвечивает перманганат) – *фосфорная кислота* ( $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ ). Т.о., оба оксида являются ангидридами и сильнейшими водоотнимающими средствами.

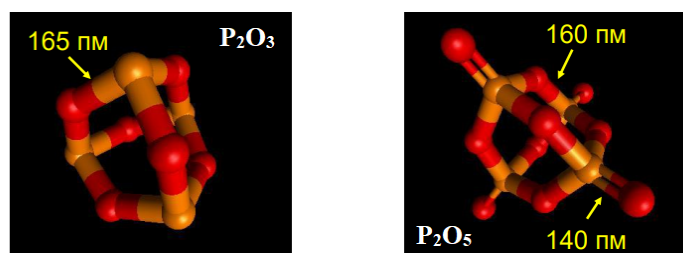


Рис. 21.2. Оксиды фосфора

### Получение:

1.  $P_2O_5$  получается сжиганием фосфора в кислороде:  $4P + 5O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} 2P_2O_5$
2.  $P_2O_3$  получается аккуратным окислением фосфора дозированными порциями кислорода при небольшом нагревании:  $4P + 3O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} 2P_2O_3$

**Оксиды As, Sb, Bi.** Все оксиды As, Sb, Bi имеют полимерное строение, но при нагревании и переходе в газовую фазу они имеют молекулярную структуру.

### Свойства:

1. Все оксиды, кроме  $As_2O_5$  (который взаимодействует с водой:  $As_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4$ ), плохо растворимы в воде:  $As_2O_5$  в чистом виде является ангидридом мышьяковой кислоты.
2. Все оксиды, кроме  $Bi_2O_3$ , растворимы в щелочах:  $As_2O_3 + 6KOH \rightarrow 2K_3AsO_3 + 3H_2O$ .
3. Все оксиды, кроме  $As_2O_5$  (типичный кислотный оксид), растворимы в кислотах, при этом образуются разные продукты:  $Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$  (образует соли, как металлы, хотя сама сурьма – неметалл, потому ее относят к металлоидам, или полуметаллам),  $Sb_2O_5 + 12HCl \rightarrow 2H[SbCl_6] + 5H_2O$ .
4.  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Bi_2O_5$  — сильные окислители ( $Bi_2O_5$  может перевести  $Mn^{+5}$  в  $Mn^{+7}$ ), окислительные свойства вниз по группе растут ( $P_2O_5$  - не окислитель,  $Bi_2O_5$  – сильный):  $Sb_2O_5 + 10HCl(\text{конц}) \rightarrow 2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$ .

#### 21.1.1.2. Кислородные кислоты P, As, Sb, Bi

**Кислородные кислоты фосфора.** Фосфор может образовывать большое разнообразие кислот, в т.ч. в С.О. +1 и +4 (соответствующих оксидов нет), которые не характерны для фосфора:

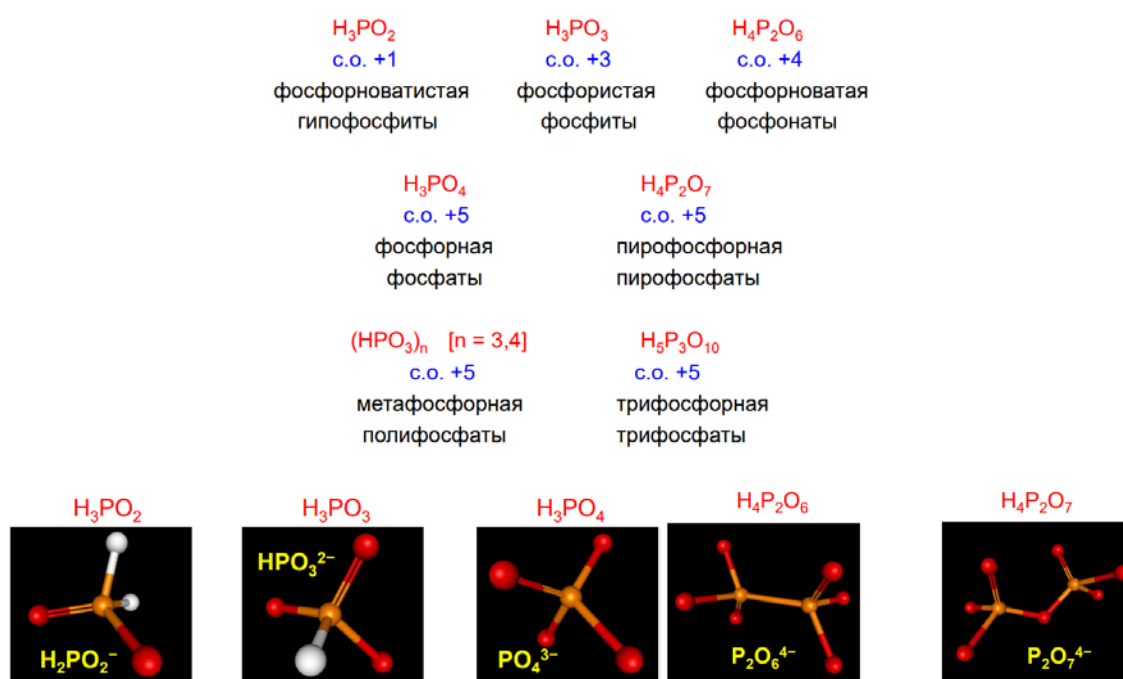


Рис. 21.3. Кислородные кислоты фосфора

1. **Фосфорноватистая кислота  $H_3PO_2$**  (образует соли **гипофосфиты**). С центральным атомом Р связана одна ОН-группа (способная к диссоциации), 2 водорода и один кислород через кратную связь, в результате кислота одноосновная,  $pK_a = 1.24$ .

**Получение:**  $Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_2 + BaSO_4$  (соль получают действием  $Ba(OH)_2$  на  $P_4$  при нагревании).

Кислоту трудно концентрировать, т.к. в концентрированном виде она *диспропорционирует* при малейшем нагревании:  $2H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_2 + PH_3$ , особенно активно в кислой среде.

**Основное свойство:** Кислота – сильный восстановитель:  $H_3PO_2 + 4FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 4FeCl_2 + 4HCl$ , как и ее соли:  $NaH_2PO_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 4Ag + NaNO_3 + 3HNO_3$  (реакция важна в аналитической химии фосфора).

2. **Фосфористая кислота  $H_3PO_3$**  (образует соли **фосфиты**). С центральным атомом Р связано уже 2 ОН-группы, 1 водород и один кислород через кратную связь, в результате кислота двухосновная,  $pK_{a1} = 2$ ,  $pK_{a2} = 6.29$ .

**Получение:**  $P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$

**Основное свойство:** Кислота и ее соли – восстановитель, но намного меньшей силы:

$Na_2HPO_3 + 2AgNO_3 + H_2O \xrightarrow{t} H_3PO_4 + 2Ag + 2NaNO_3$  (ОВР идет только при нагревании, реакция также используется в аналитической химии для отличия от  $H_3PO_2$ ). Легко *диспропорционирует* при нагревании:  $4H_3PO_3 \xrightarrow{t^{\circ}C} 3H_3PO_4 + PH_3$ .

3. **(Орто)фосфорная кислота**  $H_3PO_4$  (образует соли **(орто)фосфаты**). С центральным атомом Р связано уже 3 ОН-группы и один кислород через кратную связь, в результате кислота трехосновная,  $pK_{a1} = 2.21$ ,  $pK_{a2} = 7.21$ ,  $pK_{a3} = 12.67$ .

Кислота интересна тем, что *она весьма удобна в лабораторном обращении*: она не разлагается, не является окислителем ( $E_{\frac{H_3PO_4}{H_3PO_3}}^0 = -0,29$  В, т.е. скорее фосфористая

кислота перейдет в фосфорную, чем наоборот). Она образует 3 серии солей – **дигидрофосфаты** (практически все растворимы), а также **моногидрофосфаты** и **фосфаты** (а вот из них растворимы только соли ЩМ, кроме Li).

*Аналитическая реакция:*  $Na_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow 3NaNO_3 + Ag_3PO_4 \downarrow$  (желтый осадок), но она работает только в нейтральных и щелочных растворах, т.к. фосфаты растворимы в кислотах. Для кислых растворов работает **реакция «молибденовой жидкости»**:  $12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 + 7H_3PO_4 \rightarrow 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O + 51NH_4NO_3 + 15H_2O$  (желтый раствор, тривиальное название – **фосфомолибдат**).

В ряду  $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$  происходит снижение числа связей Р-Н, увеличение числа групп ОН, а значит уменьшение силы кислот (дело в том, что с увеличением числа ОН-групп смещение электронной плотности, вызванное кислородом, связанным кратной связью, размазывается по все меньшему числу ОН-групп).

4. **Фосфорноватая кислота**  $H_4P_2O_6$  (соли – **фосфонаты**): в ней есть нормальная связь Р-Р (в результате неспаренных электронов нет в итоговой молекуле, из-за них эта С.О. менее характерна), с каждым Р также связано 2 ОН-группы и 1 О, стягивающий от них электронную плотность, ее  $pK_{a1} = 2.2$ ,  $pK_{a2} = 2.8$ ,  $pK_{a3} = 7.0$ ,  $pK_{a4} = 10$ .

**Получение:**  $4NaOCl + 2P(\text{кр.}) + 2NaOH \rightarrow Na_2H_2P_2O_6 + 4NaCl$ . Необычна тем, что хоть сама она растворима, но все ее соли выпадают в осадок, потому эту соль легко выделить. В воде она также *диспропорционирует*, но медленно (потому водные растворы существуют):  $H_4P_2O_6 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + H_3PO_3$ .

5. **Пирофосфорная кислота**  $H_4P_2O_7$  (образует соли **пирофосфаты**): она имеет мостиковый кислород между фосфорами, который вместе с (=О) стягивает на себя часть электронной плотности от ОН-групп, в результате (т.к. таких кислородов два) эта кислота сильнее, чем  $H_4P_2O_6$ , ее  $pK_{a1} = 0.85$ ,  $pK_{a2} = 1.49$ ,  $pK_{a3} = 5.77$ ,  $pK_{a4} = 8.32$ .

**Получение:**  $2H_3PO_4 \xrightarrow{250^\circ C} H_4P_2O_7 + H_2O$ .

**Обратите внимание**, что у обеих кислот  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  схожие, как и  $pK_{a3}$  и  $pK_{a4}$ , в результате *обе они образуют только 2 ряда солей – 2-замещенные и 4-замещенные*.

6. **Метафосфорная кислота**  $(HPO_3)_n$ ,  $n = 3,4$  (образует соли полифосфаты): эта кислота не существует в мономерной форме, чаще всего образует три- и тетрамеры, причем для солей известно и большее число мономеров.

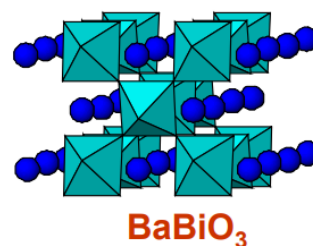
**Получение:**  $H_4P_2O_7 \xrightarrow{400^\circ C} 2HPO_3 + H_2O$

$H_3AsO_3$ мышьяковистая кислота $pK_{a1} = 9.2$	$Sb(OH)_3$ гидроксид сурьмы (III)	$Bi(OH)_3$ гидроксид висмута (III)
$H_3AsO_4$ мышьяковая кислота $pK_{a1} = 2.25$ $pK_{a2} = 6.77$ $pK_{a3} = 11.60$	$H_3SbO_4$ сурьмяная кислота $pK_{a1} = 4.39$	—

Рис. 21.4. Кислоты и гидроксиды As, Sb, Bi

**Кислородные кислоты и гидроксиды As, Sb, Bi.** В С.О. +3

существуют все гидроксопроизводные As, Sb, Bi, а вот в С.О. +5 не существует производного висмута (в чистом виде – в  $Bi_2O_5$  же все же есть малое число OH-групп). Соединения  $Bi(OH)_3$  и  $Sb(OH)_3$  – основания (второе амфотерно), а  $H_3AsO_3$  – очень слабая **мышьяковистая кислота** с  $pK_{a1} = 9.2$ . Тем



не менее в С.О. +5 кислоты уже сильнее (хотя доля амфотерности в них все же есть) –  $H_3AsO_4$  имеет  $pK_{a1} = 2.25$ , сурьмяная имеет  $pK_{a1} = 4.39$ . Кислоты  $H_3AsO_4$  и  $H_3SbO_4$  – окислители средней силы (в отличие от  $H_3PO_4$ ), их соли не являются окислителями. Для Sb и Bi характерны смешанно валентные оксиды и их производные:  $BaBiO_3 \sim Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ . Для  $H_3AsO_4$  характерна полимеризация по аналогии с фосфорной кислотой:  $nH_3AsO_4 \xrightarrow{t} \left(\frac{n}{5}\right) H_5As_3O_{10} \xrightarrow{t} (HAsO_3)_n$ .

**Аналитические реакции.** Арсенат-ионы и арсенит-ионы определяются нитратом серебра:  $3Ag^+ + AsO_3^{3-} \rightarrow Ag_3AsO_3$  (желтый осадок) и  $3Ag^+ + AsO_4^{3-} \rightarrow Ag_3AsO_4$  (бурый осадок).

**Получение:**

1. **Только  $As_2O_5$  можно получить из ангидрида:**  $As_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_2AsO_4$ .
2. **Остальные получают реакцией:**  $2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Sb(OH)_2 + 6NaCl + 3CO_2$  (щелочь все растворит).

**В ряду  $H_3PO_4$ - $H_3AsO_4$ - $H_3SbO_4$  происходит увеличение радиуса пниктогена и ослабление  $\pi$ -связи с кислородом (=O), сила кислот уменьшается (т.к. кислород меньше стягивает электронную плотность от OH-групп), а окислительная способность возрастает.**

### 21.1.2. Сульфиды P, As, Sb, Bi

+2	$P_4S_4$	$As_4S_4$	—	$Bi_2S_2$
+3	$P_4S_6$	$As_4S_6$	$Sb_2S_3$	$Bi_2S_3$
+5	$P_4S_{10}$	$As_2S_5$	$Sb_2S_5$	—

Также известны  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$ ,  $P_4S_9$

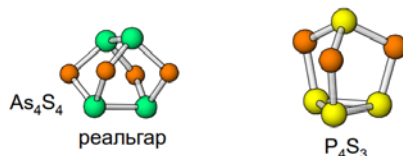


Рис. 21.5. Сульфиды элементов 15 группы

Помимо нормальных рядов сульфидов +3 и +5, существует так же ряд со степенью окисления +2. При этом,  $Bi^{+5}$  недостаточно устойчив, чтобы его окислила сера, а  $Sb^{+2}$  тоже почему-то отсутствует ( $P_4S_4$ ,  $As_4S_4$  имеют молекулярное строение, а  $Bi_2S_2$  – металлическое слоистое вещество), есть и странные сульфиды, например,  $P_4S_3$  (имеет одинаковое молекулярное и электронное строение с  $P_7^{3-}$ ).

**Получение** – прямой синтез:  $P_4 + 10S \xrightarrow{200^\circ C} P_4S_{10}$  (изоструктурен  $P_4O_{10}$ , но кратная связь P=S менее устойчива, потому менее устойчиво и  $P_4S_{10}$ ),  $4P(\text{кр.}) + 3S \rightarrow P_4S_3$ .

**Свойства сульфидов:**

1. Только сульфиды фосфора гигроскопичны:  $P_4S_{10} + 16H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + 10H_2S$ .
2. Все сульфиды фосфора растворимы в  $CS_2$ .
3. Нагревание сульфидов фосфора приводит к отщеплению S до образования  $P_4S_3$ .
4. Сульфиды As, Sb,  $P_4S_{10}$  растворяются в растворах  $(NH_4)_2S$ ,  $(NH_4)_2S_2$ , образуются тиокомплексы:  $3(NH_4)_2S + Sb_2S_5 \rightarrow 2(NH_4)_3SbS_4$ , а в случае  $As_2S_3$  с полисульфидом происходит ОВР:  $3(NH_4)_2S_2 + As_2S_3 \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4 + S$ .
5. Все сульфиды окисляются до высших кислот или гидроксидов под действием  $HNO_3(\text{конц.})$ :  $As_2S_3 + 28HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$ .
6. Сульфиды As, Sb, Bi не растворяются в кислотах-неокислителях.

### 21.1.3. Фосфазены

**Фосфазены** – производные фосфора и азота, которые интересны тем, что у них могут быть разнообразные свойства – от ароматичности и молекулярности до стойких полимеров. Мы уже обсуждали, что есть реакция  $PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow PNCl_2 + 4HCl$ . Реакция в хлорбензоле ведет к утроенной формуле, которая и обладает ароматичностью, при других условиях можно получить аналогичную учетверенную структуру. Свойства этого соединения сводятся к замене хлоров при фосфорах:  $(PNCl_2)_3 + 6H_2O \rightarrow [PN(OH)_2]_3 + 6HCl$ . Еще один фосфазен, полимерное вещество PON, получается по реакции  $POCl_3 + NH_3 \rightarrow PON + 3HCl$ , оно интересно тем, что устойчиво лишь до  $750^\circ C$ , весьма инертно, а растворитель для него неизвестен.

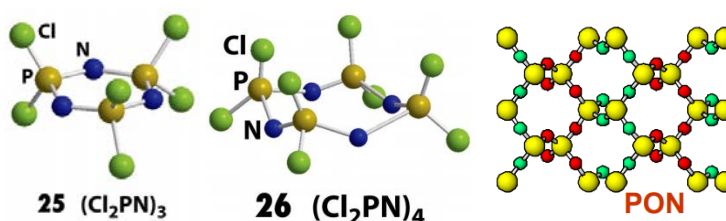


Рис. 21.6. Фосфазены.

## 21.2. Выводы

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов: если азот, фосфор и мышьяк – типичные неметаллы, то сурьма – металлоид, а висмут – типичный металл.
2. Вниз по группе увеличиваются координационные числа от 3 для N до 9 для Bi.
3. Все элементы, кроме азота полиморфны.
4. Вниз по группе уменьшается термическая устойчивость гидридов, ослабевают их основные свойства, резко уменьшается устойчивость отрицательных С.О.
5. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов и сила кислородных кислот, увеличивается ионность галогенидов.
6. По группе уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается – катионов.
7. Окислительная способность в высшей С.О. изменяется в ряду  $Bi \gg N > Sb = As \gg P$ .

## Лекции 22-23. 16 группа: халькогены

### 22.1. Свойства элементов

В 16 группе входят кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po). Элементы 16 группы имеют совокупное название **халькогены**, что значит «рождающие медь» - дело в том, что эти элементы с древних времен известны как встречающиеся рядом с медью. Это название, в отличие от названия «пниктогены», принято ИЮПАК.

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Радиус (пм)	73	103	117	135
I <sub>1</sub> (эВ)	13.62	10.63	9.75	9.01
I <sub>2</sub> (эВ)	35.12	23.33	21.19	18.55
I <sub>6</sub> (эВ)	138.1	88.05	81.7	70.7
A <sub>е</sub> (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
χ <sup>P</sup>	3.4	2.6	2.6	2.1
χ <sup>AR</sup>	3.50	2.40	2.48	2.01
С.О.	-2,-1,0,2	-2,-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4,6

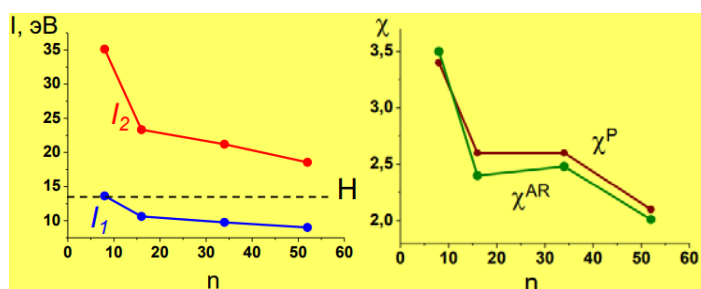


Рис. 22.1. Свойства элементов

**Электронная конфигурация халькогенов: ns<sup>2</sup>p<sup>4</sup>.** На p-орбиталях произошло спаривание одной пары: роль межэлектронного отталкивания стала больше. При переходе к Se возникает 3d<sup>10</sup>-подуровень, который будет влиять на свойства, экранируя ядро, а у Po есть 4f<sup>14</sup>-подуровень, который заглубляет 6s<sup>2</sup>-конфигурацию.

По мере увеличения радиуса, наблюдается закономерное **уменьшение I<sub>1</sub>** (лишь O несколько выбивается из линейного изменения). В отличие от 15 группы, значения I<sub>1</sub> не так велики и соотносятся со значениями I<sub>1</sub>(H): дело в том, что, отрыв спаренного электрона p-орбитали — легкий процесс. Значения I<sub>2</sub> высоки (более 18 эВ) и меняются аналогично I<sub>1</sub>, а значит, истинные ионные соединения в С.О. +2 не реализуются.

Истинная С.О. +6 в ионных соединениях недостижима из-за громадных  $I_6$ , при этом для кислорода она не реализуется даже в ковалентных соединениях.

Сродство к электрону максимально для S и минимально для O: радиус O настолько мал, что добавление лишнего электрона приводит к сильному отталкиванию. При этом присоединение электрона – намного более выгодный процесс, чем отрыв.

ЭО резко уменьшается при переходе от O к S, но в отличие от остальных групп, не увеличивается к Se. Расхождение двух шкал уже менее заметно: на валентных орбиталях уже много электронов, и действие  $3d^{10}$ -конфигурации размывается.

**Выводы:** Кислород не может реализовать максимальную С.О. +6. Максимальная положительная С.О., которая может быть реализована в кислороде, равна +2 (фториды, фторокомплексы). С.О. +4 и +6 характерны для менее электроотрицательных S, Se и Te. С.О. +2 и +1 у них могут быть реализованы в некоторых соединениях, но неустойчивы.

### 22.3. Свойства простых веществ

	O	S	Se	Te
При н.у.	бесцв. газ	желтое тв. в-во	серое тв. в-во	серое тв. в-во
Т.пл., °C	-219	120	220	450
Т.кип., °C	-183	446	685	990
Аллотропия	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	ромбическая моноклин.	кристалл. аморфн.	—
Строение	молекулы	молекулы, полимеры	полимер, молекулы	полимер
$\Delta H^\circ_{\text{дисс}}(298)$ , кДж/моль	498	266	192	~120

Рис. 22.2. Свойства простых веществ

При н.у. кислород газообразен, а три остальных вещества – твердые. Теллур в компактных формах имеет *металлический блеск*.  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$  повышаются при движении по группе, сами они невелики – все элементы реализуют *молекулярные* и *псевдомолекулярные* структуры. Халькогены не имеют большой аллотропии:

- Для O реализуется две формы существования – O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> (*озон*).

- S существует в двух термодинамически стабильных формах (ромбическая и моноклинная) и в двух метастабильных, которые могут быть по-разному построены — иметь молекулярные и псевдомолекулярные структуры.

- У Se, помимо серой кристаллической формы, есть красная аморфная.

- Te существует только в серой кристаллической форме, у которой существуют моноклинные искаженные формы.

Энергия связи очень сильно падает от O<sub>2</sub> к Te, но связано это в первую очередь, с тем, что кислород — объект с двойной связью, а сера, селен и теллур – с одинарной. Значение энергии связи для Te приблизительно из-за разных оценок его аморфных структур.

## 22.4. Получение

**Кислород** составляет около 21% атмосферы, в связи с чем кислород получают (как и азот) разделением воздуха, например, на мембранах. Встречается в около 50% минералов земной коры. *Лабораторное получение:* реакции разложения, например,  $2KNO_2 \rightarrow 2KNO + O_2$ . Легко осушается (например, пропусканием над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Серу** в природе очень много, он составляет около 0.05% земной коры (15 место). **Источники серы:** самородная сера, сульфиды FeS<sub>2</sub> (**пирит**), ZnS (**сфалерит**, **вюртцит**), HgS (**киноварь**), CuFeS<sub>2</sub> (**халькопирит**), сульфаты Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O (**мирабилит**), CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (**гипс**). Сейчас серу в основном получают из самородной серы, очищая ее путем перегонки с парами воды при 160°C и 20 атм. Также S получают из сероводорода:  $2H_2S + O_2 \xrightarrow{C/Al} 2S + 2H_2O$  (аккуратное окисление, т.к. S может окислиться более глубоко).



Рис. 22.3. Минералы халькогенов

**Селен, теллур** сопутствуют сере в минералах, например, халькопирите, но не имеют своих промышленно значимых минералов. Их получают из отходов медного (или цинкового в случае Se) производства:  $SeO_2 + 2SO_2 \rightarrow Se + 2SO_3$  и  $TeO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2TeO_3 + H_2O$  с проведением дальнейшего электролиза.

## 22.5. Применение

**O** — поддержание горения, поддержание дыхания, производство стали.

**S** — производство серной кислоты, вулканизация натуральной резины, получение искусственной резины, производство пороха.

**Se** — в копировальных машинах, производство фотоэлементов.

**Te** — в полупроводниках, в термических элементах.

## 22.6. Свойства кислорода и озона

**O<sub>2</sub>** — бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество темно-синего цвета. Окраска связана с наличием неспаренных электронов (окраска газовой фазы незаметна глазу). Парамагнитен в любом агрегатном состоянии. Кислород тяжелее воздуха,  $d = 1.43$  г/л. Плохо растворим в полярных растворителях (3.15 мл O<sub>2</sub> в 100 мл H<sub>2</sub>O при 20°C), хорошо растворим в неполярных.

**Кислород очень реакционноспособный, это сильный окислитель.** Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов (фтор, хлор) и благородных газов. Обычно, окисление кислородом переводит окисляемый элемент в высокую С.О. Именно появление кислорода привело к тому, что в течении нескольких тысяч лет изменился тип живых существ на Земле.

1. **Окисляет многие металлы и неметаллы:**  $P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ ,  $2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$ ,  $3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$  (кислород воздуха).
2. **Окисляет органические и неорганические соединения:**  $C_6H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$ ,  $6FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4$  (кислород воздуха – доокисление),  $4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$  (чистый кислород),  $3PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$ .
3. **Окисляется сильными окислителями:**  $O_2 + PtF_6 \rightarrow [O_2^+][PtF_6^-]$  (только производные фтора могут окислять кислород), получение такого соединения натолкнуло на мысль о реальности окисления благородных газов, например, Хе и Kr.

**Рассмотрим диаграмму МО кислорода.** Две низшие орбитали происходят из s-орбиталей кислорода, причем  $1\sigma_g$  — связывающая орбиталь,  $1\sigma_u$  — разрыхляющая орбиталь. Затем идут орбитали, которые возникают из p-АО:  $2\sigma_g$ ,  $1\pi_u$  — связывающие,  $1\pi_g$ ,  $2\sigma_u$  — разрыхляющие, из-за большой разницы энергии s- и p-АО,  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО не инвертированы. На разрыхляющих  $\pi$ -МО находятся 2 электрона, которые по правилу Хунда имеют одинаковый спин – это **триплетный кислород**. При возбуждении, например, электрическим полем или УФ, один из электронов на  $1\pi_g$ -МО меняет спин на

противоположный или вовсе спаривается со вторым – такие состояния называют *синглетными*. Разница между нормальным и возбужденным состоянием составляет 92 кДж/моль, что говорит о том, что возбужденное состояние может быть реализовано в реакциях:  $H_2O_2 + NaOCl \rightarrow O_2^* + NaCl + H_2O$ , но данное состояние короткоживущее – при релаксации выделяется энергия в виде красного свечения – *флуоресценции*.

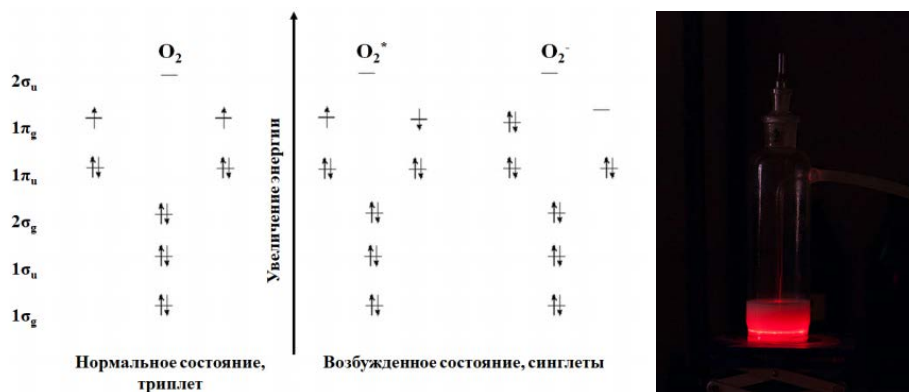
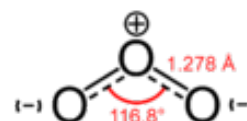


Рис. 22.4. Диаграммы МО основного и возбужденных состояний кислорода, а также свечение синглетного кислорода

**Озон (O<sub>3</sub>)** — при н.у. газ голубого цвета, обладает сильным запахом, диамагнитен. T<sub>пл</sub> = -192.7°C, T<sub>кип</sub> = -119°C. Отличия температур плавления и кипения от O<sub>2</sub> связано с большим MW.



Озон *получают* при действии тихого разряда на O<sub>2</sub>. Данная реакция термодинамически не выгодна, но при определенных концентрациях можно получить выход O<sub>3</sub> около 10%,  $\Delta H_{298}^0 = +142.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ :  $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$ .

Главное **свойство** озона — его *сильнейшие окислительные свойства*: электродный потенциал у  $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$  (в кислой среде) равен +2.07 В, а у  $O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$  (в щелочной среде) E = +1.24 В – он способен даже перевести серу в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С щелочами он дает взрывчатые *озониды*:  $5O_3 + 2KOH \rightarrow 2KO_3 + 5O_2 + H_2O$ .

### Типы бинарных кислородных соединений:

1. **Оксиды** O<sub>2</sub><sup>-</sup> образуют все элементы кроме большинства инертных газов (кроме, например, Хе) и F. Более ЭО F образует фторид кислорода.
  - Оксиды активных металлов: M<sub>2</sub>O (щелочные), MO (щелочноземельные), M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (редкоземельные). Для них характерны высокие координационные числа, ионная связь, они реагируют с водой с образованием оснований (*основные оксиды*).

- Оксиды *p*- и *d*-элементов в низких степенях окисления (от +1 до +3, иногда +4), представляют собой ковалентные оксиды с полимерными структурами, не реагируют с водой, не растворяются в воде.

- Оксиды *p*- и *d*-элементов в высоких степенях окисления представляют собой молекулярные структуры, часто у них повышена кратность связи, они растворимы в воде с образованием кислот (*кислотные оксиды*).

2. Пероксиды  $O_2^{2-}$  и супероксиды  $O_2^-$  - только самые активные металлы;

3. Озоныды  $O_3^-$ , образуют только K, Rb, Cs.

## 22.7. Свойства S, Se, Te

Сера может быть молекулярной и псевдомолекулярной (полимерной). Основная форма существования серы при н.у. - молекулы  $S_8$  («корона серы») корончатой формы. Есть и другие подобные структуры – от  $S_6$  до  $S_{12}$  (только четные числа), а также  $S_{18}$  и  $S_{20}$ . Из таких циклов построены ромбическая и моноклинная формы серы. Альтернативная форма –  $^1S_\infty$  - очень длинные цепочки серы, полученные раскрытием и сшиванием циклов. При этом  $d(S-S)$  в любой структуре находится в промежутке 205-207 пм.

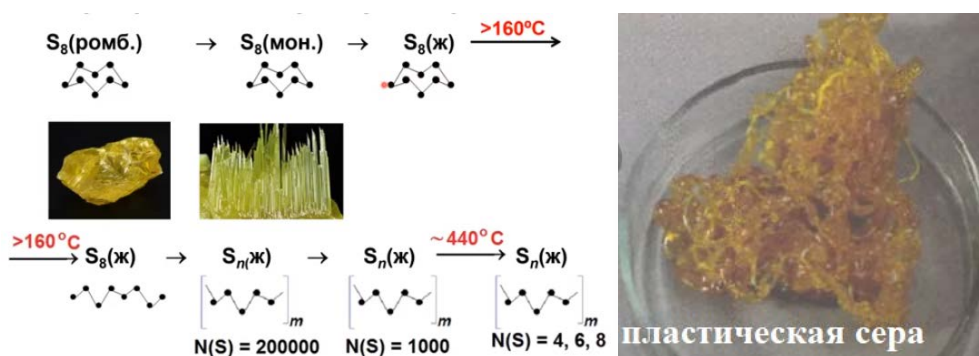


Рис. 22.5. Модификации серы

Селен имеет 6 полиморфных модификаций, 3 из них красные — разные упаковки  $Se_8$ , есть аморфная — разупорядоченная форма  $Se_8$ , а также черная с большими циклами, но самая стабильная – серая (представлена цепями  $^1Se_\infty$ , похожими на подобные цепи серы).

Теллур — имеет только серую форму  $^1Te_\infty$ .

На фазовой диаграмме серы (см. лекцию 4), существуют две стабильные модификации — ромбические и моноклинные. Если не учитывать пунктирные линии, которые характеризуют метастабильные состояния, то существуют три тройные точки (A, B, C). На самом деле, в реальных условиях, эта диаграмма содержит не все возможные данные. Так, при нормальном давлении и  $120^\circ C$  она полностью расплавится и перейдет в светлую

желтую жидкость, состоящую из молекул S<sub>8</sub>. При дальнейшем нагреве (T > 160°C) образуются неупорядоченные полимерные структуры, придающие рыжей жидкости вязкость, а при 440°C полимеры рвутся, и жидкость вновь становится вязкой. Если в таком состоянии серу вылить в воду (резко охладить), образуется пластическая сера из полимерных структур, которая быстро превращается в хрупкую ромбическую.

	S	Se	Te
Отношение к O <sub>2</sub>	горит → SO <sub>2</sub>	горит → SeO <sub>2</sub>	горит → TeO <sub>2</sub>
Отношение к H <sub>2</sub> O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CS <sub>2</sub>	не растворяются	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Se	кроме Ng I <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , S, C	только O <sub>2</sub> и галогены
Взаимодействие с металлами	реагируют с большинством металлов		
E <sup>0</sup> (Э <sup>0</sup> /Э <sup>2-</sup> ), В	-0.48	-0.92	-1.14

Рис. 22.6. Свойства S, Se, Te

- Все 3 неметалла **нерастворимы в воде и не реагируют с ней** при н.у. и при небольшом нагревании. В то же время, S растворима в CS<sub>2</sub> и бензоле (в отличие от Se и Te).
- Все три неметалла **хорошо реагируют с большинством металлов и даже с неметаллами**, но реакционная способность в ряду S-Se-Te падает, и если S реагирует со всеми неметаллами, кроме Ng, I<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и Se, у Se к этому списку добавляется C, то теллур реагирует из неметаллов только с O<sub>2</sub> и Hal<sub>2</sub>. **Случаи, которые рассмотрим подробнее:**
  - С галогенами.** Только фтор способен перевести серу, селен и теллур в С.О. +6: Э + 3F<sub>2</sub> → ЭF<sub>6</sub>. В случае теллура, самого сильного восстановителя из ряда, достаточно даже такого окислителя, как I<sub>2</sub>, чтобы перевести теллур в соединение TeI<sub>4</sub>: Te + 2I<sub>2</sub> → TeI<sub>4</sub> (аналогичная реакция с Se дает Se<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, а с S вообще не проходит). Селен даже с хлором и бромом дает SeCl<sub>4</sub>. Реакции же серы с хлором и бромом дают S<sub>2</sub>(Cl, Br)<sub>2</sub>: 2S + Cl<sub>2</sub> → S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Все это обусловлено разницей ЭО реагентов.

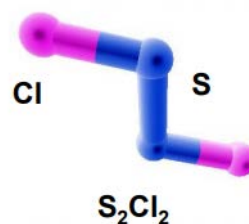
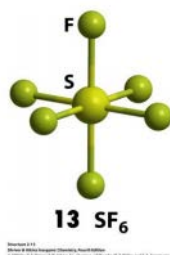


Рис. 22.7. Соединения халькогенов с галогенами

- ii. Все 3 неметалла **горят на воздухе**:  $\text{Э} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ЭO}_2$ , S и Te – голубым, Se – красным.
- iii. Восстанавливаются металлами, образуя **халькогениды**, часто с саморазогревом:  
 $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{CuS}$ ,  $\text{Fe} + \text{Se} \rightarrow \text{FeSe}$ . Халькогениды ЩМ и ЩЗМ – ионные, остальные – ковалентные и металлические (черный/серый цвет и металлическая проводимость).
3. S, Se, Te не являются окислителями в С.О. 0, а в С.О. -2 они являются восстановителями. Восстановительная способность в ряду  $\text{S}^{-2}$ - $\text{Se}^{-2}$ - $\text{Te}^{-2}$  растёт.
- i. Сера может быть переведена в серную кислоту:  $\text{S} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ .
- ii. Теллур при нагревании может быть окислен даже в воде:  $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2$ , а без нагревания в случае мелко раздробленного порошка простого вещества – концентрированным пероксидом водорода:  $\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$ .
4. Все 3 неметалла **могут образовывать поликатионы** (с кислотами Льюиса:  $\text{S}_8 + 3\text{AsF}_5 \xrightarrow{\text{SO}_2(\text{ж.})} [\text{S}_8^{2+}][\text{AsF}_6^-]_2 + \text{AsF}_3$ ,  $6\text{Te} + 6\text{AsF}_5 \rightarrow [\text{Te}_6^{4+}][\text{AsF}_6^-]_4 + 2\text{AsF}_3$ , и Бренстеда:  $4\text{Te} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)  $\rightarrow [\text{Te}_4^{2+}](\text{HSO}_4)_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) и **полианионы** (с соответствующими халькогенидами в ДМФА:  $4\text{Se} + \text{K}_2\text{Se} \xrightarrow{\text{ДМФА}} \text{K}_2[\text{Se}_5^{2-}]$ ,  $7\text{Te} + \text{K}_2\text{Te} \xrightarrow{\text{ДМФА}} \text{K}_2[\text{Te}_8^{2-}]$ ) сложного строения (для S менее характерно, но есть – он является производным  $\text{S}_8$ ):

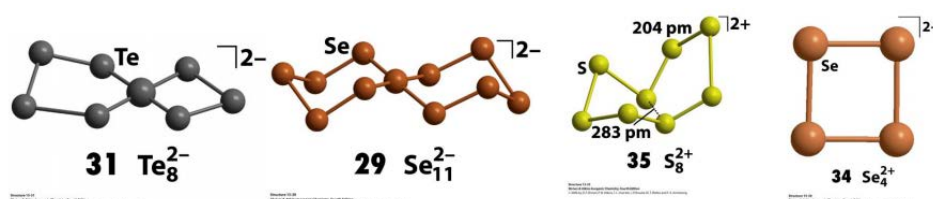


Рис. 22.8. Полианионы S, Se, Te.

5. Se и Te склонны к диспропорционированию:  $3(\text{Se}, \text{Te}) + 6\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2(\text{Se}, \text{Te})\text{O}_3 + 2\text{K}_2(\text{Se}, \text{Te}) + 3\text{H}_2\text{O}$ .
6. Сера может вступать в сопропорционирование:  $\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (сера в С.О. +6 и -2 – **тиосульфат**).

## 22.8. Химия полония

**Po** — радиоактивный металл,  $T_{\text{пл}} = 527 \text{ K}$ ,  $T_{\text{кип}} = 1235 \text{ K}$ , имеет структуру примитивной кубической ячейки (структурный тип полония). Не имеет стабильных изотопов, изучен хуже халькогенов. Наиболее устойчивый изотоп —  $^{210}\text{Po}$ , имеет время полураспада 138 дней и именно он присутствует в природе (является альфа-эмиттером), есть и другие

(искусственно созданные) изотопы, которые могут быть бета- и гамма-эмиттерами. Полоний присутствует в природе потому что является продуктом распада *Th* и *U*.

У него есть  $4f^{14}$ -оболочка, которая делает то же, что и с остальными элементами последнего периода –  $6s^2$ -конфигурация загибается. В результате Po не реализует С.О. +6, основные С.О. у полония +2 и +4, а  $Po^{-2}$  не самый устойчивый:

1. При окислении сильными окислителями он реализует С.О. +4:  $Po + O_2 \rightarrow PoO_2$ ,  $Po + 2Cl_2 \rightarrow PoCl_4$ . Химическая устойчивость полония растет при комплексообразовании:  $PoCl_4 + 2CsCl \rightarrow Cs_2[PoCl_6]$  (это одно из самых химически устойчивых соединений полония).
2. При растворении в кислоте Po реализует С.О. +2 и ведет себя как металл (металлом он и является):  $Po + 2HCl \rightarrow PoCl_2 + H_2$ , из подобных производных Po можно восстановить:  $3PoBr_2 + 2NH_3 \rightarrow 3Po + 6HBr + N_2$ .

## Лекция 23. 16 группа (продолжение)

### 23.1. Соединения

#### 23.1.1. Гидриды

Гидриды халькогенов  $H_2E$  родственны воде, но при этом проявляют совершенно другие свойства. Водородные связи очень сильно изменяют физические свойства воды по сравнению с остальными гидридами. Так, у воды  $T_{кип}$  невероятно высока по сравнению с ожидаемыми  $-60^\circ C$  (из линейности изменения остальных). Благодаря комбинации ковалентных и межмолекулярных связей, вода оказывается очень прочной: это проявляется в очень сильно отрицательной  $\Delta_f H_{298}^0$ , выбивающейся из общей закономерности.  $H_2Se$  и  $H_2Te$  с термодинамической точки зрения существовать не должны, но их можно синтезировать, хотя  $H_2Te$  весьма неустойчив и разлагается при кипении. Угол в молекуле воды соответствует  $sp^3$  гибридизации, в остальных гидридах связь между атомами осуществляется за счет перекрытия p-орбиталей халькогенов и s-орбиталей водорода (потому валентный угол близок к  $90^\circ$ ). В ряду  $H_2S-H_2Se-H_2Te$  кислотные свойства в растворах растут, т.к. чем больше радиус Э, тем слабее связь Н-Э. Из-за большого различия  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , существуют соли двух рядов.

	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
Т.пл., $^\circ C$	0	-85.5	-65.7	-51.0
Т.кип., $^\circ C$	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
$d(H-E)$ , пм	96	134	146	169
$\angle(H-E-H)$ , $^\circ$	104.5	92	91	90
$pK_{a1}$	14	7.05	4.0	3.0
$pK_{a2}$	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	p-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при $0^\circ C$

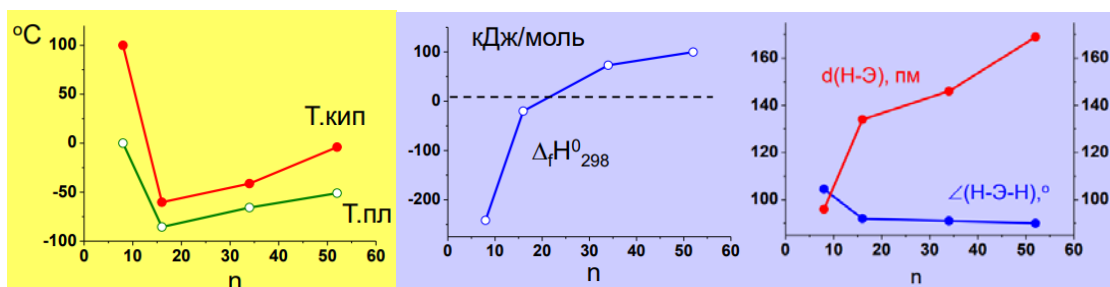


Рис. 23.1. Свойства водородных соединений халькогенов

**Получение** происходит из соответствующих сульфидов их необратимым гидролизом или взаимодействием с кислотой:  $Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H_2S$ . Растворимы в кислотах не все сульфиды, например, CuS нерастворим в кислотах, а FeS – растворим.

### Свойства:

1. Весьма хорошо **окисляются**, способность окисляться растет в ряду **H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>Se-H<sub>2</sub>Te**. Так, H<sub>2</sub>Se горит на воздухе, а H<sub>2</sub>Te и вовсе разлагается при 0°C с окислением до элементарного теллура (в воде он более устойчив и является кислотой средней силы). Сероводород легко окислить, например, галогенами:  $H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S$ . В случае более сильных окислителей, например, KMnO<sub>4</sub>, они окисляются в любой среде, причем как правило в кислой среде образуется простое вещество-халькоген, а в щелочной – С.О. +6:  $3K_2Se + 4H_2O + 8KMnO_4 \rightarrow 8MnO_2 + 3K_2SeO_4 + 8KOH$ ,  $5H_2S + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 \rightarrow 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ .

2. **Образование солей:**  $H_2S + CuSO_4 \rightarrow CuS + H_2SO_4$ . Некоторые сульфиды, растворимые в кислотах, как FeS, нельзя получить из H<sub>2</sub>S – их получают путем реакций с сульфидными ЦМ:  $Na_2S + FeSO_4 \rightarrow FeS + Na_2SO_4$ . Сульфиды имеют полимерное строение.

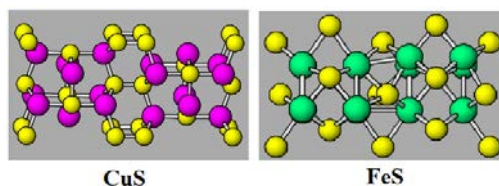


Рис. 23.2. Соли гидридов халькогенов

**Другие гидриды** известны для серы и кислорода. Так, существуют соединения H<sub>2</sub>(O, S)<sub>2</sub>. Помимо этого, для серы известны так называемые **полисульфидные кислоты** H<sub>2</sub>S<sub>3,4,5,6</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и его соли даже нашли промышленное применение.

### 23.1.2. Галогениды

В высшей С.О. существуют только ЭF<sub>6</sub>, остальные для этого недостаточно ЭО. При этом из-за все той же ЭО SCl<sub>4</sub> в действительности получить сложно, более доступный для получения — SCl<sub>2</sub>, а наиболее типичный – S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, его используют как растворитель с особыми свойствами – в связи с этими свойствами, например, он имеет интенсивную бурую окраску даже при очень малой концентрации FeCl<sub>3</sub> (сам по себе S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> желтого цвета). Более устойчивы соединения селена SeCl<sub>4</sub> и SeBr<sub>4</sub>, а для теллура известны даже иодиды, в т.ч. TeI<sub>4</sub> (Te наименее ЭО).

	S	Se	Te
F	S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> SF <sub>2</sub> SF <sub>4</sub> S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> SF <sub>6</sub> S <sub>x</sub> Cl <sub>2</sub> (x≥3)	Se <sub>2</sub> F <sub>2</sub> SeF <sub>2</sub> SeF <sub>4</sub>	TeF <sub>4</sub>
Cl	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> SCl <sub>2</sub> SCl <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> SeCl <sub>2</sub> SeCl <sub>4</sub>	TeF <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> TeCl <sub>4</sub>
Br		Se <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> SeBr <sub>2</sub> SeBr <sub>4</sub>	TeBr TeBr <sub>2</sub> TeBr <sub>4</sub>
I		SeI <sub>4</sub>	Te <sub>2</sub> I TeI TeI <sub>4</sub>

Рис. 23.3. Галогениды халькогенов

**Галогениды S, Se** — жидкости и газы, кроме твердого SeCl<sub>4</sub>. Все они гигроскопичны, кроме SF<sub>6</sub>, проявляют свойства галогенангидридов:  $SeCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + 4HCl$ . Для протонирования SF<sub>6</sub> же нужны самые сильные кислоты (хоть это и гипервалентное соединение, фтор не пускает ничего к сере):  $SF_6 + 6HI \rightarrow 6HF + 3I_2 + S$ .

**Галогениды Te** — твердые вещества, кроме TeF<sub>6</sub>. Бромиды и иодиды не реагируют с водой при н.у. (TeBr<sub>4</sub> гидролизуется при нагревании, TeI<sub>4</sub> очень сложного полимерного строения еще более устойчив), в отличие от хлоридов:  $TeCl_4 + 3H_2O \rightarrow TeO_2 \cdot H_2O + 4HCl$ . Негигроскопичны также соединения, где С.О. теллура неочевидна, например, Te<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, который имеет остов из теллура, к каждому третьему атому присоединен хлор.

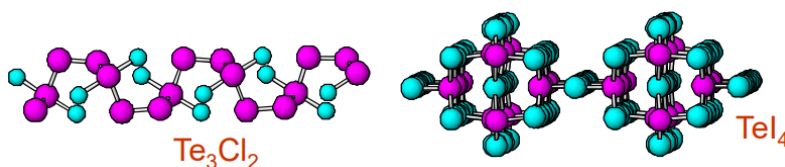
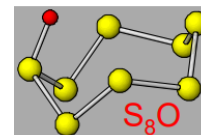


Рис. 23.4. Галогениды теллура

### 23.1.3. Оксиды

**S, Se, Te образуют все возможные оксиды ЭО<sub>2</sub> и ЭО<sub>3</sub>.** Также известны и другие оксиды: S<sub>8</sub>O (субоксид молекулярной серы с характерной корончатой структурой, образуется аккуратным окислением серы в неводных растворителях), S<sub>2</sub>O, SO, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SO<sub>2</sub> · SO<sub>3</sub>).



<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>SeO<sub>2</sub></b>	<b>TeO<sub>2</sub></b>
т.пл. = -75.5 °С	т.субл. = 315 °С	т.субл. = 450 °С
т.кип. = -10.0 °С	хорошо растворим	плохо растворим
растворим в воде	→ H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	→ TeO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
⇔ H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>SeO<sub>3</sub></b>	<b>TeO<sub>3</sub></b>
т.пл. = 16.9 °С	т.пл. = 118.5 °С	разлагается в
т.кип. = 44.8 °С		твёрдой фазе
реагирует с водой	реагирует с водой	не растворим
→ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	→ H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	

Рис. 23.5. Оксиды халькогенов

### 23.1.3.1. Диоксиды

SO<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> — не изоморфные друг другу вещества, SO<sub>2</sub> при н.у. газообразен, а SeO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub> – твердые вещества, которые сублимируют при повышенной температуре.

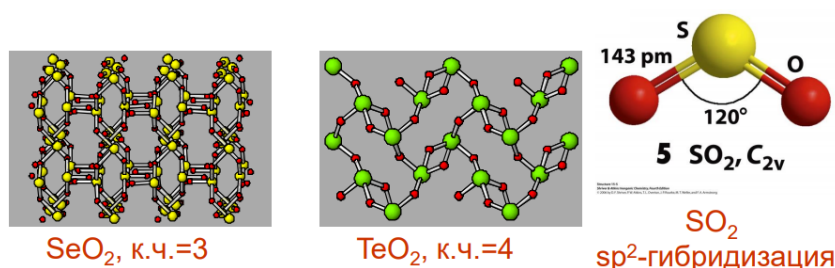


Рис. 23.6. Диоксиды халькогенов

SO<sub>2</sub> – молекулярное вещество, которое обладает sp<sup>2</sup>-гибридизацией. SeO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub> – не изоморфные полимерные вещества с координационными числами 3 и 4 соответственно.

#### Получение:

1. Окисление сульфидов:  $3FeS + 5O_2 \xrightarrow{t} Fe_3O_4 + 3SO_2$
2. Разложение сернистой кислоты, полученной реакцией сульфитов с кислотами:  
 $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2 + H_2O$ .
3. Все три вещества получают окислением простых веществ кислородом воздуха или азотной кислотой (TeO<sub>2</sub>):  $Se + O_2 \rightarrow SeO_2$ ,  $Te + 4HNO_3 \rightarrow TeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$ .  
 Это промышленный способ получения SO<sub>2</sub>.

#### Свойства:

1. Все 3 вещества **растворимы в воде**, но  $\text{TeO}_2$  растворяется плохо, все три оксида с водой дают кислоты вида  $\text{ЭO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ .
2. **Растворимость в щелочах** с образованием солей соответствующей кислоты:  
 $(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_3$ .

### Особые свойства $\text{SO}_2$ :

1. **Растворимость:** 40 л.  $\text{SO}_2$  в 1 л воды.
2. **Не ядовит, потому используется** для консервации.
3. **Хороший восстановитель в щелочной и в кислой среде:**  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{SO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ . Окисление не затруднено кинетически, если термодинамика не запрещает его, оно будет.
4. **Изредка в кислой среде может быть окислителем** (но соли не являются окислителями никогда):  $\text{SO}_2 + 4\text{HCl} + 4\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{S} + 4\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 23.1.3.2. Триоксиды

$\text{SO}_3$  (жидкость при н.у.) по-прежнему имеет молекулярную структуру, а  $\text{SeO}_3$  и  $\text{TeO}_3$  – твердые полимерные изоструктурные вещества с увеличенным координационным числом, равным 6. Эти вещества различаются отношением к воде – так,  $\text{SO}_3$  и  $\text{SeO}_3$  реагируют с водой с образованием кислот вида  $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  дальше растворяется в серной кислоте с образованием *олеума*,  $\text{TeO}_3$  же нерастворим в ней.  **$\text{SeO}_3$  и  $\text{TeO}_3$  неустойчивы при нагреве:**  $2\text{SeO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{SeO}_2 + \text{O}_2$ .

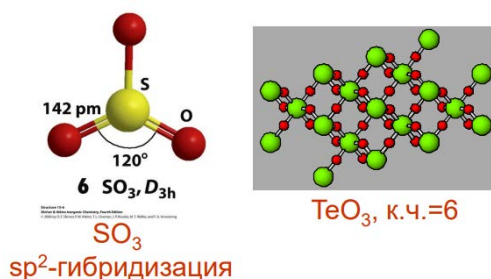
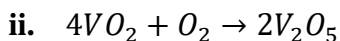
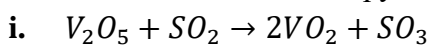


Рис. 23.7. Триоксиды халькогенов

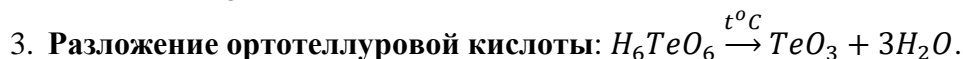
### Получение:

1. **Доокисление сернистого газа:**  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5, 400^\circ\text{C}} 2\text{SO}_3$ ,  $\Delta_r H^\circ = -96 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ . Высокая температура нужна для преодоления невыгодного энтропийного фактора (энтальпийный же благоприятен). Действие катализатора основано на том, что он

последовательно циклично претерпевает следующие превращения, тем самым он снимает кинетические затруднения:



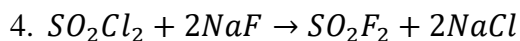
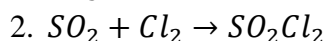
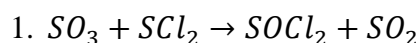
На самом деле, сейчас используется куда более сложный катализатор, который также содержит  $SiO_2$  и  $K_2SO_4$ .



### 23.1.4. Оксогоалогениды

Существует несколько оксогоалогенидов серы и селена, в первую очередь это  $SOCl_2$  (тионилхлорид, дымящаяся на воздухе жидкость) и  $SO_2Cl_2$  (сульфурилхлорид) и их селеновые и фтористые аналоги.

**Получение:**



### 23.1.5. Кислородные кислоты

$H_2SO_3$ сернистая $pK_{a1} = 1.82$ $pK_{a2} = 6.92$ устойчива только в р-ре	$H_2SeO_3$ селенистая $pK_{a1} = 2.45$ $pK_{a2} = 7.3$ гигроскопичные белые крист.	$H_2TeO_3$ теллуристая $pK_{a1} = 2.51$ $pK_{a2} = 7.7$ белые кристаллы плохо растворимы
$H_2SO_4$ серная $pK_{a1} = -3.1$ $pK_{a2} = 1.92$ вязкая жидкость растворяет $SO_3$	$H_2SeO_4$ селеновая $pK_{a1} = -2$ $pK_{a2} = 2.01$ жидкость т.пл. = $-57^\circ C$	$H_6TeO_6$ ортотеллуровая $pK_{a1} = 7.68$ $pK_{a2} = 11.3$ белые кристаллы растворяется только при $t^\circ$

Рис. 23.8. Кислородные кислоты халькогенов

**S, Se, Te образуют 2 ряда кислородных кислот с одним атомом халькогена (не считая кислорода):  $H_2EO_3$  и  $H_2EO_4$  (теллуру в С.О. +6 соответствует кислота  $H_6TeO_6$ ). Также они образуют ряд кислот более чем с одним атомом халькогена.**

### 23.1.5.1. Кислоты в С.О. +4.

Все эти кислоты имеют сильно различающиеся между собой  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$ , потому образуют 2 ряда солей, при этом сами по себе они достаточно слабые (по 1 ступени – кислоты средней силы). Обычно эти кислоты и их соли используются как восстановители, но могут быть и окислителями:  $H_2SeO_3 + 2K_2SO_3 \rightarrow Se + 2K_2SO_4 + H_2O$ . Эти 3 кислоты различаются по своим свойствам:

-  $H_2SO_3$  существует только в растворе, а концентрирование ведет к выделению  $SO_2$  (по факту ее расценивают как раствор  $SO_2$  в воде).

-  $H_2SeO_3$  – это белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в любом виде сильно устойчивое.

-  $H_2TeO_3$  – белые кристаллы, плохо растворимые в воде.

#### Получение кислот:

1. Растворение ангидридов (S, Se):  $SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$
2. Окисление теллура  $HNO_3$  (ввиду нерастворимости ангидрида):  $3Te + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3TeO_2 \cdot H_2O + 4NO$ .

### 23.1.5.2. Кислоты в С.О. +6.

Они по-разному устроены и имеют разные свойства (из ряда выбивается  $H_6TeO_6$ ). На самом деле,  $H_2TeO_4$  существует, но только в растворах ниже  $0^\circ C$ , в твердом виде косвенным путем можно получить ее соли. Серная и селеновая кислоты по первой ступени диссоциируют как сильные, а по второй – как кислоты средней силы, константы по 1 и 2 ступени различаются сильно, в связи с чем они образуют 2 ряда солей.

-  $H_2SO_4$  – вязкая жидкость, которая растворяет  $SO_3$ . Сильный окислитель, но опасна она своей водоотнимающей активностью.

Получение:  $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ . Обычно на этом не останавливаются и продолжают растворять  $SO_3$  в полученной 100% кислоте, получая *олеум* – очень вязкую жидкость:  $H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7$ . Олеум транспортируют в железных ёмкостях (кислота пассивирует железо), а затем разбавляют до нужной концентрации водой.

#### Свойства серной кислоты:

1. Серная кислота достаточно сильная по первой ступени, по второй она диссоциирует как кислота средней силы. Серная кислота сильнее азотной, при взаимодействии с ней

азотная выступает основанием:  $2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$ ,  
получается т.н. **нитрующая смесь**.

2. Серная кислота – зачетный водоотнимающий агент, эта реакция сильно экзотермична, потому нельзя лить воду в кислоту (иначе смесь вскипит и все забулькает в глаза):  $H_2O + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot H_2O, \Delta_r H^\circ = -880 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ . Диаграмма показывает, что кислота смешивается с водой в любых соотношениях с образованием различных гидратов, в зависимости от температуры и концентрации кислоты:

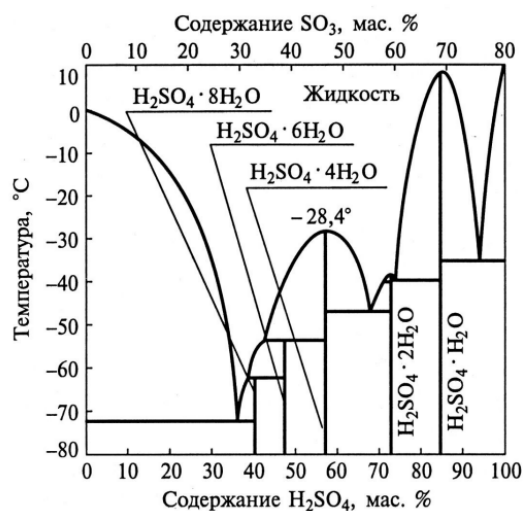


Рис. 23.9. Фазовая диаграмма серной кислоты

Так, серная кислота забирает воду из углеводов:  $(C_6H_{12}O_6)_n + 6nH_2SO_4 \rightarrow 6nH_2SO_4 \cdot C_6H_{12}O_6 + 6nH_2O$ . Часть воды не связывается с кислотой, а выделяется в виде пара, из-за чего уголь резко прибавляет в объеме.

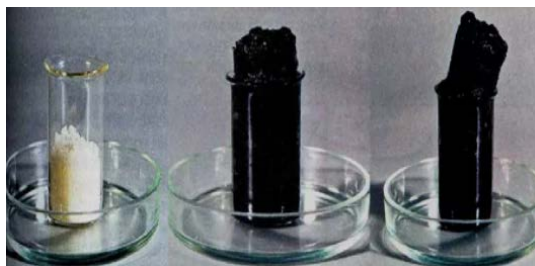


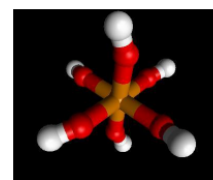
Рис. 23.10. Реакция серной кислоты с сахарозой

3. У серной кислоты есть особое свойство становится окислителем только при высокой концентрации (выше 70%):  $2H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ . Дело в том, что в разбавленном виде почти вся  $H_2SO_4$  диссоциирует по двум ступеням, а сульфат-анионы находятся в тетраэдрической форме и довольно устойчивы. В концентрированном виде часть сульфатов протонируется и происходит такое перераспределение электронной плотности, которое ведет к ОВР.
4. Сульфаты обычно растворимы в воде, нерастворимы лишь сульфат бария и изоморфные (*Ca, Sr, Sm* и т.д.). Сульфаты очень устойчивы, сульфаты ЩМ плавятся

и кипят без разложения, менее активных – разлагаются, но при очень высокой температуре:  $CdSO_4 \xrightarrow{1400K} CdO + SO_3$ ,  $Ag_2SO_4 \xrightarrow{1050K} Ag + SO_2 + O_2$  (серебро не любит соединения с кислородом, обычно же образуется оксид).

- **H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>** – жидкость (существует в безводном виде) с  $T_{пл} = -57^\circ C$ , сильнейший окислитель. **Получение:**  $H_2SeO_3 + H_2O_2(30\%) \rightarrow H_2SeO_4 + H_2O$

- **H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>** – белое кристаллическое вещество, растворимое только при нагревании. Эта кислота шестиосновная, но константы для 3-6 ступеней столь велики, что не учитываются. Полнозамещенные соли получают только в твердотельном синтезе с активными металлами при высокой T, в основном же получают двухзамещенные ( $H_6TeO_6 + 2KHC O_3 \rightarrow K_2H_4TeO_6 + 2CO_2 + 2H_2O$ ), а с чистыми ЩМ – трех- и четырехзамещенные соли. **Получение:**  $Te + 3H_2O_2(50\%) \rightarrow H_6TeO_6$



H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>

**В ряду H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>**, наблюдается ослабление π-компоненты двойной связи между кислородом и халькогеном, и как следствие уменьшение сил кислот (кислород меньше перетягивает к себе электронную плотность от гидроксильных групп). В этом ряду самый сильный окислитель – H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> – дело в том, что H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> существует только в разбавленном растворе и потому не может быть самым сильным окислителем, а теллуристая кислота не очень хорошо растворяется в воде.

**В ряду H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** наблюдается увеличение числа связей Э=O, и как следствие увеличение силы кислот (больше кислородов перетягивают электронную плотность от гидроксильных групп). Есть эмпирическое правило, согласно которому при увеличении числа связей Э=O на единицу сила кислоты увеличивается на 4 порядка.

**В ряду H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>** зависимость интереснее. С одной стороны, при переходе от серы к селену происходит ослабление π-компоненты связи с кислородом, что влечет меньшее перетягивание электронной плотности. С другой стороны, при переходе к теллуру мы наблюдаем уменьшение числа связей Э=O. Таким образом, суммарно сила кислот уменьшается. В этом ряду самый сильный окислитель – H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>: дело в том, что у теллура 6 кислородов защищают атом халькогена от обмена электронами, а у серы – 4 кислорода при малом радиусе атома серы.

### 22.9.5.3. Кислоты со связью S-S.

1. $H_2S_2O_3$	тиосерная	тиосульфат	$pK_{a1} = 0.6; pK_{a2} = 1.74$
2. $H_2S_2O_4$	дителионистая	дителионит	$pK_{a1} = 0.35; pK_{a2} = 2.45$
3. $H_2S_2O_6$	дителионовая	дителионат	$pK_{a1} = 0.12$
4. $H_2S_3O_6$	трителионовая	трителионат	
5. $H_2S_4O_6$	тетрателионовая	тетрателионат	
6. $H_2S_xO_6$ ( $x = 5 \dots 20$ )	полителионовые	полителионаты	

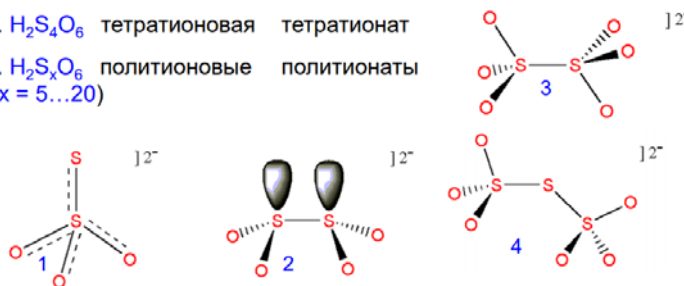
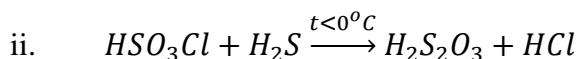
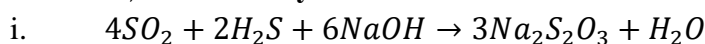


Рис. 23.11. Кислоты со связью S-S.

- Тиосерная** –  $H_2S_2O_3$  (образует соли **тиосульфаты**). Очень неустойчивая кислота средней силы, известна только при низких  $T$ . Тиосульфаты известны почти для всех металлов. Тиосерная кислота и ее соли – весьма сильный восстановитель:  $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$ . Тиосульфаты часто вступают в комплексообразование – образуются комплексы невероятной прочности:  $3Na_2S_2O_3 + AgBr \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$ . Структура похожа на таковую у серной кислоты, в которой кислород, связанный с серой двойной связью, заменен на серу. В принципе, эту серу можно заменить на селен. Близкие значения  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  говорят о том, что все соли – **дизамещенные**. **Получение**:



- Дителионистая** –  $H_2S_2O_4$  (образует соли **дителиониты**), у каждой серы есть неподеленная электронная пара и по два кислорода, что обуславливает восстановительные свойства кислоты и ее солей. Сама она весьма неустойчива и существует только в растворах (при этом сама кислота довольно сильна), но ее соли хорошо известны. **Получение**:  $Zn \xrightarrow{+2SO_2, H_2O} ZnS_2O_4 \xrightarrow{+Ba^{2+}} BaS_2O_4 \xrightarrow{+H_2SO_4} H_2S_2O_4 + BaSO_4 \downarrow$ . Можно получить раствор концентрацией до 15%, концентрирование ведет к распаду на серу и  $SO_2$ . **Является восстановителем**:  $Na_2S_2O_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow 6FeSO_4 + Na_2SO_4 + 4H_2SO_4$ .
- Дителионовая** –  $H_2S_2O_6$  (образует соли **дителионаты**) – еще более сильная кислота. Т.к. в ней неподеленные пары заменены на кислород, она более устойчива, хотя и существует она только в растворах (но большей концентрации). *Не проявляет ОВ-свойств*:

$BaS_2O_6 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2S_2O_6$ , также участвует в комплексообразовании.

**Получение:**  $(Ba, Mn)O_2 + SO_2 \rightarrow (Ba, Mn)S_2O_6$

4. **Тритионовая, тетратионовая и политионовые кислоты  $H_2S_xO_6$**  получены наращиванием дитионовой через x-2 атома S. В цепочке может быть до 20 атомов S.

#### 23.1.5.4. Пероксокислоты серы

Это кислоты  $H_2SO_5$  (кислота Каро),  $H_2S_2O_8$  (пероксодисерная), которые *содержат пероксогруппы с разной функцией*: в первом случае она заменяет собой OH-группу (получается **-ООН-группа**), а во втором находится между атомами серы и стягивает к себе электронную плотность от гидроксидов. **Получение:**

1.  $H_2S_2O_8$  получается электролизом серной кислоты:  $2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{эл-3}} H_2S_2O_8 + H_2$ .
2. Кислота Каро получается **разбавлением  $H_2S_2O_8$** :  $H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5$ .

Обе кислоты – весьма сильные окислители, но самый сильный (сильнее озона!) – пероксодисерная кислота:  $E_{S_2O_8^{2-}/HSO_4^-}^0 = +2.1$  В. Она может дать, например, марганцевую кислоту:  $5H_2S_2O_8 + 8H_2O + 2MnSO_4 \rightarrow 2HMnO_4 + 12H_2SO_4$ .

#### 23.1.5.5. Галогенокислоты серы.

К ним относятся очень сильные кислоты –  $HSO_3F$  (**фторсульфоновая**) и  $HSO_3Cl$  (**хлорсульфоновая**), которые образуют соли **трифлаты** и **хлорсульфонаты**. В них кислород, оттягивающий электронную плотность, замещен на галоген. **Получение:**  $SO_3 + H(F, Cl) \rightarrow HSO_3(F, Cl)$ .

**Свойства:**

1. **Многие соли нерастворимы в воде**, т.к. образуют сложные полимерные структуры.
2. Если во фторсульфоновой кислоте растворять сильные кислоты Льюиса, получаются **самые (!!!!) сильнейшие кислоты**, которые моментально растворяют все, что придумало человечество, кроме тефлона на холоде:  $2HSO_3F + SbF_5 \rightarrow [H_2SO_3F]^+ + [F_5SbOSO_2F]^-$  - это т.н. «**волшебная кислота**».

## Лекция 24. 17 группа: галогены

### 24.1. Свойства элементов

17 группу образуют самые активные неметаллы – фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), иод (I) и астат (At). Название «галогены» древнее, переводится как «рождающие соль».

Электронная конфигурация внешнего уровня:  $ns^2p^5$ , для завершения уровня им не хватает всего одного электрона. Бром и иод получают  $(n-1)d^{10}$ -конфигурацию (экранируют ядро), в связи с чем они легко поляризуемы и в принципе очень похожи.

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$3d^{10}4s^24p^5$	$4d^{10}5s^25p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
$I_1$ (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
$I_2$ (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
$I_7$ (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
$A_e$ (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
$\chi^P$	4.0	3.2	3.0	2.7
$\chi^{AR}$	4.10	2.83	2.48	2.21
С.О.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7

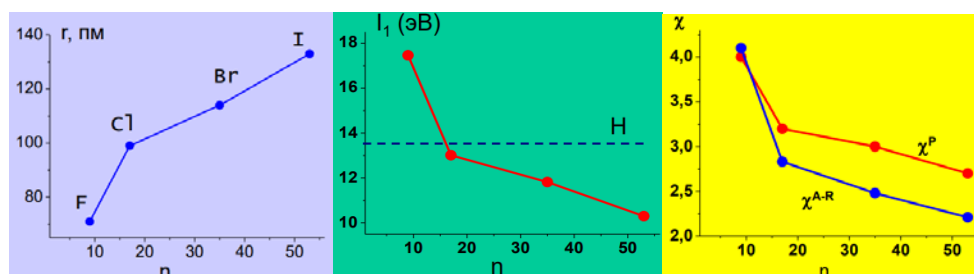


Рис. 24.1. Свойства элементов

**Радиус** меняется относительно закономерно (выбивается только очень маленький фтор, который ничего не может координировать вокруг себя).

**Потенциал ионизации** падает тоже относительно закономерно. При этом у фтора значение  $I_1$  очень большое и сильно выбивается (из-за отсутствия экранирования), потому С.О. +1 для фтора – экзотика, а более положительные С.О. и вовсе невозможны. У Cl, Br и I значения  $I$  не столь велики, они могут существовать в широком спектре С.О.

Значение *сродства к электрону* очень невелико, т.к. галогенам до завершения валентной оболочки не хватает всего одного электрона. **В связи с этим, все галогены образуют анионы  $X^-$  — это характерная форма их существования.**

*ЭО* закономерно убывает. При этом *ЭО фтора самая высокая среди всех элементов*. В связи с этим ковалентные полярные (и ионные) связи, образуемые фтором, очень и очень прочные (например, в *тефлоне*), когда как неполярные легко рвутся (в простом веществе). **Т.о., фтор очень активен – в нем горит даже вода.**

## 24.2. Свойства простых веществ

	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
Т.кип. (°C)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	–
Внешний вид при н.у.	бледно-желтый газ	желто-зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
$\Delta H^0$ дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^-)$ , В	2.869	1.358	1.065	0.535

Рис. 24.2. Свойства простых веществ

**Физические свойства** галогенов весьма разнообразны:

- **Фтор** – желтый газ ( $T_{\text{кип}} = -188.1^\circ\text{C}$ ).
- **Хлор** – желто-зеленый газ, в не очень низких температурах и под давлением можно преобразовать в жидкость, его  $T_{\text{кип}} = -34^\circ\text{C}$ .
- **Бром** – бурая жидкость, которая в практикуме хранится под водой из-за резкого запаха, его  $T_{\text{пл}} = -7.2^\circ\text{C}$ , а  $T_{\text{кип}} = 59.5^\circ\text{C}$ .
- **Иод** – кристаллическое вещество, которое без давления невозможно получить в жидком виде, при  $192.8^\circ\text{C}$  он сублимирует. *Йод может плавиться при повышенном давлении.* Иод обладает серым цветом и металлическим блеском, но несмотря на это иод не обладает электронной проводимостью. Его окраска, как и окраска других галогенов, объясняется разницей между НВМО и ВЗМО, она изменяется в ряду галогенов из-за изменения энергий АО, образующих эти МО.

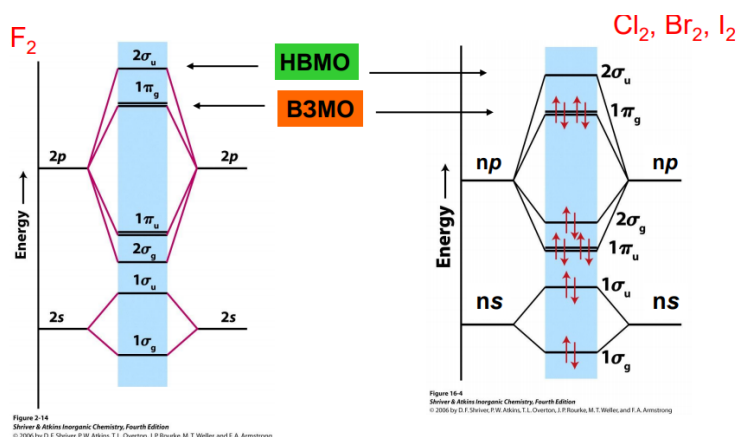


Рис 24.3. Диаграммы МО галогенов

Кристаллическая решетка галогенов очень просто устроена и держится только за счет сил Ван-дер-Ваальса, поэтому ее легко разрушить.

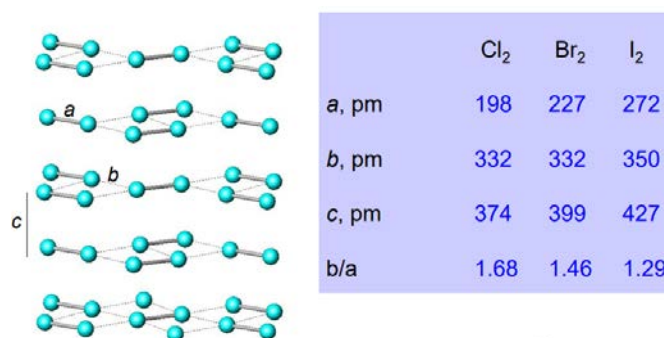


Рис. 24.4. Параметры кристаллической решетки галогенов

## 24.3. Химические свойства

**1. Галогены — сильные окислители, самый сильный из которых – фтор** (не реагирует с другими окислителями), а самый слабый – иод (может быть переведен в оксокислоты даже концентрированной HNO<sub>3</sub>).

**2. Взаимодействие с водой** самое простое у F — он вытесняет O из воды, превращая ее в HF:  $2F_2 + 2H_2O \xrightarrow{20^\circ C} 4HF + O_2$ . В случае же Cl, Br и I будет происходить диспропорционирование:  $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HOX$ , константы этого процесса при движении вниз по группе уменьшаются, причем всегда ее значение меньше нуля. Аналогичная реакция протекает в растворах щелочей:  $X_2 + 2OH^- \rightleftharpoons X^- + OX^- + H_2O$ , константа процесса аналогично уменьшается, но по значению она все время больше нуля. В случае тяжелых галогенов, I и Br, гипогалогенит-ион дальше

диспропорционирует:  $3OX^- \rightleftharpoons 2X^- + XO_3^-$ . Таким образом, все галогены (кроме F<sub>2</sub>) растворимы в воде, причем частично взаимодействуют с ней.



Рис. 24.5. Растворение йода в воде и гексане

I<sub>2</sub> растворяется в воде с приобретением бурой окраски (малиновый иод приобретает от воды часть электронов). Он мало взаимодействует с водой с образованием гипоиодита, потому настойку йода можно смело использовать в медицине. Мало того, ее стабилизируют KI (получая *тинктуру йода*), в таком растворе образуются *полииодид-анионы*. Также изготавливают *сухие антисептики*, смешивая иод с амилозой и получая *синее соединение внедрения* (это также способ обнаружить грязную посуду).



**3. В неполярных растворителях растворяются все галогены, причем свой цвет в них галогены не меняют.**

	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
1. Окислители	— ослабление окислительных свойств —>			
2. Взаимодействие с водой	H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> + [O]	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
3. Реакция с H <sub>2</sub>	взрыв при 20K = HF	очень бурно = HCl	бурно = HBr	обратимо ⇌ HI
4. Взаимодействие с металлами	бурное	бурное	спокойное	не все реагируют
5. Взаимодействие с неметаллами	кроме He, Ne, Ar, O <sub>2</sub>	кроме N <sub>2</sub> , C, O <sub>2</sub> , Ng	галогены халькогены P, As, H <sub>2</sub>	только галогены P, As, H <sub>2</sub>
6. Реакции с окислителями	—	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> (б/в)

Рис. 24.6. Химические свойства галогенов

4. *С водородом.* При этом если в случае фтора это неконтролируемая взрывная цепная реакция, а в случае хлора она бурная, но требует инициации, то в случае иода она обратима и не является цепной:  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ . Механизм цепной реакции описан выше.

5. *С металлами.* Активность взаимодействия убывает при движении по группе – так, с I реагируют уже не все металлы, а если реагируют – спокойно (на фото – реакция с Al:  $2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3$ ). На этом основано, например, **йодидное рафинирование** циркония.



Рис. 24.7. Реакция иода с алюминием

6. *С неметаллами* (есть исключения – см. таблицу). Фтор может реагировать с некоторыми инертными газами:  $F_2 + Xe \rightarrow XeF_2 (+XeF_4 + XeF_6)$ .

### 24.3.1. Особенности астата

**Астат** не имеет стабильных изотопов. Он почти не встречается в природе, мало изучен химически и не имеет практического значения. Наиболее стабильный изотоп  $^{210}\text{At}$  имеет период полураспада порядка 8 часов. Его получают ядерными реакциями:  $^{209}_{83}\text{Bi} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{211}_{85}\text{At} + 2n$ . Астат менее летуч, чем  $I_2$  и в химическом плане оправдывает свое положение в ПСЭ: так, он окисляется с помощью  $S_2O_6^{2-}$  или  $Br_2$  и образует **астатиды**:  $At_2 + SO_2 + 2AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 2AgAt + H_2SO_4 + 2HNO_3$ .

## 24.4. Получение

**Фтор** нельзя ничем вытеснить, т.к. он сам все вытесняет: его получают электролизом **HF** в расплаве **KHF<sub>2</sub>** или разложением высших фторидов:  $2CeF_4 \rightarrow 2CeF_3 + F_2$ . Одной из особенностей фтора является получение **бифторидов** (соединения типа **KHF<sub>2</sub>**). **KHF<sub>2</sub>** – хороший растворитель для мытья химической посуды, наравне с хромпиком (в отличие от HF, который «травит» стекло, вытесняя **SiO<sub>2</sub>**).

Получение хлора:

1. *В промышленности.* **Хлорщелочное производство** (25 млн тонн в год):  $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Cl_2 + 2NaOH + H_2$ . Подробно описан ранее.

2. В лаборатории:  $KMnO_4 + 16HCl + 2KCl \rightarrow K_3MnCl_6 + 2Cl_2 + 4H_2O$ .

**Бром и иод** получают вытеснением хлором из солей:  $2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$ ,  $2KI + Cl_2 + 2KCl + I_2$  (дело в том, что Cl дешевле, а Br и I такими способами получать дорого).

## 24.5. Применение

**Фтор:** в ядерке ( $UF_6$ ), зубной пасте, хим. промышленности (тефлон – «органическое золото»), металлургии ( $CaF_2$ ), синтезе ( $HF$ ,  $BrF_3$ ), холодильном деле ( $CF_2Cl_2$ ).

**Хлор:** в химической промышленности (ПВХ и прочие полимеры, галогениды), очистке воды и как отбеливатель, в качестве боевого яда ( $Cl_2$ ,  $CH_2Cl-CH_2-S-CH_2-CH_2Cl$  – иприт).

**Бром:** в органическом синтезе, фотографии ( $AgBr$ ), фармации.

**Иод:** в металлургии для рафинирования, деревообработке ( $KI$ ,  $KI_3$ ), аналитике (иодометрия), пищевых добавках ( $NaI$ ).

## Лекция 25. 17 группа (продолжение)

### 25.1. Соединения

#### 25.1.1. Галогеноводороды

Галогеноводороды являются сильными кислотами (кроме слабой кислоты HF). При н.у. эти вещества – газы (HF кипит при 19.5°C), растворимость которых в воде велика (в отличие от прочих газов, дело в полярности молекул HHal и способности к диссоциации). HF растворяется в воде неограниченно, с увеличением концентрации HF можно сказать, что HF становится растворителем, появляются ионы  $\text{HF}_2^-$ , остальные HHal тоже растворяются литрами. Длина связи H-X монотонно растет, что объясняется увеличением радиуса галогена, отсюда увеличивается  $K_d$  (в связи с этим HF разрывается неохотно, а HI – одна из самых сильных кислот).

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0
Т.кип., °C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	570	432	366	298
$\mu$ , D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H <sub>2</sub> O	$\infty$	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4

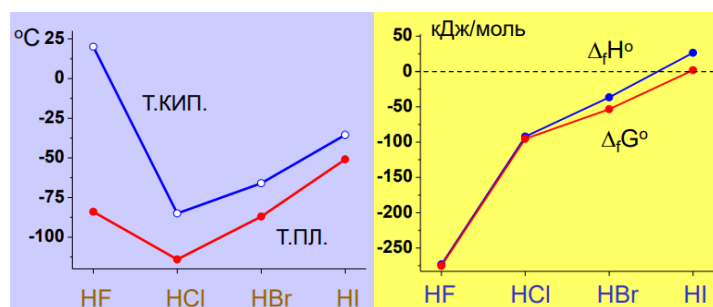


Рис. 25.1. Свойства галогеноводородов

#### Химические свойства:

##### 1. Сильные кислоты.

2. Восстановители (кроме HF):  $4\text{HI} + 2\text{CuSO}_4 \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Так, HCl может восстанавливать азотную кислоту, образуя царскую водку (реакция уже обсуждалась).

Старая HCl, обогащенная хлором (*в системе есть как окислитель, так и восстановитель*), как и царская водка, может растворять золото до «золотой кислоты» - т.о., HCl с Cl<sub>2</sub> ведет себя совсем по-особому. Золото растворяет и HI, это открыли, пытаясь использовать золото в солнечных панелях. *Поэтому при работе с HNaI всегда надо учитывать, какие ещё вещества присутствуют в системе.*

3. **Образование азеотропных смесей с водой** (у которых состав жидкой и газовой фазы совпадает). *Это мешает концентрировать галогеноводороды.*

### Особые свойства HF:

1. Образует **прочные водородные связи**, отсюда следуют высокие температуры плавления и кипения;

2. В большой концентрации **образует бифториды**:  $HF + F^- \rightarrow HF_2^-$  (линейный анион, где водород – мостиковый).

3. **Растворяет стекло**:  $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$ .

4. **Растворитель**, который способен к автоионизации (как вода):  $3HF \rightleftharpoons H_2F^+ + HF_2^-$ . Способен выступать как основание:  $2HF + BF_3 \rightleftharpoons H_2F^+ + BF_4^-$  и как кислота:  $HF + BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + HF_2^-$ .

### Получение:

1. **Прямой синтез** не используется:  $H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$ .

2. **Взаимодействие галогенидов металлов с серной кислотой** (F, Cl):  $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$ . Для Br и I реакция с серной кислотой не пойдет, потому что HBr и HI очень сильные восстановители, и образуется много простых веществ:  $2KBr + 3H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$ . Потому для получения HBr, HI используют кислоты-неокислители:  $KBr + H_3PO_4(85\%) \rightarrow KH_2PO_4 + HBr$ .

3. **Гидролиз некоторых галогенидов** (например, PX<sub>3</sub>):  $PBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HBr$ .

4. **Вытеснение из водородных соединений других неметаллов**:  $I_2 + H_2S \rightarrow S + 2HI$  (на фото – получается раствор, похожий на «лунный камень» - это *коллоидный раствор элементной серы*).

### 25.1.2. Галогениды металлов

**Все металлы образуют галогениды**, их рассматривают как соли соответствующих галогеноводородов. **Классификация:**

1. **Ионные** (ЩМ, ЩЗМ, РЗЭ), это обычные соли;

2. **Ковалентные** (d-металлы в низших степенях окисления, p-металлы), обычно имеет полимерную структуру, как  $PbI_2$ ;
3. **Молекулярные** (электроотрицательные p-, d-металлы в высших степенях окисления), они могут быть жидкими при н.у. ( $SnCl_4$ ).

Иод, бром и редко хлор образуют интенсивно окрашенные **полианионы**. Эти линейные или разветвленные комплексы с делокализованными электронами образуются, например, при реакции с крахмалом ( $I_3^-$ ,  $I_5^-$  и т.д., в литературе доходили до  $I_{29}^{3-}$ ) и встраиваются в полисахаридную цепочку, что объясняет синюю окраску. Также они образуются в растворах с большими по размеру катионами:  $KI(p - p) + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ . Это некое равновесие, сильно смещенное вправо, поэтому чтобы иод не улетел, в иодную настойку добавляют KI. Кроме того, т.к.  $KI_3$  хорошо растворим в воде, в отличие от  $I_2$ , добавление KI позволяет перевести иод в раствор, создав **настойку йода**.

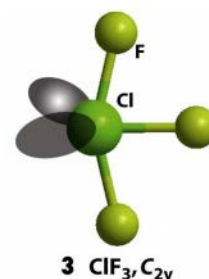


Рис. 25.2. Реакция иода с крахмалом

### 25.1.3. Межгалогенные соединения (МГС)

Галогены способны взаимодействовать между собой образуя **межгалогенные соединения**, где более ЭО галоген принимает С.О. -1, а менее ЭО – С.О. +n. МГС тем стабильнее, чем больше разница ЭО галогенов. **В таких соединениях:**

- F всегда имеет С.О. -1.
- Наибольшая С.О. достигается в ряду  $Cl < Br < I$ .
- Наибольшая С.О. Cl, Br, I достигается в комбинации с F.
- Строение разнообразно и описывается методом Гиллеспи, отсюда и разнообразные свойства.
- Практическая значимость невелика.

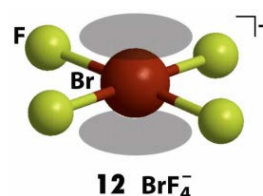


Формула	Вид	$\mu, D$	Т.пл., °C
ClF	бесцветный газ	0.89	-156
BrF	желто-коричневый газ	1.42	-33
IF	красное твердое в-во	—	14 (субл)
BrCl	желто-коричневый газ	0.52	-66
ICl	красное твердое в-во	1.24	27.2
IBr	черное твердое в-во	0.73	41
ClF <sub>3</sub>	бесцветный газ	0.61	-76.5
BrF <sub>3</sub>	желтая жидкость	1.19	13
IF <sub>3</sub>	желтое твердое в-во	—	-28 (разл)
ICl <sub>3</sub> (I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	оранжевое тверд. в-во	0	101 (субл)
ClF <sub>5</sub>	бесцветный газ	—	-103
BrF <sub>5</sub>	бесцветная жидкость	1.51	-60.5
IF <sub>5</sub>	бесцветная жидкость	2.18	9.5
IF <sub>7</sub>	бесцветный газ	0	5 (субл)

Рис. 25.3. МГС

### Химические свойства:

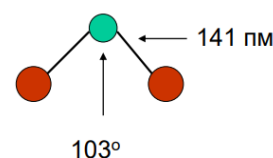
1. С водой (как с гидролизом:  $BrF_5 + 3H_2O \rightarrow HBrO_3 + HF$ ), так и с диспропорционированием:  $5ICl_3 + 9H_2O \rightarrow I_2 + HIO_3 + 15HCl$ .
2. Могут образовывать соли:  $I_2 + 3Cl_2 + KCl + 2H_2O \rightarrow 2K[ICl_4] \cdot 2H_2O$  или  $2KClO_3 + 3KI + 12HCl \rightarrow 3K[ICl_4] \cdot 2H_2O + 2KCl$ .
3. Могут быть использованы для галогенирования:  $W + 6ClG \rightarrow WF_6 + 3Cl_2$ .
4. Автоионизация:  $2BrF_3(ж.) \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$  (экзотические растворители).



### 25.1.4. Оксиды Cl, Br, I, фториды кислорода.

Очень большой класс соединений, характерных для галогенов. Оксиды галогенов широко применяется в науке и промышленности.

Оксиды существуют для всех галогенов, но фтор образует скорее фториды кислорода (т.к. F – единственный элемент, более ЭО, чем кислород): OF<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>F<sub>2</sub> (самый устойчивый среди них OF<sub>2</sub> с T<sub>пл</sub> = -223.8°C, T<sub>кип</sub> = -145.3°C и T<sub>разл</sub> = +201°C, остальные же соединения разлагаются ниже 0 °C). OF<sub>2</sub> – это



сильнейший окислитель и фторирующий агент, в нем горит вода:  $OF_2 + H_2O \xrightarrow{t^\circ C} O_2 + 2HF$ . Получение:  $2NaOH(разб.) + F_2 \xrightarrow{0^\circ C} 2NaF + OF_2 + H_2O$ .

Оксиды существуют для галогенов в разных С.О. Оксиды галогенов всегда получают косвенным путем.

с.о.	Cl	Br	I		Cl <sub>2</sub> O	ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
+1	Cl <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O						
+2								
+3	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
+4	ClO <sub>2</sub>	BrO <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	С.о.	+1	+4	+6	+7
+5		Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Т.пл., °С	-120.6	-59	3.5	-91.5
+6	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Т.кип., °С	2	11	203	81
+7	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			Внешний вид	желто-коричн. газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость

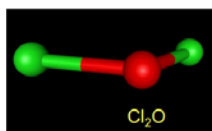
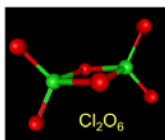


Рис. 25.4. Оксиды галогенов

Все оксиды хлора и брома термодинамически неустойчивы, при их разложении образуется множество побочных продуктов (потому из энтропийного фактора их разложение выгодно). Основными являются 4 оксида, которые являются **ангидридами** соответствующих кислот. Большинство из них склонны к диспропорционированию:  $2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$ , оксиды в высоких С.О. хлора (начиная с ClO<sub>2</sub>) – **сильнейшие окислители**:  $2ClO_2 + Na_2O_2 \rightarrow 2NaClO_2 + O_2$ .

Единственный стабильный оксид галогена – **пентаоксид иода** (I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), но реакция его образования обратима. Он разлагается при 350°C. I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> обладает сложной структурой, и запись I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — формальная (на самом деле, в этой структуре находятся молекулы воды и много чего еще – так, по ней могут бегать протоны, на чем основано использование его как протон-пропускающей мембраны). Это формальный ангидрид (весьма гигроскопичен:  $3I_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HI_3O_8$ ,  $HI_3O_8 + H_2O \rightarrow 3HIO_3$ ) и окислитель (пусть и не самый сильный,  $I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2$ ), эти свойства не неожиданны.

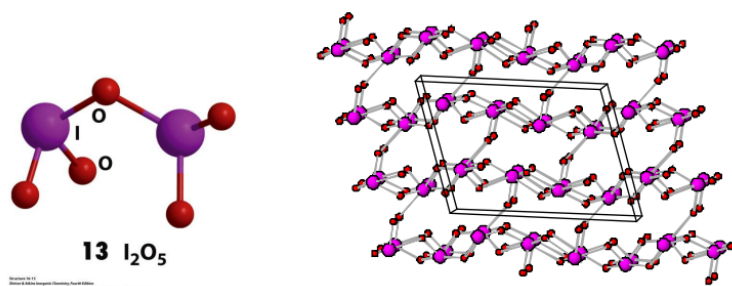


Рис. 25.5. Пентаоксид иода.

### 25.1.5. Кислородные кислоты

*Все кислоты довольно сильно отличаются друг от друга, так как на их свойства влияет целый комплекс факторов.*

**Фторноватистая кислота (HOF)** сильно отличается от остальных кислот. С.О. фтора в ней равна -1 (фтор более ЭО, чем кислород).

**Получение:**  $F_2 + H_2O(\text{тв.}) \xrightarrow{-50^\circ\text{C}} HF + HOF(\text{г.})$

**Химические свойства:**

1. Неустойчива при н.у.:  $2HOF \rightarrow 2HF + O_2$
2. Разложение водой:  $4HOF + 2H_2O \rightarrow 4HF + 2H_2O_2 + O_2$ .

*У остальных галогенов есть стабильные кислоты со С.О. +1, +5, +7, а у хлора – еще и со С.О. +3.*

*Среди ряда кислот самой сильной является **HOCl<sub>4</sub>** (хлорная) с  $pK_a = -10$  (это одна из самых сильных неорганических кислот), соли данной кислоты называются **перхлораты**. Кислота весьма удобна, т.к. она не является восстановителем и весьма слабый окислитель, кроме того ион ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> любит «приклеиваться» к центральным ионам. Единственным минусом является то, что ее соли с крупными катионами сложнорастворимы (например, KClO<sub>4</sub>). Также довольно сильной является кислота **HClO<sub>3</sub>** (хлорноватая, образует соли **хлораты**) с  $pK_a = -1.2$ . Все остальные кислоты являются слабыми – так, соединение **HOI** и вовсе является амфотерным ( $pK_a = 10.64$ ,  $pK_b = 10.1$ ). В ряду HOCl-HClO<sub>2</sub>-HClO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> происходит закономерное **увеличение силы кислот** за счет добавления дополнительных кислородов, перетягивающих электронную плотность от OH-группы. В каждом из рядов кислот с атомом галогена в одной и той же С.О. происходит закономерное уменьшение силы от хлора к иоду (однако  $pK_a$  кислоты HBrO<sub>4</sub> неизвестно) – дело в том, что с увеличением радиуса Hal длина связи Hal-O растет, а ее прочность уменьшается (в связи с этим электронная плотность меньше смещается к O, и связи H-O не так ослабляется).*

	Cl	Br	I
+1	HOCl pKa = 7.53 хлорноватистая гипхлориты	HOBr pKa = 8.69	HOI pKa = 10.64 pKb = 10.1
+3	HClO <sub>2</sub> pKa = 2 хлористая хлориты		
+5	HClO <sub>3</sub> pKa = -1.2 хлорноватая хлораты	HBrO <sub>3</sub> pKa = 0.7	HIO <sub>3</sub> pKa = 0.8
+7	HClO <sub>4</sub> pKa = -10 хлорная перхлораты	HBrO <sub>4</sub> pKa = ?	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> pKa <sub>1</sub> = 3.3 ортоиодная

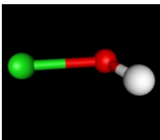
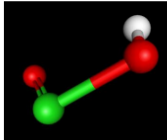
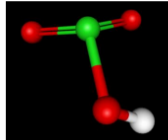
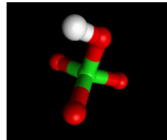
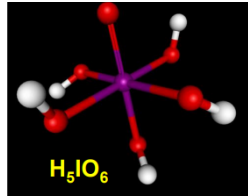
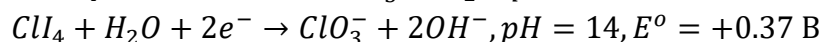
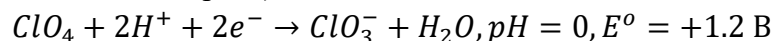
HClO	HClO <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>
				

Рис. 25.6. Кислородные кислоты галогенов

Из ряда выбивается кислота  $H_5IO_6$  (*ортоиодная*), которая имеет весьма красивую структуру и проявляет свойства протонного проводника (как и ее кислые соли).

**Red/Ox-особенности** соединений галогенов отражены на диаграмме Фроста:

1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли (соответствующие потенциалы выше в кислой среде):



2. При  $pH = 0$  галогены  $X^+$  и  $Cl^{3+}$  склонны к диспропорционированию ( $3NaClO \xrightarrow{60^\circ C} NaClO_3 + 2NaCl$ ,  $2HClO_2 \rightleftharpoons HClO_3 + HClO$ ), а при  $pH = 14$  диспропорционируют все  $X_2$ . Самая устойчивая С.О. равна +5.

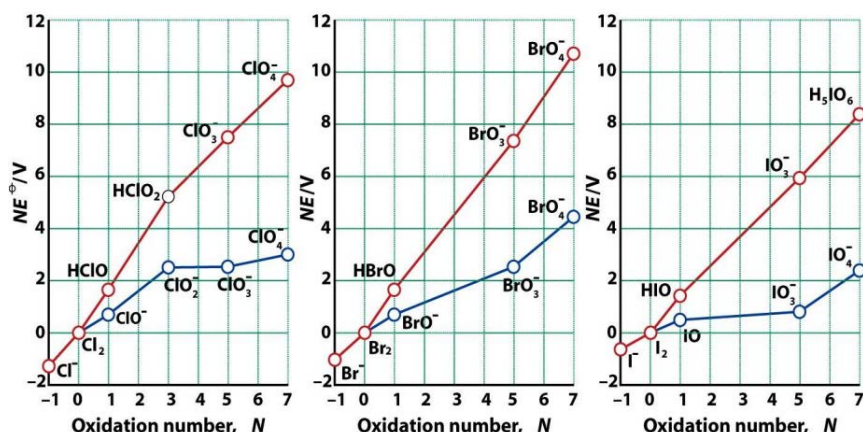


Рис. 25.7. Диаграммы Фроста галогенов

В ряду  $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$  из-за нарастания числа кислородов увеличивается экранирование Cl и вклад  $\pi$ -связи в общую картину. Вследствие этого, в этом ряду **устойчивость кислот растет, а окислительная активность падает** – к хлору становится не подобраться. Только  $\text{HClO}_4$  существует в чистом виде и не является окислителем в разбавленном водном растворе.

Т.к. радиус брома намного больше, чем хлора, экранирование его кислородами в  $\text{HBrO}_4$  уже намного меньше, и из-за этого это **сильнейший окислитель**:  $5\text{HBrO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 5\text{HBrO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для соответствующего производного иода с К.Ч. = 6 (а не 4, как у  $\text{H}(\text{Cl},\text{Br})\text{O}_4$ ) это уже неактуально, т.к. мы имеем дело с сильно экранированным веществом, но в жестких условиях оно может проявлять более сильные окислительные возможности, чем  $\text{HClO}_4$ : в отличие от  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  вступает в реакцию с  $\text{HCl}$ :  $\text{H}_5\text{IO}_6 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{HIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ .

В С.О. +5 окислительная способность меняется по ряду  $\text{HClO}_3 \cong \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ . Это, например, проявляется в способности вытеснения галогенов из анионов:  $2\text{KBrO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{KIO}_3 + \text{Br}_2$ ,  $2\text{KClO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{KIO}_3 + \text{Cl}_2$ .

### Применение:

- **Хлораты и перхлораты** используют в окислительно-взрывательных смесях: так, они используются в спичках (та самая реакция с красным фосфором), фейерверках, обладают антисептическим и фунгицидным свойством.

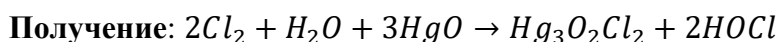
- **Гипохлорит кальция** («хлорка») широко используется для отбеливания и дезинфекции, а также для удаления известкового налёта. Также для этих целей можно

использовать  $\text{KClO}_3$ , но это вещество разлагается с образованием взрывоопасных продуктов (например,  $\text{ClO}_2$ , который взрывается при контакте с органикой).

#### Химические свойства:

- **HOX:**

1. Существуют только в растворе.
2. Склонны к диспропорционированию:  $2\text{HClO} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{HCl}$ ,  $3\text{H}(\text{Br}, \text{I})\text{O} \rightleftharpoons \text{H}(\text{Br}, \text{I})\text{O}_3 + 2\text{H}(\text{Br}, \text{I})$ .
3. Соединение **НОI амфотерно**:  $\text{IO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOI} \rightleftharpoons \text{I}^+ + \text{OH}^-$ .

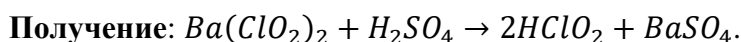


Соли хлорноватистой кислоты – **гипохлориты** – *сильные окислители*:  $4\text{NaOH} + 3\text{NaOCl} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 3\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ .

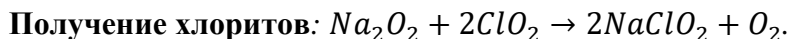
**Получение гипохлоритов:**  $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2$ . Это весьма дешевые вещества, особенно гипохлорит кальция.

- **HClO<sub>2</sub>:**

1. Существует только в растворе.
2. Склонен к диспропорционированию, например, по реакции:  $4\text{HCl}^{3+}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^{4+}\text{O}_2 + \text{HCl}^{5+}\text{O}_3 + \text{HCl}^{-1} + \text{H}_2\text{O}$ . Альтернативные реакции:  $5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{HClO}_3 + \text{HCl}$ . Этот процесс весьма сложный и разветвленный, имеет сложную кинетику и может идти параллельно с **распадом**:  $\text{HClO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HCl}$ .

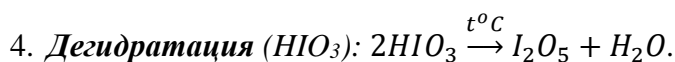


Соли – **хлориты** – тоже являются сильными окислителями, но они образуют *взрывоопасный ClO<sub>2</sub>*:  $5\text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ .



- **HXO<sub>3</sub>:**

1.  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$  *существуют только в растворе*, а  $\text{HIO}_3$  можно выделить как бесцветные кристаллы сложного строения.
2. **Диспропорционирование** при повышенной температуре ( $\text{HClO}_3$ ):  $3\text{HCl}^{5+}\text{O}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{HCl}^{7+}\text{O}_4 + 2\text{Cl}^{4+}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Образование  $\text{ClO}_2$  – скорее специфика хлора.
3. **Разложение без диспропорционирования** ( $\text{HBrO}_3$ ):  $4\text{HBrO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2 + 5\text{O}_2$ .



Получение:

1. Специфика иода в том, что его **можно перевести азотной кислотой (или  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.)) в высокие С.О.:**  $\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3(\text{бв}) \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .
2. **Взаимодействие соответствующих ангидридов с водой:**  $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HIO}_3$ .
3. **Взаимодействие солей с кислотами:**  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HClO}_3 + \text{BaSO}_4$ .

Соли – галогенаты – проявляют ожидаемые свойства. Так, они склонны к диспропорционированию:  $4\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ . Интересная реакция – каталитическое разложение **бертолетовой соли**:  $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{MnO}_2, t^\circ\text{C}} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  (через нестабильные интермедиаты в высших С.О. хлора). *Это тоже сильные окислители.*

**Получение галогенатов:** диспропорционирование галогенов:  $6\text{KOH} + 3(\text{Cl}, \text{Br})_2 \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{K}(\text{Cl}, \text{Br})\text{O}_3 + 5\text{K}(\text{Cl}, \text{Br}) + 3\text{H}_2\text{O}$  или вытеснение более легкого галогена более тяжелым:  $2\text{KClO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{KIO}_3 + \text{Cl}_2$ .

•  **$\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ :**

1.  $\text{HClO}_4$  – бесцветная жидкость, которая может быть выделена в чистом виде (но все же ее хранят в виде раствора),  $\text{HBrO}_4$  неустойчива даже в разбавленных растворах, а  $\text{H}_5\text{IO}_6$  может быть выделена в виде бесцветных кристаллов (она может образовывать много Н-связей, образуя, например, кристаллогидраты, в связи с чем может быть использована как **протонный проводник**).
2.  $\text{HClO}_4$  – окислитель только в концентрированных растворах. Это очень сильная кислота, проявляет типичные для кислот свойства, например:  $2\text{HClO}_4 + \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2$  (*перхлорат кальция, используется как осушитель*).
3.  $\text{H}_5\text{IO}_6$  не образует пятизамещенных солей:  $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ее можно дозаместить максимум до трехзамещенной:  $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Это связано с наличием остаточных водородных связей.

Получение:

1.  $\text{HCl} + \text{NaClO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{NaCl}$
2.  $\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{H}_5\text{IO}_6 + 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

**Пергалогенаты** тоже весьма хорошие окислители, но они имеют меньшую растворимость, чем галогенаты. В остальном их свойства очень типичны. *Так, они могут разлагаться:*  $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ .

## Получение пергалогенатов:

1. **Окисление галогенатов** сильными окислителями:  $KBrO_3 + F_2 + 2KOH \rightarrow KBrO_4 + 2KF + H_2O$
2.  $KOH + H_2O + KIO_3 + KOCl \rightarrow K_2H_3IO_6 + KCl$
3. Соль  $K_2H_3IO_6$  можно перевести в нормальный малорастворимый **периодат**:  
 $K_2H_3IO_6 + HNO_3 \rightarrow KIO_4 + KNO_3 + 2H_2O$ , который разлагается при нагреве до 290°C до иодата и кислорода.

## Применение:

1. **В спичках** («шведские спички Лундстрема», 1855 г.). Главный прикол в самой головке, которая содержит **бертолетову соль**, **серу** (горючее), **пирролюзит** (катализатор) и **клей**. Сама деревяшка – градиентный материал, который точно пропитан **фосфатами и силикатами** (концентрация постепенно нарастает от головки к руке), чтобы спички тлели и не обожгли руку при горении, а также **парафином** (чтобы спичка сгорала не моментально). **Красный фосфор** был вынесен на коробок (со стеклянной крошкой) – при трении происходит реакция с бертолетовой солью, и спичка поджигается.
2. **Протонные проводники** — полезно при создании топливных элементов (используются периодаты, которые координируют металлы и воду, что способствует протонной проводимости).
3. **Создание лазеров** (соединения йода) особого типа – **химических**, где энергия реализуется как результат реакций.

### Принцип действия кислородно-йодного лазера:

Йод как интермедиат используется в лазерах, в основе которых – образование синглетного кислорода ( $H_2O_2 + 2NaOH + Cl_2 \rightarrow 2H_2O + 2NaCl + O_2^*$ ). В некотором блоке происходит эта реакция, накапливается синглетный кислород, а потом его приводят во взаимодействие с иодом. Йод переходит в возбужденное состояние, массовая релаксация которого катализируется пролетающим квантом света определенной частоты. В результате, как и в обычных лазерах, происходит массовая релаксация иода с выделением света определенной длины волны.

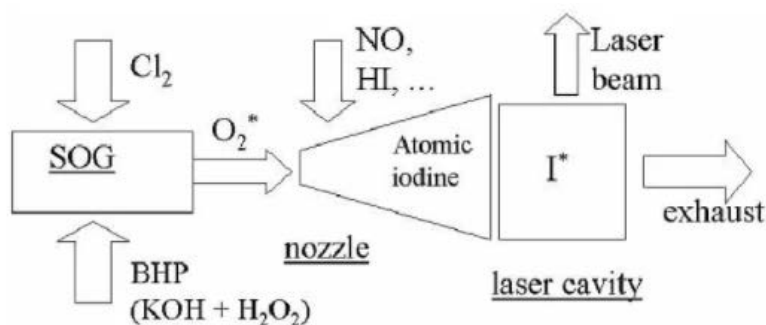


Рис. 25.8. Строение кислородно-йодного лазера

4. «Умные осадки» — обратимое светозависимое (потому фотография требует темного помещения) осаждение  $\text{AgI}$ , которое используется в очках-хамелеонах и черно-белой фотографии.

5. Создание солнечных батарей.

А) Ячейка Гретцеля:

1. Солнышко светит на электропроводящий стеклянный электрод, насыщенный светопоглощающим красителем.
2. Краситель поглощает свет, один из электронов переходит в возбуждённое состояние (идет т.н. **фотовозбуждение**), перескакивая с ВЗМО на НСМО.
3. Возбуждённый электрон перемещается от красителя в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , которым покрыт электрод. Переход происходит очень быстро; всего за  $10^{-15}$  с. Т.о., молекула красителя окисляется.
4. Электрон движется по нашему электроду и достигает проводника, по которому движется **ко второму электроду**. Мы на этом этапе можем изъять часть электродов, чтобы что-то запитать.
5. В результате на втором электроде электроны производят реакцию:  $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$  (фактически происходит ОВР).
6. **Иодид-ионы** диффундируют к первому электроду и **возвращают потерянные красителем электроны**, происходит реакция:  $3\text{I}^- - 2e^- \rightarrow \text{I}_3^-$ . **Цикл замкнулся**. Минус такой ячейки в ее малой эффективности – чтобы что-то засветить, нужна большая площадь – много электродов.

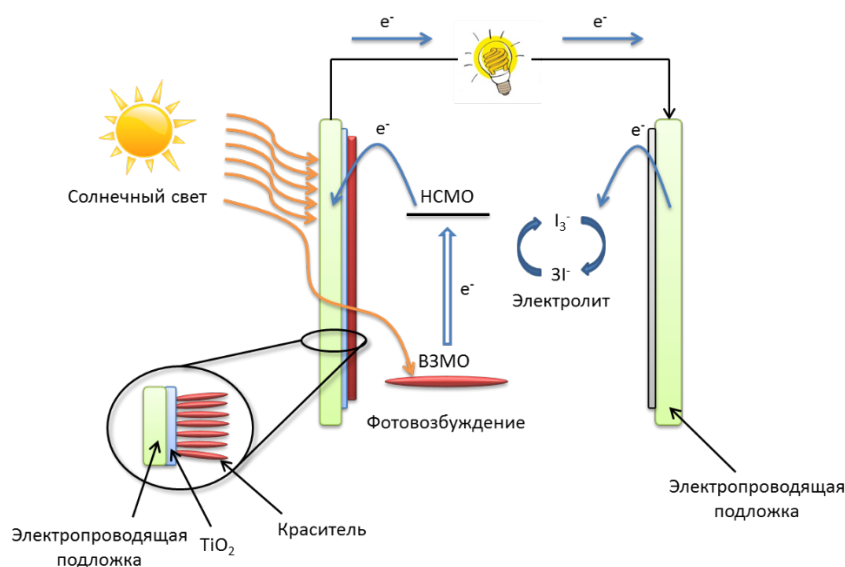


Рис. 25.9. Строение ячейки Гретцеля

Б) Перовскитные ячейки

*Альтернатива ячейки Гретцеля, вместо органического красителя имеет краситель структуры перовскита ( $ABX_3$ ,  $B$  – свинец,  $X$  – иод, а  $A$  – цезий, метиламмоний и более сложные анионы). У такой ячейки осталась низкая стоимость, простота, возможность адаптации существующих технологий, эффективность преобразования света достигает 22% (это очень много). Такие батареи имеют высокий коэффициент поглощения, есть возможность варьировать свойства перовскита от его состава.*

*Есть несколько типов ячеек с использованием перовскита, обычно они устроены как «сэндвич», в котором и происходит транспорт электронов, описанный ранее:*

1. **Свет попадает в ячейку через стекло**, покрытое изнутри проводящим слоем – катодом или анодом.
2. **Фотоны поглощаются перовскитом**, там под действием света генерируются электроны и дырки.
3. **Через «губчатый» слой  $TiO_2$  электроны переносятся к электроду**, откуда извлекаются в инертный контур (на электрод из золота или серебра) и используются для производства света.
4. **Дырки**, которые образуются при выбивании электронов, **транспортируются к противоположному электроду**, это обычно жуткая органика, хотя от нее пытаются уходить.

С малой эффективностью пытаются бороться, заменяя плохие слои (например, жуткую органику или золото, которое разъедают анионы, получающиеся при деградации перовскита). Пока что **рекордная эффективность – 22%**. Еще один минус – **недолговечность таких элементов** (недели и месяцы)

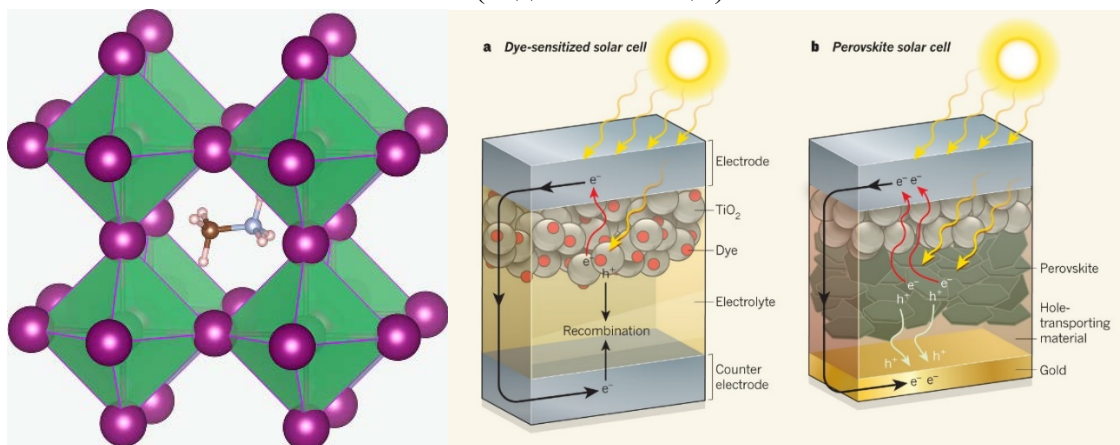


Рис. 25.10. Строение перовскитной ячейки

## Лекция 26. 18 группа: благородные газы (Ng)

### 26.1. Свойства элементов

18 группу называют группой *благородных или инертных газов*. Согласно IUPAC, правильнее называть эти газы благородными, т.к. некоторые из них вступают в реакции. К 18 группе (из числа тех, что будем рассматривать) относится 6 элементов: He (*гелий*), Ne (*неон*), Ar (*аргон*), Kr (*криптон*), Xe (*ксенон*), Rn (*радон*). Они все присутствуют в природе – даже радон (в небольшом количестве, побочный продукт распада урана). Радон – радиоактивный элемент, который является  $\alpha$ -эмиттером.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ат. N	2	10	18	36	54	86
Эл. конф.	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Радиус пм	122	160	192	198	218	220
$I_1$ (эВ)	24.60	21.56	15.75	14.02	12.13	10.75
$I_2$ (эВ)	54.42	40.96	27.63	24.36	21.20	21.80
$\chi^{AR}$	5.50	4.84	3.20	2.94	2.40	2.06
С.О.	0	0	0	0,(2)	0,2,4,6,8	0,2,(4),(6)

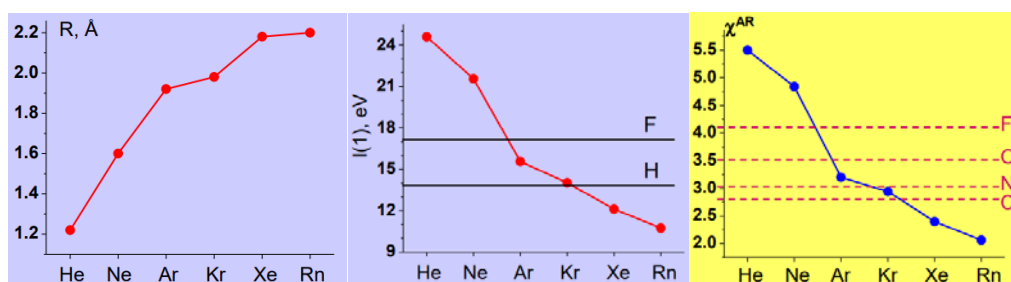


Рис. 26.1. Свойства элементов 18 группы

**Электронная конфигурация внешнего уровня:**  $ns^2p^6$ , т.е. она завершена (исключение – гелий, у него  $1s^2$ ). Неясно, является ли этот уровень валентным, по крайней мере у гелия и неона. Для аргона известно соединение  $\text{HArF}$  (при  $T < 50 \text{ K}$ ), потому, вероятно, уровень валентный. Криптон, а особенно ксенон и радон уже не такие инертные, они образуют целый ряд соединений (активность достигается за счет наличия d- и f-электронов, экранирующих ядро).

**Радиус атома в ряду закономерно растет**, но не монотонно. Наличие d и f-орбиталей у Kr и Rn соответственно приводит к тому, что радиусы этих элементов по сравнению с предыдущим благородным увеличиваются не так заметно.

**Потенциал ионизации.** Значение  $I_1$  в ряду благородных газов закономерно уменьшается. Значение  $I_1(\text{He})$  – невероятно большая величина, потому гелий почти нереально ионизовать, аналогичная ситуация с неоном. Потенциал ионизации аргона уже меньше, чем у фтора, что говорит о том, что этот газ уже можно заставить реагировать хотя бы со фтором (при этом соединения *Kr* разлагаются при комнатной температуре). Значение  $I_1(\text{Kr})$  уже сравнимо с водородом, а  $I_1(\text{Xe})$  и  $I_1(\text{Rn})$  уже меньше, чем у водорода, потому *соединения этих двух веществ в положительной С.О. – реальность.*

**Электроотрицательность** для благородных газов можно оценить только методом расчётов, но не экспериментально (правомерна только шкала AR). Из расчетов следует, что He и Ne имеют слишком высокую ЭО, а значит, ожидать соединения этих элементов с другими элементами не стоит. Ar имеет ЭО ниже, чем у O и F, потому тут уже не такая печалька. ЭО следующих благородных газов уступают уже даже азоту, а ксенона и радона – хлору, в связи с чем соединения Rn и Xe должны быть стабильны, если будут образованы самыми ЭО элементами.

**Выводы:** He, Ne и скорее всего Ar представлены только одной С.О. = 0. Для Kr уже появляется С.О. = +2, пусть она и намного менее характерна, чем 0 – все эти соединения разлагаются при комнатной температуре. Ксенон же (хорошо известно) образует соединения в любой четной С.О (от 0 до +8). Химия Rn не столь исследована, но для него хорошо изучена С.О. = +2 и известны С.О. +4 и +6, а С.О. +8 неизвестна из-за наличия  $4f^{14}$ -конфигурации, которая заглубляет  $6s^2$ .

## 26.2. Физические свойства простых веществ

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Т.пл. (°C)	—	-269	-189	-157	-112	-71
Т.кип. (°C)	-268.94	-246	-185	-153	-108	-62
$\Delta_f H_{br}^0$ кДж/моль	0.08	1.71	6.43	9.08	12.62	18.0
d, г/л (н.у.)	0.18	0.90	1.78	3.75	5.90	9.73
растворимость в воде при н.у. (мл/кг H <sub>2</sub> O)	8.6	10.5	33.6	59.4	108.0	230

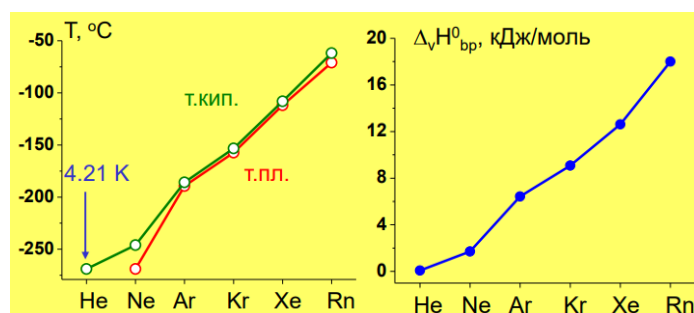


Рис. 26.2. Физические свойства простых веществ элементов 18 группы

Если не брать в расчет особый по многим параметрам гелий, две температуры:  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  у Ar, Kr, Xe и Rn отличаются несильно, а у Ne различие более существенно, но все равно оно не столь велико. То есть, жидкие благородные газы существуют, но лишь в очень маленьком «зазоре». Дело в том, что **благородный газ всегда одноатомный**, т.е. при нагреве твердого вещества идет разрушение только лишь Ван-дер-Ваальсовых связей (твердая фаза имеет структуру меди – ГЦК, в связи с высокой симметрией электронной оболочки), а потому в жидкой фазе эти вещества уже больше почти ничего не держит. Теплоты испарения в связи с отсутствием ковалентных связей очень малы, но они увеличиваются из-за того, что с ростом атомного номера увеличивается прочность Ван-дер-Ваальсовых связей.

**Плотность и растворимость в воде простых веществ невелика.** Растворимость радона в воде самая сильная, и эта растворимость даже используется (т.н. лечебные *радоновые ванны* – радон там в низкой концентрации, потому он не опасен, к тому же он является лишь альфа-эмиттером).

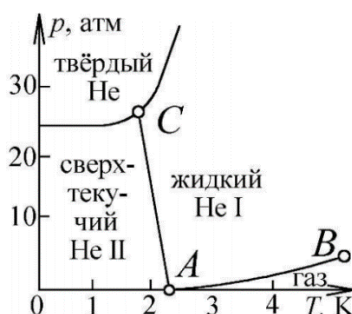


Рис. 26.3. Фазовая диаграмма гелия

**He демонстрирует особое поведение при низких T.** При низких T гелий в зависимости от T и p может существовать в виде твердой, газообразной или одной из двух жидких фаз: **He I** (обычный жидкий гелий) или **He II** (**сверхтекучий жидкий гелий**). *Что интересно, линии или точки, где могут сосуществовать газ и твердое тело, нет.*

Вместо этого существуют две другие тройные точки, где могут сосуществовать твердый/газообразный гелий и две его жидкие формы.

**Сверхтекучая жидкость** – это удивительная жидкость, которая *течет, не испытывая вязкостного трения*, при её течении энергия не диссипирует в виде тепла. Т.е. такая жидкость совсем без трения протекает через узкие щели и капилляры, а апогей этого всего дела в том, что жидкий гелий может сам по себе вытечь из стакана (см. рисунок). Поведение такой жидкости описывается уже не классической, а квантовой физикой. Сверхтекучесть гелия была открыта **С.П. Капицей** в 1938 г., за что получил Нобелевскую премию. *Существуют и другие сверхтекучие жидкости*, но Не проявляет такие свойства при самой высокой T (2.19 K).

### 26.3. История открытия

1. Все началось с того, что в 1892 г. физик Рэлей поставил перед собой задачу переопределить молекулярную массу всех известных простых веществ-газов. Когда он определял массу азота, он получал его двумя методами – из воздуха и разложением нитрида. Оказалось, что измеренная масса сильно различалась в этих двух случаях (на 0.1%, иной ученый бы выкинул это различие, но не Рэлей). Химик **Рамсэй** знал об опытах Кавендиша и понял, что ошибка не случайна. В результате выделили газ, который не с чем не взаимодействовал и назвали его **аргон** (от слова «ленивый»). *Аргону не нашли место в таблице Менделеева, и была создана нулевая группа элементов. Нулевой эта группа была около 70 лет.*
2. В дальнейшем при анализе спектра солнца с помощью того же Рамсэя (1894 г.) открыли еще один благородный газ – **гелий** (от слова «гелиос» - «солнце»), *он тоже оказался абсолютно нереакционноспособным, его также отнесли к нулевой группе.*
3. В дальнейшем Рамсэй кинулся открывать другие элементы нулевой группы: в 1898 году он открыл такие газы, как **криптон** («скрытый»), **неон** («новый») и **ксенон** («чуждый»), их все он открыл, фракционируя воздух и изучая спектральный состав такого воздуха. *Он за всю жизнь фракционировал десятки тысяч литров воздуха.*
4. **Радон** был открыт в 1901 г. Резерфордом и Содди как продукт распада радия, за что и получил свое название.

### 26.4. Получение

**Не во вселенной очень много, но его мало в земной коре.** Он выделяется как результат альфа-распада радиоактивных элементов, в малых объемах выходя в атмосферу. Его получают из природного газа после сжижения остальных компонентов (там он содержится в количестве до 7 об.% как результат альфа-распада).

**Ar** в основном выходит из земной коры в местах вулканизма и в количестве 0.93% содержится в атмосфере. Тем не менее, его получают так же, как и гелий – из природного газа.

**Ne**, **Kr** и **Xe** содержатся в атмосфере, но в следовых количествах, отсюда их и добывают. **Ne** – это остаток после сжижения воздуха, а **Kr** и **Xe** – остаток после селективной адсорбции воздуха углем. **Xe** очень мало из-за того, что он, образуясь в земной коре, проникает в глубокие недра Земли (он тяжелее воздуха) и вступает там в реакции при высоких давлениях и температурах.

**Rn** в природе представлен только как результат радиоактивного распада.

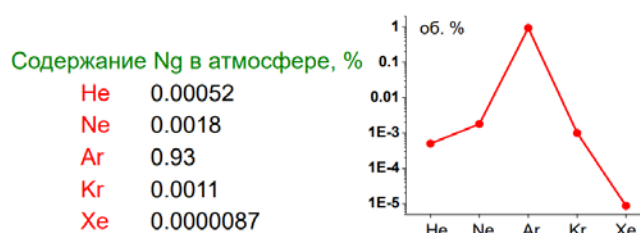


Рис. 26.4. Содержание инертных газов в атмосфере

## 26.5. Применение

**He** – создание инертной атмосферы, в дыхательной смеси для аквалангистов, охладитель, в качестве легкого и негорючего газа в воздушных шарах и дирижаблях.

**Ne** – в разрядных лампах (красный цвет).

**Ar** – создание инертной атмосферы, наполнитель ламп накаливания.

**Kr** – в разрядных лампах (белый цвет).

**Xe** – в разрядных лампах (фиолетовый цвет), автомобильных фарах, ракетном топливе нового поколения,  $XeF_2$  – лабораторный окислитель.



Рис. 26.5. Цвет свечения инертных газов в разрядных лампах

## 26.6. Химические соединения

### 26.6.1. Короткоживущие ионы, содержащие Ng

Они существуют только в газовой фазе при пониженном  $p$  и наблюдаются только спектрометрически. Самый известный — катион  $\text{HeH}^+$  (получен в 1925 году). Этот объект обладает малой устойчивостью из-за малой поляризуемости, хоть и изоэлектронен водороду. Позднее были получены гомоатомные катионы вида  $\text{Ng}_2^{2+}$ , которые еще менее устойчивы. Эти соединения представляют факт того, что оболочки инертных газов могут между собой взаимодействовать.

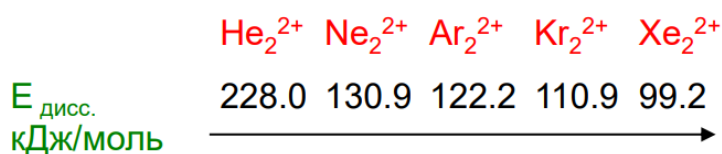


Рис.26.6. Устойчивость катионов вида  $\text{Ng}_2^{2+}$

### 26.6.2 Клатраты Ng

Эти устойчивые при н.у. объекты **не являются истинными химическими соединениями** и построены по принципу «гость-хозяин». Принцип их образования заключается в том, что если в момент кристаллизации какого-либо вещества в сфере «реакции» окажется Ng, то он будет включаться в полости кристаллической структуры. Фактически, эта структура реализуется за счет только лишь Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, а истинных химических связей в ней нет. **Ng образуют целый ряд клатратов с разными веществами:**

Типы клатратов Ng:

с водой	$24\text{Ng}@136\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Ng}@46\text{H}_2\text{O}$
с гидрохиноном	$\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$
с фенолом	$\text{Ng}@4\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ $\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
с пара-хлорфенолом	$\text{Ng}@3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})$
с толуолом	$\text{Ng}@2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

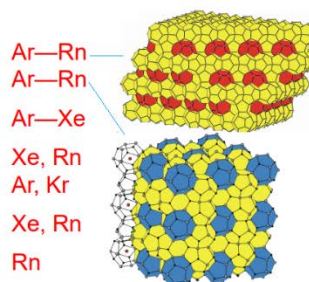


Рис. 26.7. Клатраты инертных газов

Сама запись формул таких соединений указывает на то, что это не вполне обычные объекты: так, запись  $24\text{Ng}@136\text{H}_2\text{O}$  означает, что в таком клатрате на 24 частицы Ng приходится 136 молекул воды (как и в адресе электронной почты, символ «@» переводится, как «at», т.е. показывает, где находится «гость» - молекула Ng).

**Клатраты гелия и неона не существуют**, т.к. они слишком малы для того, чтобы нашлась такая клетка, где их можно удержать. Устойчивость остальных клатратов диктуется «комплементарностью» - тем, насколько форма и размер полости «хозяина» соответствует размерам атома-«гостя». Так, устойчивость водных клатратов вида  $8Ng@46H_2O$  увеличивается в ряду Ar-Kr-Xe-Rn из-за того, что Rn обладает большим радиусом и ему сложнее покинуть «клетку».

Фенол образует 2 серии клатратов:  $Ng@4C_6H_5OH$  и  $Ng@3C_6H_5OH$ . Можно себе представить, что полости в первой серии клатратов больше, чем во второй, а значит первую серию образуют Ng с большим радиусом (Xe, Rn), а вторую – с меньшим (Ar, Kr). *Это иллюстрация того, что размер имеет значение.*

**Получение:** со-кристаллизация Ng и «хозяина» при повышенном давлении

### 26.6.3. Истинные химические соединения

Образованы в основном Xe с наиболее ЭО элементами — F, O, реже (это уже аномальные соединения) – с N, Cl, C. Известны и другие, более экзотические случаи.

Первое соединение ксенона (и благородных газов вообще) было обнаружено в 1962 году **Нилом Барлеттом**. Он обратил внимание на то, что  $O_2$  окисляется фторидом платины по реакции  $O_2 + PtF_6 \rightarrow [O_2][PtF_6]$ , причем энергия перехода  $O_2 \rightarrow O_2^+$  составила примерно 12.1 эВ, что соответствует  $I_1(Xe)$ . Тогда он предположил, что можно сделать **соединение с ксеноном** по реакции:  $Xe + PtF_6 \rightarrow Xe[PtF_6]$ , и он его получил (правда на самом деле он ошибся с формулой – там была смесь, основную часть которой составляет  $[XeF][Pt_2F_{11}]$ , но это не умаляет его достоинств). **Так было установлена, что группа не нулевая, а восьмая.**

#### 26.6.3.1. Фториды ксенона

В 1964 году было установлено, что для фторирования ксенона не обязательно использовать такую реактивную штуку, как  $PtF_6$ : *в присутствии элементного фтора, в зависимости от условий, можно синтезировать фториды ксенона  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$* . Эти соединения оказались *устойчивыми при н.у.* (о чем говорят отрицательные энтальпии формирования). Так,  $XeF_2$  плавится без разложения при температуре 140°C. *Строение всех фторидов ксенона всегда можно описать методом Гиллесли.*

	XeF <sub>2</sub>	XeF <sub>4</sub>	XeF <sub>6</sub>
Т.пл., °С	140	117	49
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	-109	-216	-294
d(Xe-F), пм	200	195	189
молекулярная геометрия	линейная	квадратная	октаэдрическая



Рис. 26.8. Свойства фторидов ксенона

### Получение:

- $\text{Xe}(\text{г.}) + \text{F}_2(\text{г.}) \xrightarrow{\text{УФ}, 20^\circ\text{С}} \text{XeF}_2(\text{т.}), \Delta_f H^0 = -175 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ . Полученное вещество является основным источником связанного ксенона в лабораторной практике.
- $\text{Xe} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{\text{NiF}_2, 100^\circ\text{С}} \text{XeF}_6$ ,  $\text{Xe} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{\text{NiF}_2, 300^\circ\text{С}}$  (всегда при этом образуется некоторая примесь XeF<sub>2</sub>).

Дальше фториды разделяют, образуя растворимые в ВгF<sub>3</sub>(ж.) комплексы реакцией с (As,Sb)F<sub>5</sub>. XeF<sub>2</sub> (на примере с AsF<sub>5</sub>) образует не очень летучий комплекс [Xe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>][AsF<sub>6</sub>], XeF<sub>4</sub> вовсе не вступает в реакцию, а XeF<sub>6</sub> образует весьма летучий комплекс [XeF<sub>5</sub>][AsF<sub>6</sub>].

### Химические свойства:

- Все они гидролизуются:  $2\text{XeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Xe} + 4\text{HF} + \text{O}_2$  (реакция протекает медленно, и это формально не гидролиз, а просто реакция),  $6\text{XeF}_4 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{XeO}_3 + 4\text{Xe} + 24\text{HF} + 3\text{O}_2$  (диспропорционирование, образуется взрывчатый XeO<sub>3</sub>),  $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$ .
- В лабораторной (но никак не промышленной) практике используются как фторирующие агенты и окислители, причем в ряду XeF<sub>6</sub>-XeF<sub>4</sub>-XeF<sub>2</sub> идет уменьшение окислительных свойств. Примеры реакций:  $\text{S} + 3\text{XeF}_2 \xrightarrow{\text{HF}(\text{ж.})} \text{SF}_6 + 3\text{Xe}$ ,  $2\text{Ir} + 5\text{XeF}_2 \xrightarrow{\text{HF}(\text{ж.})} 2\text{IrF}_5 + 5\text{Xe}$  (реакция интересна тем, что XeF<sub>2</sub> окисляет весьма благородный металл до несвойственной ему высокой С.О.),  $5\text{XeF}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Xe} + 2\text{HMnO}_4 + 10\text{HF} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (реакция показывает, что это очень сильные окислители). Фторидом XeF<sub>2</sub> можно осуществлять и фторирование органики:  $\text{RCOOH} + \text{XeF}_2 \rightarrow \text{RF} + \text{Xe} + \text{CO}_2 + \text{HF}$ .

3. При приложении огромного давления (в 200 ГПа) соединение  $XeF_2$  может начать демонстрировать некую ионность – один фтор диссоциирует, и получается комплексный катион  $XeF^+$ :  $XeF_2 \rightarrow XeF^+ + F^-$ .

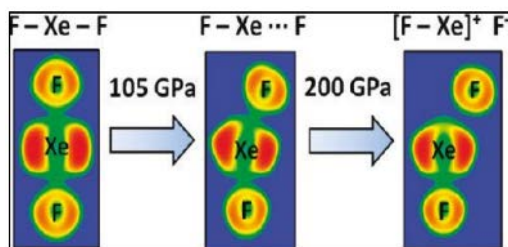


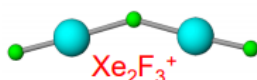
Рис. 26.9. Ионизация  $XeF_2$

### 26.6.3.2. Фторокомплексы ксенона и прочие производные фтора и ксенона

У ксенона есть как катионные, так и анионные комплексы со F в качестве лиганда.

#### Получение:

1. Уже упомянутые реакции с  $(As, Sb)F_5$  с образованием  $[Xe_2F_3]^+$  или  $[XeF_5]^+$  в случае с  $XeF_2$  или  $XeF_6$  соответственно.



Аналогичным образом могут быть получены другие, весьма уникальные соединения. Так, по реакции  $XeF_2 + 2BiF_5 \rightarrow [XeF][Bi_2F_{11}]$  при 77 К получают весьма уникальный комплекс, где  $XeF^+$  связан с  $Bi_2F_{11}^-$  через мостиковый фтор. Еще было получено дикое соединение, где с магнием скоординировано 6 разных фторов: 4 от  $AsF_6$ , 1 от  $XeF_2$  и 1 от  $XeF_4$

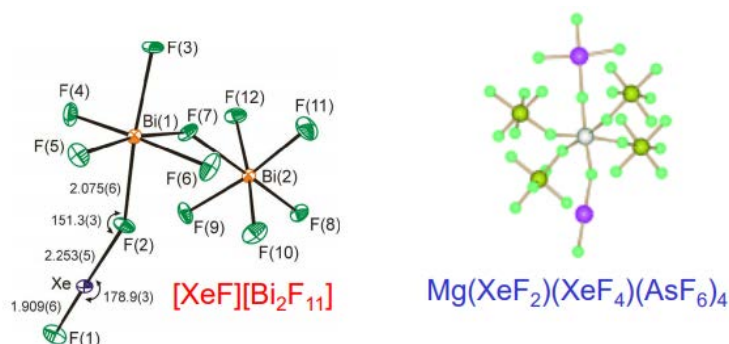


Рис. 26.10. Некоторые комплексы ксенона

2. Реакция с хлорной кислотой:  $XeF_2 + HClO_4 \rightarrow [XeF]ClO_4 + HF$

**Оксофториды** получают путем реакций фторидов ксенона со стехиометрическим количеством воды в жидком HF:  $XeF_6 + H_2O \xrightarrow{HF(ж.)} XeOF_4 + 2HF$ ,  $XeF_4 + H_2O$

$\xrightarrow{HF} XeOF_2 + 2HF$ . Эти соединения неустойчивы и легко догидролизуются. Чтобы этого не произошло, *оксофториды вводят в комплексообразование* (стабилизировав ЩМ или ЩЗМ):  $CsF + XeO_3 \xrightarrow{HF} Cs[XeO_3F]$  – это вещество уже довольно устойчиво к действию воды и кислот.

**Фтороксенаты** – самые устойчивые фторпроизводные ксенона, получают по таким реакциям:  $2CsF + XeF_6 \rightarrow Cs_2[XeF_8]$ ,  $2CsF + XeF_4 \rightarrow Cs_2[XeF_6]$ , температура разложения первого – 450°C, второго – 600°C (также идет стабилизация ЩМ или ЩЗМ).

### 26.6.3.3. Кислородные соединения ксенона

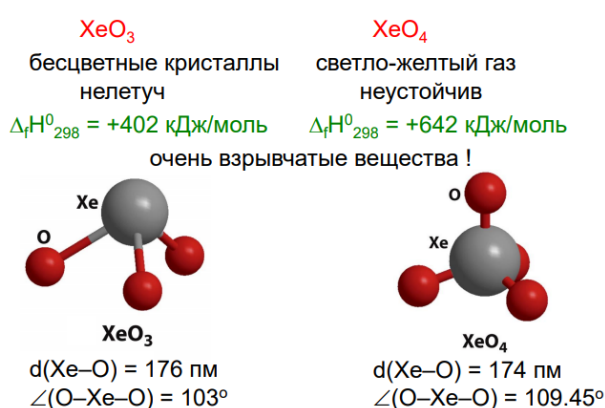


Рис. 26.11. Оксиды ксенона

Кислородные соединения ксенона обладают более сложными свойствами. Два основных соединения являются крайне термодинамически неустойчивыми (энтальпии их формирования очень положительны), а посему **взрывоопасны**:  $XeO_3$  взрывается при высушивании кристаллов, а  $XeO_4$  – всегда (дело в том, что в этих соединениях есть связи  $Xe=O$ , но из-за большого радиуса  $Xe$  и его «благородности»  $\pi$ -компонента такой связи очень хлипко держится, и чуть что происходит взрыв:  $2XeO_3 \rightarrow 2Xe + 3O_2$ ).

#### Получение:

1. **Гидролиз фторидов ( $XeO_3$ ):**  $XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$
2. **Взаимодействие ксенатов с серной кислотой ( $XeO_4$ ):**  $K_4XeO_6 + 4H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow XeO_4 + 4KHSO_4 + 2H_2O$ .

#### Свойства:

1. **Оксидам соответствуют кислоты**, но если  $XeO_3$  соответствует очень неустойчивая кислота, то  $XeO_4$  соответствует **ксеноновая кислота  $H_4XeO_6$** , которая

существует только в растворах и по силе сравнима с фосфорной. При попытке ее концентрирования выделяется  $\text{XeO}_4$ , что опасно.

2.  $\text{XeO}_3$  взаимодействует с разбавленными щелочами с образованием гидроксоксенатов:  $\text{XeO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}[\text{HXeO}_4]$  (гидроксоксенаты – производные кислоты с одним не ушедшим водородом, устойчивы в нейтральной среде и слабощелочной, при сильном подкислении или защелачивании идет диспропорционирование:  $2\text{K}[\text{HXeO}_4] + 2\text{KOH}(\text{конц.}) \rightarrow \text{Xe} + \text{O}_2 + \text{K}_4\text{XeO}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (образуется пероксоксенат – производное 8-валентного ксенона). Производные ксеноновой кислоты обычно плохорастворимы, исключения – производные K, Rb, Cs, Sr, Ba.
3. **Что кислоты, что оксиды** – сильнейшие окислители. Для водных растворов С.О. +2 и +4 неизвестны. В кислых условиях все 3 оставшиеся формы могут сосуществовать между собой, а вот в щелочных ксенон в С.О. +6 всегда диспропорционирует, о чем мы уже упоминали. Т.о., чем кислее условия, тем характернее для него С.О. +6 (пока при определенном рН не начнет выпадать  $\text{XeO}_3$ ).

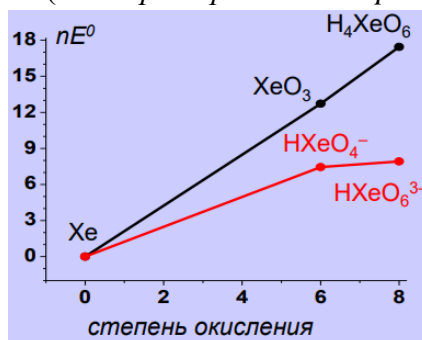


Рис. 26.12. Диаграмма Фроста для ксенона в кислых (черная) и щелочных (красная) условиях

*Прочие соединения:*

**Соли  $\text{Xe}^{2+}$**  существуют, но не в водном растворе (где сразу же диспропорционируют). Они получаются действием  $[\text{XeF}]\text{ClO}_4$  на безводную  $\text{HClO}_4$ :  $[\text{XeF}]\text{ClO}_4 + \text{HClO}_4(\text{к.}) \rightarrow \text{Xe}(\text{ClO}_4)_2 + \text{HF}$  или другим, более простым путем:  $\text{XeF}_2 + \text{HSO}_3\text{F} \rightarrow \text{Xe}(\text{SO}_3\text{F})_2$ .

**Соединение со связью Xe-Cl:**  $\text{XeF}_2 + \text{NaCl} + 2\text{SbF}_5 \rightarrow [\text{XeCl}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}] + \text{NaF}$  (весь фтор забирает Sb с сумасшедшим сродством к F).

**Соединение со связью Xe-N:**  $\text{XeF}_2 + \text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2 \rightarrow \text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2 + \text{HF}$ .

Более суровые **комплексные соединения**, которые образуются по реакциям с участием HF:  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} + 3\text{XeF}_2 \xrightarrow{\text{HF}(\text{ж.})} [\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}](\text{BF}_4) + 2[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]\text{F}$  и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2 + \text{XeF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow$

$[C_6F_5XeF_2](BF_4) \cdot 2HF$ . В последнем соединении реализуется удивительное строение: сложная частица с Xe через 2 молекулы HF связана с  $BF_4$ :

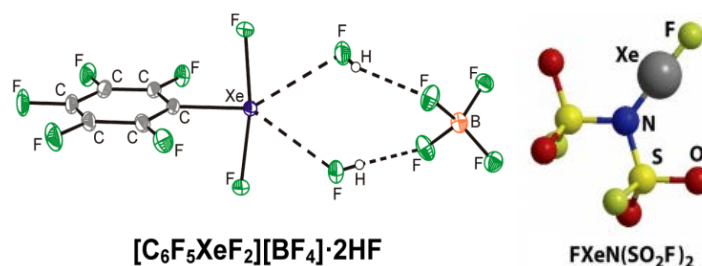


Рис. 26.13. Прочие соединения ксенона

**Соединения с d-металлами**, например, квадратная частица  $[AuXe_4][Sb_2F_{11}]_2$  с  $d(Au-Xe) = 274$  пм (золото – уникальный металл в плане своей ЭО).

**Комплексы  $Xe_2^+$**  (это весьма неустойчивая частица ввиду своей парамагнитности (при этом  $d(Xe-Xe) = 309$  пм), но ее можно стабилизировать комплексными анионами): так,  $Xe_2[Sb_4F_{21}]$  устойчив при  $-60^\circ C$ .

**Гидриды Xe.** Так называют любые соединения, где есть связь Xe-H, например,  $(HXe - O - XeH)$ . Это соединение интересно тем, что есть его аналог линейного строения для Kr и даже для Ar (*это единственное известное соединение Ar*).

**Дифторид криптона** (и его производные) – единственные представители небогатой химии криптона. Но и энтальпия его образования (+60 кДж/моль) положительна, что говорит о неустойчивости. Чтобы его **получить**, надо изрядно помучиться:  $Kr + F_2 \xrightarrow{УФ, 77\text{ К}} KrF_2$ . Как и дифторид ксенона,  $KrF_2$  *всегда молекулярен*, и даже в кристаллической решетке он образован молекулами. Это намного более сильные фторокислитель, чем  $XeF_2$ :  $7KrF_2 + Au \rightarrow 2[KrF][AuF_6] + 5Kr$  (С.О. +5 для Au с трудом достижима),  $KrF_2 + MnF_2 \xrightarrow{HF(ж.)} MnF_4 + Kr$ . Способ *стабилизации соединений* все тот же – комплексообразование с участием  $SbF_5$ :  $KrF_2 + SbF_5 \xrightarrow{HF(ж.)} [KrF][Sb_2F_{11}] + [Kr_2F_3][SbF_6]$  – эти соединения пусть и неустойчивы по отношению к воде, но их можно сохранять в атмосфере аргона долгое время. Окислить криптон дальше пока не удалось, но работа ведется.

**Химия радона пока неизучена**, т.к. это альфа-эмиттер, который разлагает свои соединения (*радиолиз*). Получен пока только  $RnF_2$ :  $3Rn + 2ClF_3 \rightarrow 3RnF_2 + 2Cl_2$  – это вещество бесцветное и нелетучее, быстро разлагается за счет радиолиза, но не будь его, устойчивость была бы еще выше, чем у  $XeF_2$ .

## Лекция 27. Обобщение по химии s- и p-элементов

В большей степени мы будем рассматривать все же p-блок. Он содержит 2 разряда элементов – неметаллы и p-металлы, их разделяет *металлоидная диагональ* из элементов, обозначенных на табличке:

Рис. 27.1. Схематичное изображение ПСЭ

В эту диагональ захватывают иногда разные элементы – могут включать и не включать Po, At: *описать их свойства сложно*. Дело тут не в радиоактивности, а в близости внешнего и предвнешнего уровней, которая накладывает промежуточность свойств.

### 27.1. Характеристика элементов-неметаллов

1. **Малое количество** – 25 штук (из них 3 радиоактивны).
2. Число валентных электронов:  $n = N - 10$  ( $N$  – номер группы).
3. **ЭО увеличивается слева-направо и снизу-вверх**.
4. **Основные положительные С.О.**  $n$  и  $n-2$  (в образовании связи могут участвовать все электроны и все p-электроны). Внизу таблицы основная С.О.  $n-2$ , а сверху же  $n$  – дело в заглиблении  $6s^2$ -конфигурации.
5. **Основная отрицательная С.О.:**  $-(8 - n)$  (но, например, бор еще никому не удавалось так глубоко восстановить).
6. Молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми координационными числами (исключение – бор с К.Ч. = 5 или 6).
7. **Плохо проводят электрический ток**, а если и проводят – то только как полупроводник (активационный характер), исключение – графит.
8. Имеют **малую эластичность и большую хрупкость**.
9. Имеют **высокие значения ЭО и потенциалов ионизации** (искл. – Si, Ge).
10. **Легко восстанавливаются**, реагируя с металлами (более ЭО неметаллы переходят в анионную форму, а менее ЭО – образуют ковалентные несолеобразные соединения).

11. Не выделяют водород из кислот.
12. Образуют **ковалентные оксиды** с кислотными (*обычно*) свойствами.
13. Образуют **молекулярные фториды**.
14. Образуют **молекулярные водородные соединения** с восстановительными свойствами (кроме HF и H<sub>2</sub>O – они не обладают выраженными восстановительными свойствами).

## 27.2. Характер изменения различных свойств элементов в ПСЭ

Когда мы говорим о свойствах, нам нужно учитывать **специфику элементов 2 периода**. В старых учебниках считалось, что «элементы второго периода принадлежат своим группам, но являются особыми», их отделяли от своей группы, называя **типическими**, и их химию рассматривали отдельно.

1. У элементов 2 периода остов состоит только из 1s-оболочки (экранирования ядра практически не происходит, и взаимодействие валентных электронов с ядром наибольшее). Как следствие, валентные 2s- и 2p-оболочки находятся в одной и той же области пространства, и **происходит их смешение**. Мы уже упоминали, что **истинная гибридизация присуща только элементам 2 периода**.

Это выражается в **величине валентных углов**. У элементов 2 периода в образовании связи почти равноправно участвуют s- и p-АО, в результате чего, например, валентный угол в водородных соединениях элементов 2 периода становится близок к тетраэдрическому, а у элементов следующих периодов влияние s-орбитали существенно меньше, валентный угол уменьшается, становясь все ближе к 90° – углу, который соответствует отсутствию влияния s-орбиталей (при имеющихся p-орбиталях):

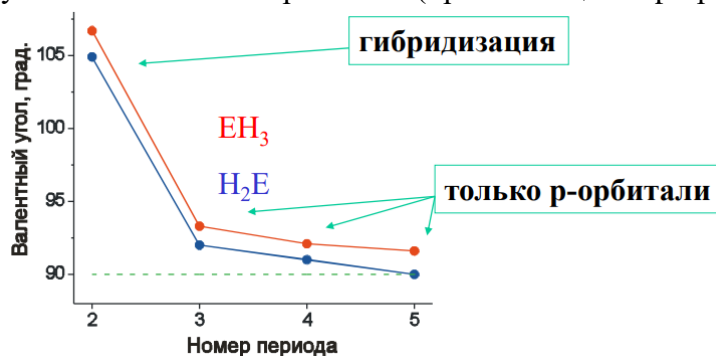


Рис. 27.2. Зависимость валентного угла в водородных соединениях элементов 15 и 16 групп от номера периода

2. Орбитальные энергии 2s- и 2p-электронов, а также атомный радиус при движении по периоду уменьшаются, но при этом с уменьшением атомного радиуса увеличивается энергия между орбитальной энергией 2s- и 2p-АО. Т.о., с **уменьшением радиуса**

увеличивается ЭО. У элементов 2 периода малый радиус сочетается с высокой ЭО, что накладывает особенности в свойства этих элементов.

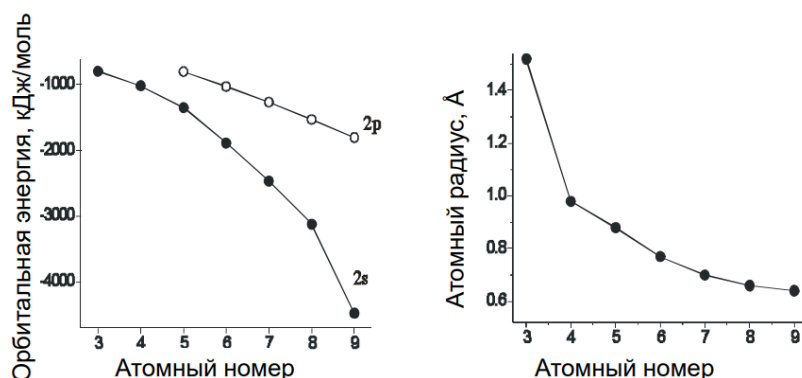


Рис. 27.3. Зависимость энергии орбиталей и атомного радиуса от атомного номера

3. У элементов 2 периода из-за малого радиуса наблюдается высокая «концентрация электронов» от неподеленной электронной пары, достаточная для образования **водородных связей** (путем взаимодействия с частичным положительным зарядом водорода, связанного с ЭО элементом). Из-за этого у этих веществ наблюдаются **аномальные  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$ , выбивающиеся из общего ряда по каждой группе**, которые объясняются как раз образованием водородных связей. Углерод этим похвастаться не может, т.к. у него нет неподеленных пар – Н-связь образовывать нечем.

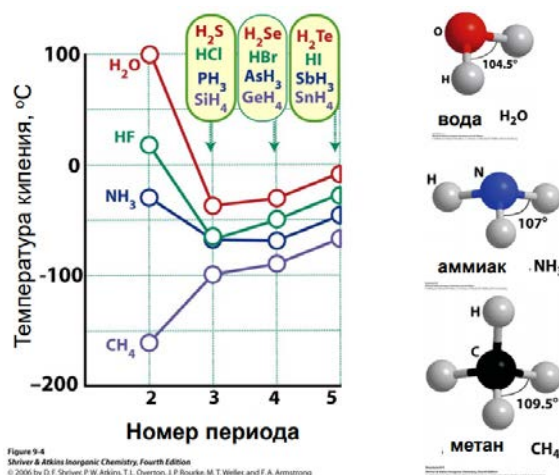


Рис. 27.4. Зависимость температуры кипения водородных соединений элементов 14-17 групп от номера периода

4. **График изменения сродства к электрону во 2 периоде изображен ниже.** Для неона оно отрицательно из-за того, что у него электронная конфигурация завершена, и присоединять новые электроны – ужас как невыгодно. Для Be и N оно почти равно нулю:

Дело в том, что у Be есть заполненный s-подуровень, а на p-подуровень присоединять электроны невыгодно, а у атома N есть 3 неспаренных электрона, и спаривать их энергетически невыгодно.

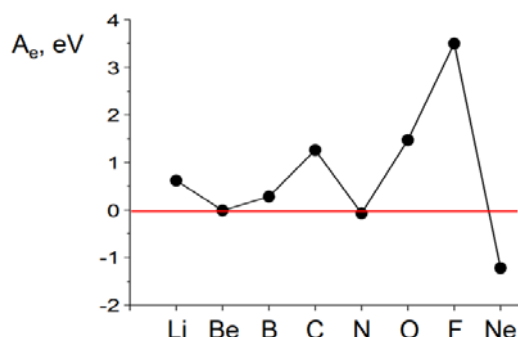


Рис. 27.5. Зависимость сродства к электрону у элементов 2 периода от атомного номера

5. Для образования прочной  $\pi$ -связи необходимы сильное сближение атомов и большая ЭО атомов. Все это есть у элементов 2 периода – у них малый радиус (причем остов очень компактен и не мешает этому взаимодействию) сочетается с большей ЭО – поэтому для них **характерны кратные связи с крепкой  $\pi$ -компонентой**. Для элементов 3 периода это уже менее характерно: препятствием служит межэлектронное отталкивание, вызванное остовом [Ne] и большой радиус этих элементов.

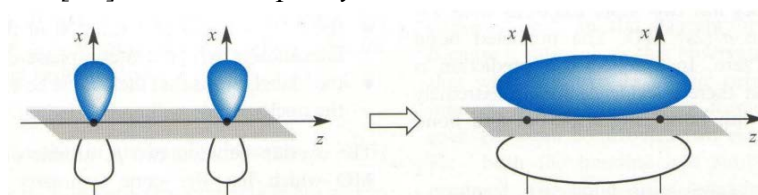


Рис. 27.6. Схема образования  $\pi$ -связи

На графике отображена протяженность различных орбиталей – чем выше пик, тем выше вероятность нахождения электронов на данном расстоянии от ядра:

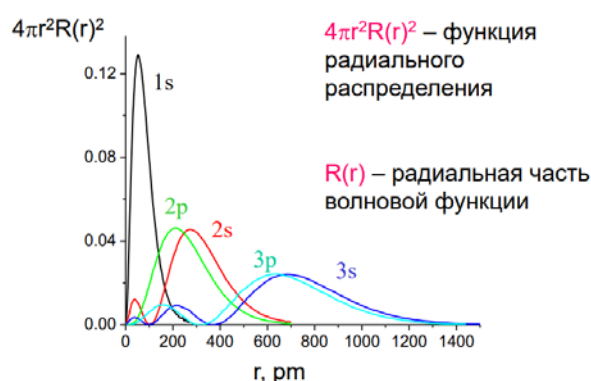


Рис. 27.7. Протяженность различных орбиталей

1. *1s-орбиталь очень компактна и находится близко к ядру.* В связи с этим 2s- и 2p-орбитали чувствуют наибольшую свободу – слишком мала «прокладка» между ними и ядром (именно поэтому 2p- и 2s-орбитали вступают в истинную гибридизацию).
2. *Следующие орбитали имеют сложное расположение в пространстве,* у них имеются локальные пики распределения.
3. С увеличением номера периода наблюдается *увеличение экранирования ядра электронами предвнешних уровней* и, как следствие, большая сложность радиального распределения внешних, при этом их радиус постепенно растет с номером периода.

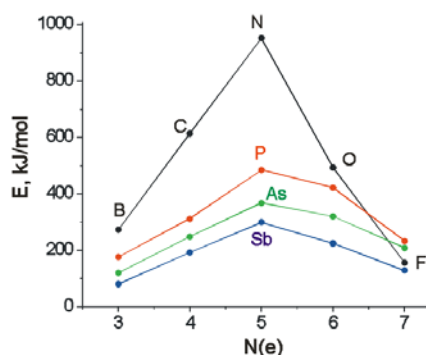


Рис. 27.8. График энергии связи в двухатомной молекуле  $X_2$

Из следующего графика, графика 27.8, мы видим, что:

1. **Наиболее «острый» и высоко лежащий график наблюдаем для 2 периода.** Дело в том, что во 2 периоде выше вклад  $\pi$ -связи и ЭО в прочность связи. При этом 2-й период отличается от 3-го намного больше, чем любые два других соседних периода по всё тем же причинам.
2. **Самая прочная связь в любом периоде всегда у элемента 15 группы,** т.к. он образует тройную связь (но при движении вниз по группе ее прочность падает из-за ослабления влияния  $\pi$ -компоненты), поменьше прочность связи в 14 и 16 группе (кратность связи равна 2), еще меньше – в 13 и 17 (кратность связи равна 1).
3. **Почти всегда графики лежат строго один над другим,** исключение – фтор, энергия связи которого меньше, чем у  $Cl_2$  и  $Br_2$ . Дело во взаимном расталкивании электронов в маленьком насыщенном аж 7 (!) электронами на внешнем уровне фторе.

Посчитав разность между энергией кратной связи и энергией однократной, умноженной на кратность кратной, мы можем показать, к чему будет склонно то или иное простое вещество – к образованию кратной связи или **катенации** (образованию сложных структур с набором однократных связей). Так,  $E(N \equiv N) - 3E(N - N) = 476$  кДж,  $E(O = O) - 2E(O - O) = 209$  кДж, т.е. энергия кратной связи намного выше, чем

одинарной – такие молекулы будут склонны к образованию кратной связи. Напротив,  $2E(P_2) - E(P_4) = -259$  кДж, потому уже фосфор будет склонен к катенации. **Все это объясняется уменьшением влияния  $\pi$ -компоненты при переходе от 2 к 3 периоду.**

**При движении по периоду атомный радиус падает** ввиду увеличения притяжения электронов к ядру (из-за увеличения их количества), правда в области d-металлов наблюдаются некоторые отклонения от этого правила (эти области закрашены желтым):

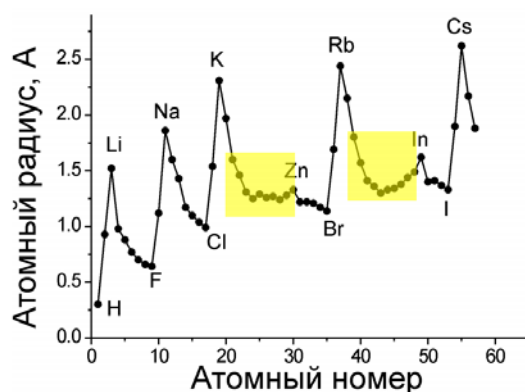


Рис. 27.9. Зависимость атомного радиуса от атомного номера

**При движении по периоду первый потенциал ионизации в целом растет**, но при переходе от 15 к 16 группе во 2 периоде наблюдается некий спад из-за спаривания электронов на  $p$ -подуровне. В следующих периодах спад уже менее очевидный, а в старших периодах спада и вовсе нет – есть просто небольшой перегиб (дело в том, что чем больше радиус, тем меньше межэлектронное отталкивание, заставляющее спаренные электроны разделяться).

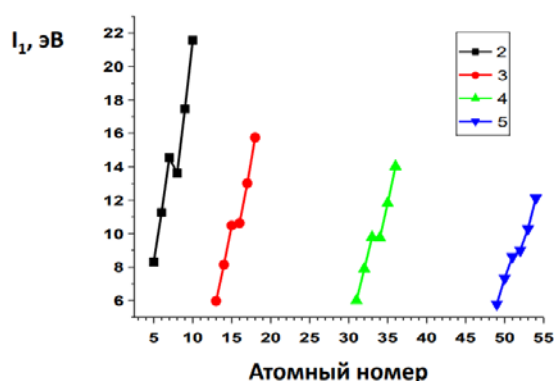


Рис. 27.10. Зависимость  $I_1$  от атомного номера

**Электроотрицательность** при движении по периоду всегда гладко возрастает (если не брать в расчет d-металлы), а вот при движении по группе гладкой зависимости нет, хотя в целом наблюдается спад – приходится учитывать наличие  $3d^{10}$ - и  $4f^{14}$ -электронов. Обычно ЭО немного увеличивается при переходе от 3 к 4 периоду, но с увеличением номера группы этот рост уменьшается, а у галогенов и инертных газов его нет вовсе: дело в заселенности p-орбиталей, аналогичная ситуация наблюдается и при переходе от 5 к 6 периоду из-за  $4f^{14}$ -конфигурации, но тут рост прекращается уже в 15 периоде – есть лишь небольшой перегиб.

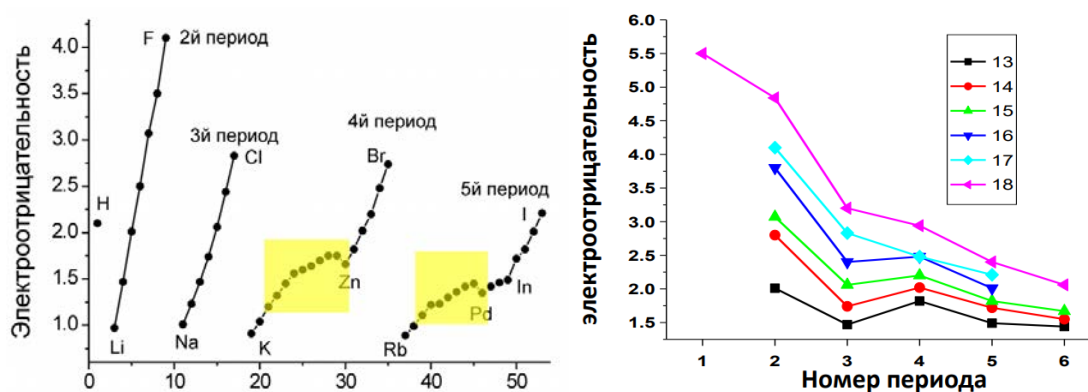


Рис. 27.11. Изменение ЭО при движении по ПСЭ

**Сродство к электрону** изменяется логичным образом: отрицательно оно для инертных газов и элементов 2 группы, небольшой перегиб есть в 15 группе (но при этом уже у фосфора он очень незначителен), но в целом наблюдается закономерный рост:

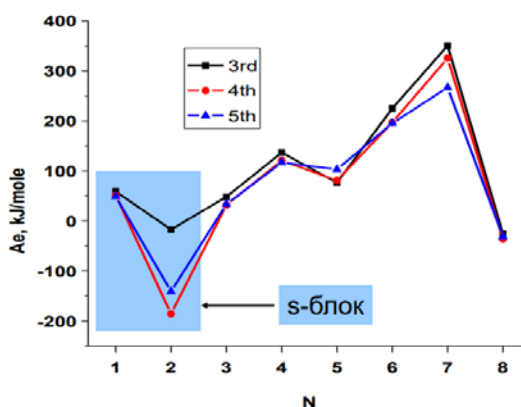


Рис. 27.12. Изменение сродства к электрону при движении по ПСЭ

Ниже изображен **график изменения энергии связи Э-Э при движении вниз по группе** для нескольких групп. На графике видно, что при движении от 5 к 3 периоду энергия связи растет из-за увеличения ЭО и уменьшения радиуса атома, а вот при переходе от 3

ко 2 периоду наблюдается некое расхождение: у углерода и бора из-за электронной конфигурации с малым числом электронов на внешнем уровне и малой ЭО наблюдается склонность к катенации (*отсюда берется вся органическая химия; у кремния энергия связи намного меньше, потому кремниевая жизнь невозможна*), а, например, у азота, кислорода и фтора – к образованию кратных связей. Из графика также видно, что в 3 периоде катенация наиболее выгодна для всех старших групп (начиная с 15).

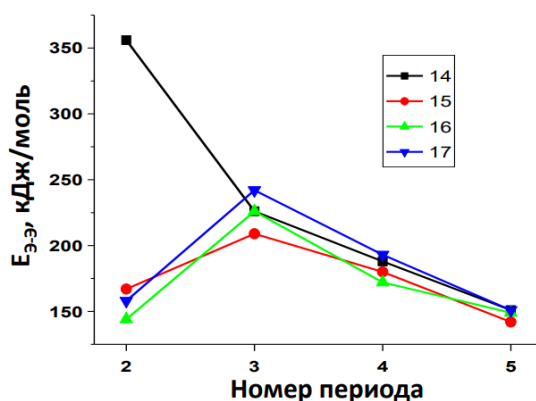


Рис. 27.13. График изменения энергии связи Э-Э при движении вниз по группе

Ниже изображен график, где изображены стабильные С.О. разных элементов, так вот даже здесь **видна некая периодичность**. Наибольшее разнообразие С.О. наблюдается в середине периода. Кроме того, выполняется **правило четности**: если элемент находится в четной группе, для него характерны четные С.О., а если в нечетной – нечетные.

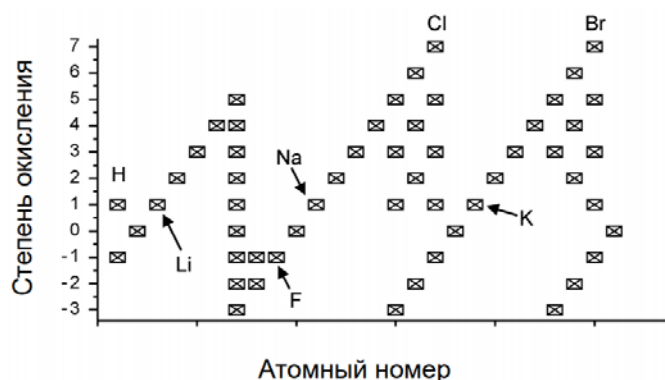


Рис. 27.14. С.О., проявляемые различными элементами

## 27.3. Характер изменения некоторых свойств соединений при движении по ПСЭ

**Свойства гидридов.** С увеличением ЭО центрального атома увеличивается способность взаимодействовать с водой, забирая от нее протон и образуя тем самым кислоту: *кислотные свойства растут.*

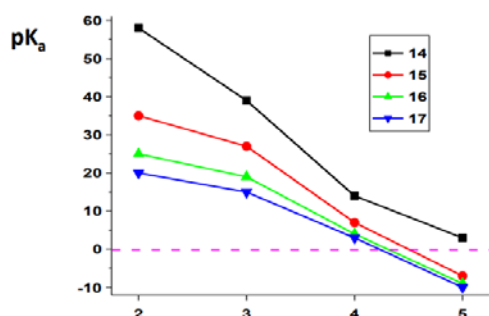
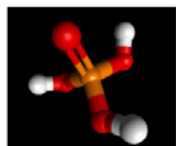
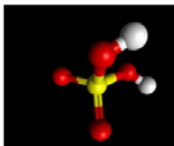


Рис. 27.15. Зависимость  $pK_a$  гидридов элементов 15-17 групп от номера периода

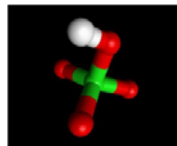
**Свойства кислородных кислот в высшей степени окисления:** они имеют одинаковое строение – состоят из аниона ЭО<sub>4</sub>, которые из-за разницы в С.О. центрального атома уравновешены разным количеством атомов водорода.



$H_3PO_4$



$H_2SO_4$



$HClO_4$

1. **С точки зрения кислотных свойств.** В ряду происходит увеличение числа связей Э=О, вследствие этого ослабляется связь О-Н (мы рассматриваем диссоциацию по 1 ступени) и, как следствие, **сила кислот увеличивается** (примерно на 4 единицы  $pK_a$  за 1 шаг).
2. **С точки зрения Red/Ox-свойств.** В этом ряду при одинаковом строении повышается С.О. центрального атома аниона и, как следствие, происходит усиление окислительной способности (ремарка – мы говорим о концентрированных кислотах).



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ