

МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКО-РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Технологии металлов»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические рекомендации
к управляемой самостоятельной работе
для студентов специальности
1-36 07 02 «Производство изделий на основе
трехмерных технологий» дневной формы обучения*



Могилев 2022

УДК 54
ББК 24
О28

Рекомендовано к изданию
учебно-методическим отделом
Белорусско-Российского университета

Одобрено кафедрой «Технологии металлов» «30» января 2022 г.,
протокол № 6

Составитель канд. биол. наук, доц. И. А. Лисовая

Рецензент канд. техн. наук, доц. О. В. Благодарная

В методических рекомендациях рассматриваются темы, выносимые на управляемую самостоятельную работу согласно программе по дисциплине «Общая и неорганическая химия». Приведены основные теоретические положения, примеры решения типовых задач, а также варианты заданий для индивидуальной защиты, предусмотренные фондом оценочных средств.

Учебно-методическое издание

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ответственный за выпуск	Д. И. Якубович
Корректор	И. В. Голубцова
Компьютерная верстка	М. М. Дударева

Подписано в печать . Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать трафаретная. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 36 экз. Заказ №

Издатель и полиграфическое исполнение:
Межгосударственное образовательное учреждение высшего образования
«Белорусско-Российский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/156 от 07.03.2019.

Пр-т Мира, 43, 212022, г. Могилев.

© Белорусско-Российский
университет, 2022

Содержание

Введение.....	4
1 Строение атома.....	5
1.1 Строение электронной оболочки атома.....	5
1.2 Электронная конфигурация атома.....	6
1.3 Электронные семейства элементов.....	7
1.4 Атомная валентная зона. Возможные валентные состояния.....	7
1.5 Проскок электронов.....	8
1.6 Индивидуальные задания для защиты.....	9
2 Химическая связь.....	10
2.1 Основные характеристики химической связи	11
2.2 Типы химических связей	13
2.3 Химическая связь в твердых телах. Кристаллические решетки....	18
2.4 Индивидуальные задания для защиты	18
3 Свойства растворов неэлектролитов.....	19
3.1 Понижение давления пара. Первый закон Рауля.....	19
3.2 Повышение температуры кипения, понижение температуры за- мерзания растворов. Второй закон Рауля	21
3.3 Примеры решения задач.....	23
3.4 Индивидуальные задания для защиты	26
4 Способы получения металлов и их физико-химические свойства...	26
4.1 Понятие «металлы».....	26
4.2 Классификация металлов.....	27
4.3 Нахождение металлов в природе.....	28
4.4 Физические свойства металлов.....	28
4.5 Химические свойства металлов.....	29
4.6 Получение металлов.....	29
4.7 Индивидуальные задания для защиты	33
5 Платиновые металлы. <i>f</i> -элементы	35
5.1 Платиновые металлы.....	35
5.2 <i>f</i> -элементы.....	38
5.3 Индивидуальные задания для защиты	39
6 Благородные газы.....	40
6.1 Индивидуальные задания для защиты	44
Список литературы.....	45

Введение

Управляемая самостоятельная работа студентов (УСРС) – это совместная деятельность преподавателя и студента, направленная на самостоятельное овладение студентом частью содержания изучаемой дисциплины при помощи специально разработанного научно-методического обеспечения и предполагающая организацию дополнительных консультаций и специальных видов контроля со стороны преподавателя, помимо предусмотренных учебным планом форм промежуточного и итогового контроля компетенций студентов по изучаемой дисциплине.

УСРС, как важная часть образовательного процесса, способствует мотивации студентов, должна сопровождаться доступным и качественным научно-методическим и материально-техническим обеспечением, эффективной системой контроля и содействовать усилению практической направленности обучения.

Данные методические рекомендации являются частью научно-методического обеспечения УСРС по учебной дисциплине «Общая и неорганическая химия» и включают разделы:

- строение атома, химическая связь;
- свойства растворов неэлектролитов;
- способы получения металлов и их физико-химические свойства;
- платиновые металлы;
- благородные газы.

Помимо теоретического материала и перечня основной литературы, необходимых для выполнения УСРС, в рекомендациях содержатся примеры решения задач, вопросы для самопроверки и самоконтроля, задания из фонда оценочных средств – контрольные работы и тесты.

1 Строение атома

Атом состоит из *атомного ядра* и *электронной оболочки*.

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Число протонов равно заряду ядра Z и порядковому номеру элемента в периодической системе элементов.

Сумма числа нейтронов N и числа протонов Z называется *массовым числом* и обозначается буквой A :

$$A = Z + N.$$

Масса протона примерно равна массе нейтрона и в 1840 раз больше массы электрона, поэтому масса атома примерно равна массе ядра.

Электронная оболочка атома состоит из движущихся вокруг ядра электронов. Число электронов в электронной оболочке атома равно числу протонов в ядре атома.

Изотопы – разновидности атомов определенного химического элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа. Обладают ядрами с одинаковым числом протонов и различным числом нейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодической системе химических элементов.

1.1 Строение электронной оболочки атома

Электронная оболочка атома слоистая. Электронный слой – *энергетический уровень*. Состояние электронов на энергетическом уровне характеризуется *главным квантовым числом* n . Энергетические уровни обозначают числами и буквами:

числовое значение n : 1 2 3 4 5 6 7;

буквенное обозначение : K L M N O P Q .

По положению химического элемента в периодической системе можно определить, каково количество энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Например, элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит, в его атоме электроны размещены на пяти энергетических уровнях ($n = 1, 2, 3, 4, 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

Энергетические уровни состоят из *атомных орбиталей*.

Атомные орбитали бывают четырех типов – s , p , d и f .

Однотипные орбитали одного уровня группируются в *электронные (энергетические) подуровни*. Энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали характеризует *орбитальное квантовое число* l .

Значение l зависит от главного квантового числа: l принимает значения от 0 до $(n - 1)$, т. е. 0, 1, 2, 3, ... , $(n - 1)$.

В пределах данного энергетического уровня совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением l , называется *энергетическим подуровнем*. Подуровни обозначают буквами:

орбитальное квантовое число l :	0	1	2	3;
обозначение энергетического подуровня :	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i> .

Каждый подуровень составлен из орбиталей, количество которых определяется *магнитным квантовым числом* m_l . *Магнитное квантовое число* m_l определяет возможные ориентации орбитали в пространстве; оно связано с орбитальным квантовым числом и может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Число значений m_l указывает на число атомных орбиталей в подуровне и число возможных направлений, по которым они могут ориентироваться в пространстве.

Кроме движения вокруг ядра, электрон вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин». *Спиновое квантовое число* m_s характеризует два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке или против). Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Так как спин – величина векторная, то его условно обозначают стрелкой, направленной вверх (\uparrow) или вниз (\downarrow). Электроны с одинаковым направлением спина называются параллельными, с противоположным значением – антипараллельными. Два электрона с одинаковыми значениями n , l , m_l , но с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$ называются спаренными, а с параллельными – неспаренными.

Четыре квантовых числа n , l , m_l , m_s полностью характеризуют состояние электрона в атоме.

1.2 Электронная конфигурация атома

Порядок заполнения электронами орбиталей атома определяется тремя принципами.

Принцип наименьшей энергии – электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии орбиталей. Очередность орбиталей по энергии определяется *правилом Клечковского*: увеличение энергии и, соответственно, заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы $(n + l)$, а при равной сумме $(n + l)$ – в порядке возрастания n .

Принцип Паули – на одной орбитали не может быть больше двух электронов.

Правило Хунда – в пределах подуровня электроны сначала заполняют свободные орбитали (по одному) и лишь потом образуют электронные пары.

Распределение подуровней по энергиям выражается рядом (в порядке увеличения энергии):

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \dots$$

После подуровня $3p$ в вышеуказанной последовательности происходит заполнение не подуровня $3d$, а подуровня $4s$. Действительно, для подуровня $3d$ $n + l = 3 + 2 = 5$, а для $4s$ $n + l = 4 + 0 = 4$, что отвечает первому правилу Клечковского. Для подуровней $6s$, $5d$, $4f$ сумма $n + l$ равна соответственно $6 + 0 = 6$, $5 + 2 = 7$, $4 + 3 = 7$. Для этой последовательности соблюдаются оба правила Клечковского.

Наглядно правила заполнения электронных орбиталей в атомах демонстрирует *орбитальная или энергетическая диаграмма*. В этом случае орбиталь изображается в виде квадрата, а электроны – в виде стрелок.

На рисунке 1.1 изображены энергетические диаграммы атомов серы S и ванадия V.

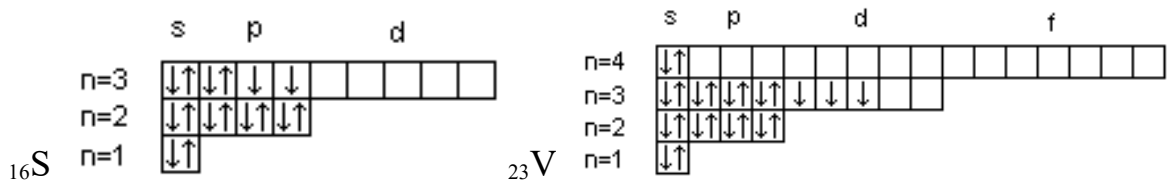


Рисунок 1.1 – Энергетические диаграммы атомов серы и ванадия

Суммарный спин p -электронов третьего энергетического уровня атома серы $\sum m_s = 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 = 1$; d -электронов атома ванадия $\sum m_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$.

1.3 Электронные семейства элементов

В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на четыре электронных семейства: s -, p -, d -, f -семейства (или s -, p -, d -, f -элементы).

У s -элементов в последнюю очередь заполняется s -подуровень внешнего уровня. У p -элементов последним заполняется p -подуровень внешнего уровня. У d -элементов в последнюю очередь заполняется d -подуровень предпоследнего уровня и валентными являются s -электроны внешнего и d -электроны предпоследнего энергетического уровней. У f -элементов последним заполняется f -подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

1.4 Атомная валентная зона. Возможные валентные состояния

Атомная валентная зона (АВЗ) – часть электронной оболочки, на которой расположены валентные электроны.

Валентные электроны – электроны атома, которые могут принимать участие в образовании химических связей. У любого атома это все внешние электроны и те предвнешние электроны, энергия которых больше, чем у внешних.

В таблице 1.1 представлены атомные валентные зоны химических элементов различных электронных семейств.

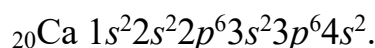
Таблица 1.1 – Атомная валентная зона

Электронное семейство	Атомная валентная зона
s	ns
p	$ns np$
d	$(n-1)d ns$
f	$(n-2)f ns$

Примечание – n – номер внешнего энергетического уровня

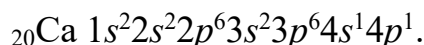
Если на внешнем энергетическом уровне атома есть незаполненные электронами подуровни, то возможно *расширение атомной валентной зоны*.

Например, электронная конфигурация кальция имеет вид:



Следовательно, в основном состоянии валентность кальция равна нулю. Поглощая энергию извне, электроны переходят на орбитали с более высоким запасом энергии, которые в нормальном состоянии не заняты. Такое состояние атома называется возбужденным.

В результате расширения валентной зоны атома кальция s -электроны внешнего энергетического уровня распариваются, один из них переходит на p -подуровень и электронная конфигурация принимает вид:



Валентность кальция в возбужденном состоянии равна двум.

Валентное состояние атома можно изобразить графически с помощью энергетической диаграммы.

1.5 Проскок электронов

Проскок электрона – отступления от общей для большинства элементов последовательности заполнения электронных оболочек, связанные с тем, что эти «нарушения правил» обеспечивают атомам некоторых элементов меньшую энергию по сравнению с заполнением электронных оболочек «по правилам».

Объясняется это тем, что энергетически более выгодно, когда в атоме имеется наполовину или полностью заполненный подуровень (p^3 ; p^6 ; d^5 ; d^{10} ; f^7 ; f^{14}). Поэтому в атомах элементов, у которых строение электронной оболочки близко к вышеуказанному, может наблюдаться преждевременное заполнение d -подуровня за счёт проскока (или провала) электрона с внешнего s -подуровня на нижележащий (предвнешний) d -подуровень.

Для ряда элементов закономерные проскоки приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Проскоки электронов

Элемент	Атомная валентная зона	
	теоретическая	практическая
Cu	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
Ag	$4d^9 5s^2$	$4d^{10} 5s^1$
Au	$5d^9 6s^2$	$5d^{10} 6s^1$
Cr	$3d^4 4s^2$	$3d^5 4s^1$
Mo	$4d^4 5s^2$	$4d^5 5s^1$

Согласно приведенным электронным конфигурациям медь одновалентна, потому что в атоме только один неспаренный электрон.

На практике оказывается, что Cu проявляет валентность, равную двум. Следовательно, возможен, вопреки правилу, переход одного проскочившего электрона с предпоследнего $3d$ -подуровня на внешний $4p$ -подуровень. На рисунке 1.2 показано расширение атомной валентной зоны атома меди.

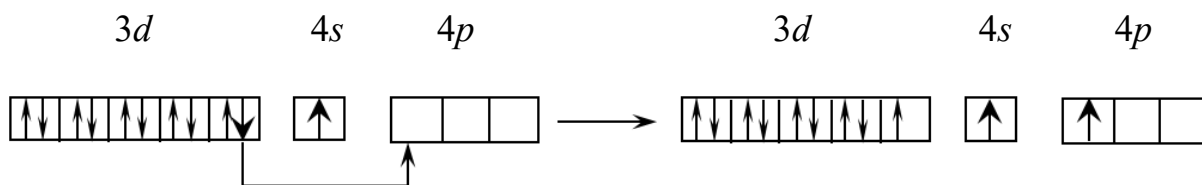


Рисунок 1.2 – Расширение атомной валентной зоны атома меди

В этом случае максимальная валентность меди будет равна трем. На практике медь проявляет валентность IV , равную единице и двум.

Для *золота* характерна валентность, равная единице, двум, трём. Расширение валентной зоны происходит таким же образом, как у меди. На практике золото обычно имеет валентность, равную трем, поскольку оно стоит в шестом периоде и электроны ядром удерживаются слабее.

Серебро же, хотя и имеет сходную структуру АВЗ, проявляет единственную валентность, равную единице.

Хром и молибден имеют одинаковое строение АВЗ и проявляют одинаковую валентность от двух до шести.

1.6 Индивидуальные задания для защиты

1 Каковы современные представления о строении атома? Какие элементарные частицы входят в состав ядра?

2 Каков физический смысл порядкового номера элемента? Как определить число протонов, нейтронов и электронов в атоме? Как влияет изменение количества этих структурных единиц на строение атома?

3 Что такое изотопы? Почему атомные массы большинства элементов имеют дробные числа? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую атомную массу? Как называются такие атомы?

4 Охарактеризуйте квантовые числа n , l , m_l , m_s . Какие значения они могут принимать?

5 Что называют энергетическим уровнем (слоем)? Каким квантовым числом он характеризуется? Как определяется максимально возможное число подуровней и число электронов на данном энергетическом уровне?

6 Что называется энергетическим подуровнем? Как обозначаются подуровни? Из чего они состоят? Какое максимально возможное число электронов может находиться на каждом подуровне? Почему?

7 Что такое атомная орбиталь (энергетическая ячейка)? Какие квантовые числа её характеризуют? Как определяется число орбиталей на энергетическом подуровне? Какую форму имеют s -, p -, d - и f - орбитали?

8 Сформулируйте основные принципы заполнения электронной оболочки атома (принцип минимальной энергии, принцип Паули, принцип Гунда).

9 Какие орбитали заполняются раньше и почему: $4d$ или $5s$; $6s$ или $5p$?

10 Что называют электронной формулой элемента? Энергетической диаграммой?

11 Какие семейства элементов вам известны? Что называют атомной валентной зоной (АВЗ) элемента? Как определяется АВЗ для элементов различных семейств?

12 Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 9, 28, 31, 35, 80 и 84. К какому семейству относится каждый из этих элементов? Покажите распределение электронов АВЗ этих элементов по квантовым ячейкам. Определите их возможные валентные состояния. Чему равен суммарный спин p -электронов у первого элемента и сколько свободных d -орбиталей у последнего элемента?

2 Химическая связь

Образование из атомов молекул, молекулярных ионов, ионов, кристаллических, аморфных и других веществ сопровождается уменьшением энергии по сравнению с невзаимодействующими атомами. При этом минимальной энергии соответствует определенное расположение атомов друг относительно друга, которому отвечает существенное перераспределение электронной плотности, приводящее к завершению электронной оболочки.

Химическая связь – это взаимодействие двух атомов, осуществляемое в процессе перераспределения электронов валентных орбиталей, в результате чего возникает устойчивая восьми- или двухэлектронная конфигурация ближайшего благородного газа (октет или дублет) за счет образования ионов (В. Коссель) или образования общих электронных пар (Г. Льюис). Общая энергия системы при этом понижается.

2.1 Основные характеристики химической связи

2.1.1 Энергия связи – это энергия, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества, или выигрыш в энергии при образовании соединения из отдельных атомов ($E_{св}$). Чем больше энергия химической связи, тем прочнее сама связь, тем устойчивее молекула.

Обычно энергию связи измеряют в **килоджоулях на моль**. Для многоатомных соединений с одготипными связями за энергию связи принимается среднее ее значение, рассчитанное делением энергии образования соединения из атомов на число связей. Так, на разрыв связи Н–Н затрачивается 432,1 кДж/моль, а на атомизацию метана CH_4 – 1648 кДж/моль, в этом случае $E_{\text{C-H}} = 1648 / 4 = 412$ кДж.

Наиболее прочными являются ионные и ковалентные связи, энергии которых составляют величины от десятков до сотен **килоджоулей на моль**. Металлическая связь, как правило, несколько слабее ионных и ковалентных связей, но величины энергий связи в металлах близки к значениям энергии ионных и ковалентных связей. Энергия водородной связи очень небольшая и составляет обычно величину 20...40 кДж/моль, тогда как энергия ковалентных связей может достигать несколько сотен **килоджоулей на моль**.

2.1.2 Длина связи $l_{св}$. При образовании химической связи происходит перекрывания электронных облаков двух атомов и расстояние между ядрами атомов становится меньше суммы расстояний от ядер до внешних зон наибольшей электронной плотности в атомах.

Длина связи равна расстоянию между ядрами взаимодействующих атомов в соединении. Измеряется в нанометрах или ангстремах (ангстрем = 10^{-8} см). Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. Имеется определенная корреляция между длиной и энергией связи: **с уменьшением длины связи обычно растет энергия связи и, соответственно, устойчивость молекул к распаду или воздействию других веществ**.

2.1.3 Полярность связи характеризуется ионной составляющей, т. е. смещением электронной пары к более электроотрицательному атому, в результате чего образуется диполь. **Диполь** – система из двух равных, но противоположных по знаку зарядов, находящихся на единичном расстоянии друг от друга. Полярность связи может быть выражена через ее дипольный момент μ , равный произведению элементарного заряда на длину диполя: $\mu = e \cdot l$. Дипольный момент измеряется в кулон-метрах (Кл·м) или в дебаях (D); $1\text{D} = 0,333 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Он является величиной векторной и направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному.

Полярность молекулы определяется разностью электроотрицательностей атомов, образующих двухцентровую связь, геометрией молекулы, а также наличием неподеленных электронных пар, т. к. часть электронной плотности в молекуле может быть локализована не в направлении связей. Она выражается через ее **дипольный момент, который равен векторной сумме всех дипольных моментов связей молекулы**.

Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Например, для линейной молекулы CO_2 $\mu = 0$ (хотя каждая из связей полярна, а молекула в целом неполярна, т. к. молекула $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ линейна, и дипольные моменты связей $\text{C}=\text{O}$ компенсируют друг друга), но для H_2O $\mu \neq 0$. Наличие дипольного момента в молекуле воды означает, что она нелинейна, т. е. связи $\text{O}-\text{H}$ расположены под углом, не равным 180° .

2.1.4 Пространственное строение молекул – форма и расположение в пространстве электронных облаков с учётом природы химической связи.

В соединениях, содержащих более двух атомов, важной характеристикой является валентный угол, образуемый химическими связями в молекуле и отражающий ее геометрию.

2.1.5 Порядок связи (кратность связи) – это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами. Чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь. Порядок связи выше трех не встречается. Например, порядок связи в молекулах H_2 , O_2 и N_2 равен 1, 2 и 3 соответственно, поскольку связь в этих случаях образуется за счёт перекрывания одной, двух и трех пар электронных облаков.

2.1.6 Насыщаемость связи – способность атома давать определённое количество химических связей. Некоторые виды химического взаимодействия не обладают насыщенностью, т. е. частицы могут образовывать различное число связей со своими соседями. Такое свойство присуще ионной связи.

2.1.7 Способ перекрывания электронных облаков.

По способу перекрывания электронных облаков связь делят на σ -связь и π -связь (рисунок 2.1).

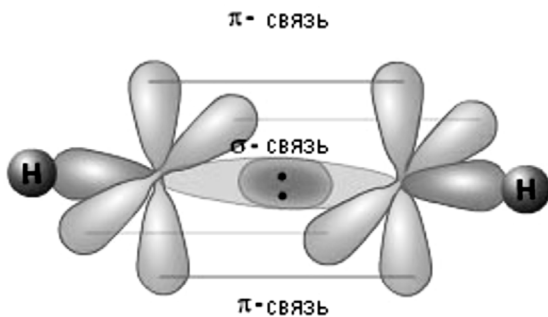


Рисунок 2.1 – Схема σ - и π -связи

σ -связь образуется за счёт перекрывания электронных облаков по линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Она может осуществляться, например, между двумя s -облаками, между двумя p -облаками, между s - и p -облаками или между s - и d -облаками. π -связь образуется за счёт перекрывания электронных облаков по обе стороны от линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов (за счёт бокового перекрывания электронных облаков). Она образуется в основном при перекрывании p -орбиталей. σ -связь является более прочной, чем π -связь, поскольку обеспечивает более полное перекрывание и поэтому на её разрыв требуется затратить больше энергии.

Она образуется в основном при перекрывании p -орбиталей. σ -связь является более прочной, чем π -связь, поскольку обеспечивает более полное перекрывание и поэтому на её разрыв требуется затратить больше энергии.

2.2 Типы химических связей

2.2.1 Ковалентная связь – это двухцентровая двухэлектронная связь, образующаяся за счёт перекрывания электронных облаков, несущих неспаренные электроны с антипараллельными спинами. Как правило, образуется между атомами одного химического элемента.

Количественно она характеризуется валентностью. **Валентность элемента** – это его способность образовывать определенное число химических связей за счёт свободных электронов, находящихся в атомной валентной зоне.

Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется поделенной парой. Остальные пары электронов называют неподеленными парами. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании. Связь между атомами может осуществляться не обязательно одной, но и двумя и даже тремя поделенными парами. Такие связи называются **двойными** и **тройными кратными связями**.

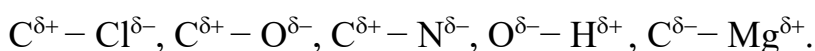
2.2.1.1 Ковалентная неполярная связь.

Связь, осуществляемая за счет образования электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется **ковалентной неполярной**. Она возникает между атомами с практически равной электроотрицательностью ($0,4 > \Delta \text{ЭО} > 0$) и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов у гомоядерных молекул. Например, H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и т. д. Дипольный момент таких связей равен 0. Связь C–H в предельных углеводородах (например, в CH_4) считается практически неполярной, т. к. $\Delta \text{ЭО} = 2,5_{(\text{C})} - 2,1_{(\text{H})} = 0,4$.

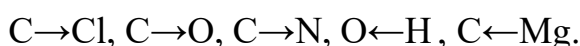
2.2.1.2 Ковалентная полярная связь. Если молекула образована двумя разными атомами, то зона перекрывания электронных облаков (орбиталей) смещается в сторону одного из атомов, и такая связь называется **полярной**. При такой связи вероятность нахождения электронов возле ядра одного из атомов выше. Например, HCl , H_2S , PH_3 .

Полярная (несимметричная) ковалентная связь – связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 > \Delta \text{ЭО} > 0,4$) и несимметричным распределением общей электронной пары. Как правило, она образуется между двумя неметаллами.

Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме – частичного положительного заряда δ^+ (дельта плюс):



Направление смещения электронов обозначается также стрелкой:



Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения. Поэтому, чем полярнее связь, тем она прочнее.

Кроме *поляризуемости*, *ковалентная связь* обладает свойством *насыщаемости* – способностью атома образовывать столько ковалентных связей, сколько у него имеется энергетически доступных атомных орбиталей. Третьим свойством ковалентной связи является её *направленность*.

2.2.2 Ионная связь.

Движущей силой ее образования является все то же стремление атомов к октетной оболочке. Но в ряде случаев такая «октетная» оболочка может возникнуть только при передаче электронов от одного атома к другому. Поэтому, как правило, она образуется между металлом и неметаллом.

Рассмотрим пример: реакцию между атомами натрия ($3s^1$) и фтора ($2s^23s^5$).

Разница электроотрицательности в соединении NaF: $\Delta\text{ЭО} = 4,0 - 0,93 = 3,07$. Натрий, отдав фтору свой $3s^1$ -электрон, становится ионом Na^+ и остается с заполненной $2s^22p^6$ оболочкой, что отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный натрием.

Ионная связь – крайний случай полярной ковалентной; связь, основанная на электростатическом притяжении ионов. Такая связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов ($\Delta\text{ЭО} > 2$), когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом, эти электроны присоединяет и становится анионом. Взаимодействие ионов противоположного знака не зависит от направления, а кулоновские силы не обладают свойством насыщенности. В силу этого *ионная связь* не имеет пространственной *направленности* и *насыщаемости* т. к. каждый ион связан с определенным числом противоположных ионов (координационное число иона). Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны. Например, MgS, NaCl, Al_2O_3 . Соединений с чисто ионными связями практически не существует, поскольку всегда остаётся некоторая доля ковалентности в силу того, что полного перехода одного электрона к другому атому не наблюдается; в самых «ионных» веществах доля ионности связи не превышает 90 %. Например, в NaF поляризация связи составляет около 80 %.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, т. к. атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать электроны с образованием ионов.

Валентность элементов в соединениях с ионными связями очень часто характеризуют **степенью окисления**, которая, в свою очередь, соответствует величине заряда иона элемента в данном соединении.

Степень окисления – это условный заряд, который приобретает атом в результате перераспределения электронной плотности. Количественно она характеризуется числом смещённых электронов от менее электроотрицательного элемента к более электроотрицательному. Положительно заряженный ион образовался из того элемента, который отдал свои электроны, а отрицательный ион – из элемента, который электроны принял.

Элемент, находящийся в **высшей степени окисления** (максимально положительной), уже отдал все свои валентные электроны, находящиеся в АВЗ. А поскольку их количество определяется номером группы, в которой стоит элемент, то высшая степень окисления для большинства элементов и будет равна номеру группы. Что касается **низшей степени окисления** (максимально отрицательной), то она появляется при формировании восьмиэлектронной оболочки, т. е. в том случае, когда АВЗ заполняется полностью. Для неметаллов она рассчитывается по формуле № группы – 8. Для металлов равна нулю, поскольку они электроны принимать не могут.

Например, АВЗ серы имеет вид: $3s^23p^4$. Если атом отдаст все электроны (шесть), то приобретёт высшую степень окисления +6, равную номеру группы VI, если примет два, необходимые для завершения устойчивой оболочки, то приобретёт низшую степень окисления –2, равную $N_{\text{гр}} - 8 = 6 - 8 = -2$.

2.2.3 Металлическая связь.

Большинство металлов обладает рядом свойств, имеющих общий характер и отличающихся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – металлической связи.

В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов, которые достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. В результате этого в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы, локализованные в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество делокализованных (свободных) электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров и осуществляющих связь между всеми атомами металла за счёт электростатического притяжения.

В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. Силы связи в металлах не локализованы и не направлены, а свободные электроны, образующие «электронный газ», обуславливают высокую тепло- и электропроводность. Поэтому в этом случае невозможно говорить о направленности связей, т. к. валентные электроны распределены по кристаллу почти равномерно. Именно этим и объясняется, например, пластичность металлов, т. е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении.

2.2.4 Донорно-акцепторная связь.

Помимо механизма образования ковалентной связи, согласно которому общая электронная пара возникает при взаимодействии двух электронов, существует также особый **донорно-акцепторный механизм**. Он заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей (неподелённой) электронной пары **донора** (поставщика электронов) в общее пользование донора и **акцептора** (поставщика свободной атомной орбитали).



После образования ничем не отличается от ковалентной. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония (рисунок 2.2) (звездочками обозначены электроны внешнего уровня атома азота).

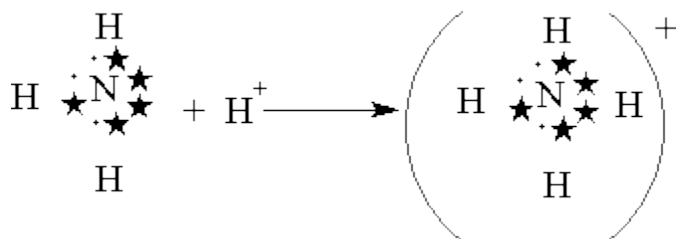


Рисунок 2.2 – Схема образования иона аммония

Электронная формула АВЗ атома азота $2s^2 2p^3$, т. е. он имеет три неспаренных электрона, которые вступают в ковалентную связь с тремя атомами водорода ($1s^1$), каждый из которых имеет один валентный электрон. При этом образуется молекула аммиака NH_3 , в которой сохраняется неподелённая электронная пара азота. Если к этой молекуле подойдёт протон водорода ($1s^0$), не имеющий электронов, то азот передаст свою пару электронов (донор) на эту атомную орбиталь водорода (акцептор), в результате чего образуется ион аммония. В нём каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что связи Н–Н, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах не имеют. Указанное явление обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали $2s$ - и $2p$ -электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали.

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, но имеющие небольшое число неспаренных электронов. Для элементов II периода такая возможность, кроме атома азота, имеется у кислорода (две неподеленные пары) и у фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H^+ в водных растворах никогда не бывает в свободном состоянии, т. к. из молекул воды H_2O и иона H^+ всегда образуется ион гидроксония H_3O^+ . Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в написании сохраняется символ H^+ .

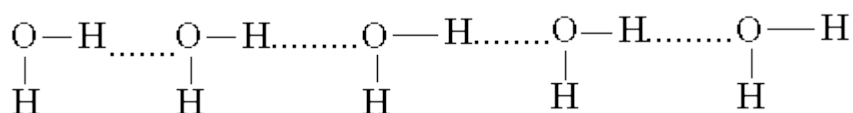
2.2.5 Водородная связь.

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), который «стягивает» на себя общую электронную пару, испытывает недостаток электронов и приобретает эффективный положительный заряд. Поэтому он способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого электроотрицательного атома (который приобретает эффективный отрицательный заряд) этой же (внутримолекулярная связь) или другой молекулы (межмолекулярная связь). В результате возникает т. н. **водородная связь**.

Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10...40 кДж/моль) и в, основном, имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.

Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, таких неорганических соединениях, как H_2O , H_2F_2 , NH_3 . Например, связи $\text{O}-\text{H}$ в H_2O имеют заметный полярный характер с избытком отрицательного заряда δ^- на атоме кислорода. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд δ^+ и может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды.

Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным, таким, что даже в парах воды присутствуют димеры и тримеры состава $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т. д. В растворах же могут возникать длинные цепи ассоциатов такого вида:



поскольку атом кислорода имеет две неподеленные пары электронов.

Наличие водородных связей объясняет высокие температуры кипения воды, спиртов, карбоновых кислот. За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с $\text{H}_2\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100°C , а кипела при -80°C . Типичные случаи ассоциации наблюдаются для спиртов и органических кислот.

Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы, если в этой молекуле имеются группы с донорной и акцепторной способностями. Например, именно внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в образовании пептидных цепей, которые определяют строение белков. H -связи влияют на физические и химические свойства вещества.

2.3 Химическая связь в твердых телах. Кристаллические решетки

Свойства твердых веществ определяются природой частиц, занимающих узлы кристаллической решетки и типом взаимодействия между ними.

Кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных местах в кристалле. Точки, в которых размещены частицы, называются **узлами** кристаллической решетки. В зависимости от того, какие структуры находятся в узлах, различают следующие типы кристаллических решёток.

Атомная кристаллическая решётка построена из атомов, соединенных, как правило, ковалентной связью. Поэтому эти кристаллы обладают высокими твердостью, температурой плавления и низкими тепло- и электропроводностью. Например, углерод (алмаз и графит) карборунд SiC, бор.

Молекулярная кристаллическая решётка образована молекулами, между которыми осуществляется межмолекулярное взаимодействие. Поскольку силы между молекулами в этих решетках относятся к типу слабых ван-дер-ваальсовых, такие вещества плавятся при довольно низких температурах. Большая часть веществ, которые при комнатной температуре находятся в жидком и газообразном состоянии, при низких температурах образуют молекулярные кристаллы. Например, метан CH_4 , диоксид углерода CO_2 и т. д.

Ионная кристаллическая решётка состоит из положительных и отрицательных ионов, между которыми действуют электростатические силы. Поскольку они намного превышают слабые ван-дер-ваальсовы силы, то температуры плавления ионных кристаллов выше, чем атомных и молекулярных. Такие кристаллы образуются элементами с сильно различающимися электроотрицательностями (например, галогениды щелочных металлов). Кристаллы, содержащие многоатомные ионы, имеют более низкие температуры плавления; так, для NaCl $t_{пл.} = 801 \text{ }^\circ\text{C}$, а для NaNO_3 $t_{пл.} = 311 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются **металлическими**. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, в межузлиях – валентные электроны (электронный газ).

Наибольшую температуру плавления из металлов имеют *d*-элементы, что объясняется наличием в кристаллах этих элементов ковалентной связи, образованной неспаренными *d*-электронами, помимо металлической, образованной *s*-электронами.

2.4 Индивидуальные задания для защиты

1 Где в таблице расположены *s*-, *p*-, *d*- и *f*- семейства? Что общего у элементов одного периода? Одной группы? В чём отличие элементов главных и побочных подгрупп?

2 В чём причина образования химической связи? Какие теории химической связи вы знаете? В чём суть этих теорий?

3 Какие типы химической связи вы знаете? Приведите примеры.

4 Какую химическую связь называют ковалентной? Какие разновидности ковалентной связи вы знаете? Приведите примеры.

5 Какую химическую связь называют ионной? Каков механизм её образования? Чем она отличается от ковалентной?

6 Что понимают под степенью окисления элемента? Как определить высшую и низшую степени окисления исходя из положения элемента в периодической таблице Менделеева?

7 Какую химическую связь называют донорно-акцепторной? Приведите примеры, укажите донор и акцептор.

8 Какую химическую связь называют водородной? Как она влияет на свойства веществ? В каких случаях она возникает?

9 Укажите возможные типы кристаллических решеток. Охарактеризуйте каждый из них.

3 Свойства растворов неэлектролитов

Неэлектролиты – это вещества, растворы которых не проводят электрический ток. В растворенном состоянии они сохраняют молекулярную структуру, как правило, это органические соединения (спирт, глюкоза, камфора, бензол и т. д.).

Некоторые свойства растворов зависят от числа частиц (атомов, молекул, ионов) в нем и не зависят от его состава. Такими свойствами, которые называются *коллигативными*, обладают разбавленные растворы неэлектролитов, концентрация которых не более чем 0,2 моль/л. К коллигативным свойствам относятся понижение давления пара, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения растворителя в присутствии в нем растворенного вещества, осмотическое давление.

3.1 Понижение давления пара. Первый закон Рауля

Рассмотрим двухкомпонентный раствор, свойства которого близки к идеальному. Это означает, что между компонентами раствора практически отсутствует взаимодействие. Как всякий раствор, он содержит определенное количество растворителя и растворенного вещества. Их соотношение определяется концентрацией вещества.

Вещества могут быть летучими и нелетучими. Характеристикой летучести является температура его кипения. Легколетучие вещества имеют более низкие температуры кипения. Пусть растворитель – летучее вещество, растворенный в нем неэлектролит – нелетучее. Жидкость испаряется, поэтому над раствором всегда существует насыщенный пар. Его давление зависит от природы жидкости и условий, при которых происходит испарение.

Равновесное состояние между жидкостью и паром характеризуется давлением насыщенного пара. Пусть давление насыщенного пара над чистым растворителем – p_0 , а давление насыщенного пара над раствором – p .

Молекулы нелетучего растворенного компонента препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя (какая-то часть поверхности просто занята ими), т. е. $p_0 > p$. **Таким образом, давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре.** Разность между этими величинами ($p_0 - p$) принято называть **понижением давления пара** над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется **относительным понижением давления пара** над раствором:

$$\frac{p_0 - p}{p_0}.$$

При изучении растворов различных нелетучих жидкостей и веществ в твердом состоянии французский ученый Ф. М. Рауль в 1887 г. открыл **закон**, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией, согласно которому *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Математическим выражением закона Рауля является уравнение

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N.$$

Понижение давления пара над раствором находит отражение на диаграмме состояния.

Поясним, что такое диаграмма состояния. На ней отображены области существования твердой, жидкой и газообразной фаз вещества (в данном случае воды) в зависимости от температуры T и давления P . Кривая О–А – кривая кипения, отделяет область газа от области жидкого состояния. Каждая точка кривой показывает пары значений P и T , при которых жидкость и газ находятся в состоянии равновесия. Кривая О–В – кривая равновесия твердого состояния и газообразного или кривая сублимации. Кривые пересекаются в точке О. Координаты этой точки – это единственная пара значений P и T , при которой в равновесии могут находиться все три фазы. Она носит название тройной точки и соответствует температуре плавления или кристаллизации.

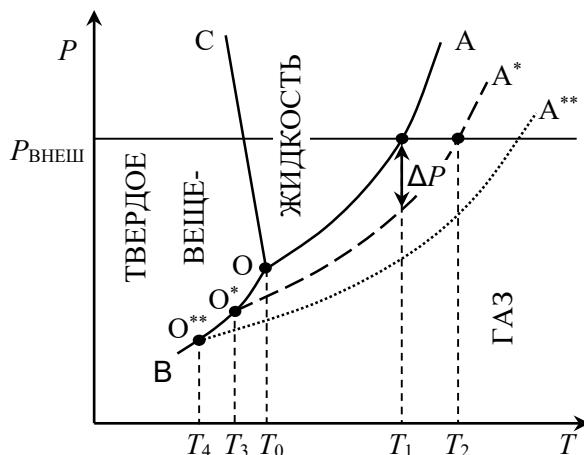


Рисунок 3.1 – Диаграмма состояния воды и растворов неэлектролитов

На рисунке 3.1 изображена P - T -диаграмма воды, на которой нанесены линии зависимости давления пара воды над растворами различной концентрации. Линия O – A соответствует давлению пара над чистой водой, а линия O^* – A^* – давлению пара воды над раствором с концентрацией C_1 . Согласно первому закону Рауля, при одной и той же температуре давление пара над раствором меньше на величину ΔP . При увеличении концентрации растворенного вещества ($C_2 > C_1$) давление продолжает понижаться, линия O^{**} – A^{**} лежит ниже линии O^* – A^* .

3.2 Повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания растворов. Второй закон Рауля

Из графика (см. рисунок 3.1) также видно, что температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя. *Под температурой кипения подразумевается та температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению.* Поэтому она различна: для чистой воды – это температура T_1 , а для раствора – T_2 .

Для разбавленных растворов при понижении температуры (см. рисунок 3.1) первым начинает кристаллизоваться чистый растворитель. *Это происходит тогда, когда давление пара над раствором станет равно насыщенному пару над кристаллом (линия O – B).* Температура начала кристаллизации для раствора состава C_1 соответствует температуре T_3 , а для состава C_2 – T_4 . При увеличении концентрации растворенного вещества температура замерзания уменьшается, что также хорошо видно на P - T -диаграмме (см. рисунок 3.1).

Кривые давления пара над растворами тем больше удалены от соответствующей кривой воды, чем концентрированнее раствор. Поэтому и разность между температурами кипения или замерзания воды и раствора тем больше, чем выше концентрация раствора.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора.

Второй закон Рауля: *повышение температуры кипения (понижение температуры замерзания) раствора по сравнению с температурой кипения (замерзания) растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.*

Математически эти изменения температуры можно рассчитать по формулам

$$\Delta t_{\text{КИП}} = K_{\text{Э}} \cdot C_m ;$$

$$\Delta t_{\text{ЗАМ}} = K_{\text{КР}} \cdot C_m ,$$

где $K_{\text{Э}}$ – эбулиоскопическая (от лат. *ebullire* – кипеть) постоянная растворителя;

$K_{\text{КР}}$ – криоскопическая (от греч. *crios* – холод) постоянная растворителя;

$\Delta t_{\text{КИП}}$ – повышение температуры кипения;

$\Delta t_{\text{ЗАМ}}$ – понижение температуры замерзания;

C_m – моляльная концентрация растворенного вещества.

Если расписать C_m , то формулы примут вид

$$\Delta t_{\text{КИП}} = \frac{K_{\text{Э}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{Б-ВА}}}{M_{\text{Б-ВА}} \cdot m_{\text{Р-ЛЯ}}} ;$$

$$\Delta t_{\text{ЗАМ}} = \frac{K_{\text{КР}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{Б-ВА}}}{M_{\text{Б-ВА}} \cdot m_{\text{Р-ЛЯ}}} .$$

Физический смысл эбулиоскопической и криоскопической постоянных определяется следующим образом. Их числовые значения показывают, *на сколько градусов выше кипит и на сколько градусов ниже замерзает одномоляльный раствор (содержащий 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя) по сравнению с температурами кипения и замерзания чистого растворителя.* Единицы измерения – $1 \text{ град} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

Эбулиоскопическая и криоскопическая константы не зависят от природы растворенного вещества, а являются характеристиками растворителя. Их значения для некоторых растворителей приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$t_{\text{КИП}}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$K_{\text{Э}}, \text{ град} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$	$t_{\text{ЗАМ}}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$K_{\text{КР}}, \text{ град} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$
Вода (H ₂ O)	100	0,52	0	1,86
Бензол (C ₆ H ₆)	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ (CHCl ₃)	61,7	3,63	-63,5	4,70
Серовуглерод (CS ₂)	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода (CCl ₄)	76,5	5,03	-23	30

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбулиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ. Эти два метода широко используются в химии, т. к., применяя различные растворители, можно определять молекулярные массы разнообразных веществ.

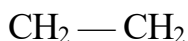
Для определения молярной массы растворенного вещества удобно пользоваться следующим соотношением:

$$M_{B-BA} = \frac{K \cdot 1000 \cdot m_{B-BA}}{\Delta t \cdot m_{P-ЛЯ}},$$

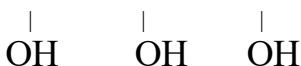
где Δt – повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора по сравнению с соответствующими характеристиками чистого растворителя;

K – эбулиоскопическая или криоскопическая константа.

Способность растворов замерзать при более низкой температуре, чем растворитель, используется при приготовлении низкотемпературных растворов, которые называются **антифризами**. Антифризами заменяют воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. В качестве основных компонентов могут быть использованы т. н. многоатомные спирты – этиленгликоль и глицерин:



этиленгликоль



глицерин

Водный раствор этиленгликоля (58-процентный по массе), например, замерзает только при температуре минус 50 °С.

3.3 Примеры решения задач

Перед решением задач следует уяснить следующее:

– температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя:

$$\Delta t_{\text{ЗАМ } P-РА} = t_{\text{ЗАМ } P-ЛЯ} - t_{\text{ЗАМ } P-РА};$$

– температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя:

$$\Delta t_{\text{КИП } P-РА} = t_{\text{КИП } P-ЛЯ} + t_{\text{КИП } P-РА};$$

– величина Δt всегда положительная и изменение температуры по шкале Цельсия Δt и термодинамической шкале Кельвина ΔT численно совпадают, т. е. $\Delta T_{ЗАМ} = \Delta t_{ЗАМ}$ и $\Delta T_{КИП} = \Delta t_{КИП}$.

Пример 1 – Определение температуры кипения и температуры замерзания неэлектролита.

Определить температуру кипения и температуру замерзания 2-процентного раствора нафталина ($C_{10}H_8$) в бензоле.

Решение

На основании второго закона Рауля можно записать

$$\Delta t_{КИП} = \frac{K_{\text{Э}} \cdot 1000 \cdot m_{B-BA}}{M_{B-BA} \cdot m_{P-ЛЯ}}$$

Значение эбулиоскопической константы бензола, а также температуры кипения и замерзания бензола возьмем из таблицы 3.1 $M(C_{10}H_8) = 128$ г/моль. Вспомним, что процентная концентрация показывает число граммов растворенного вещества в 100 г раствора, значит, масса нафталина – 2 г, а масса растворителя, т. е. бензола, $100 - 2 = 98$ г. Тогда, подставив известные величины в уравнение, получим

$$\Delta t_{КИП} = \frac{2,53 \cdot 1000 \cdot 2}{128 \cdot 98} = 0,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Поскольку чистый бензол кипит при $80,1 \text{ } ^\circ\text{C}$, а повышение температуры составляет $0,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, то температура кипения раствора нафталина в бензоле составляет $80,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Температура замерзания этого раствора определяется таким же образом:

$$\Delta t_{ЗАМ} = \frac{K_{KP} \cdot 1000 \cdot m_{B-BA}}{M_{B-BA} \cdot m_{P-ЛЯ}} = \frac{5,12 \cdot 2 \cdot 1000}{128 \cdot 98} = 0,8 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Температура замерзания бензола $5,5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Понижение температуры составляет $0,8$ град, следовательно, температура замерзания 2-процентного раствора нафталина в бензоле составляет $4,7 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Пример 2 – Определение концентрации неэлектролита по температуре кристаллизации (кипения) растворов.

Определить массовую долю сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в воде, если известно, что температура замерзания этого раствора составляет минус $0,21 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Решение

Из данных задачи следует, что $\Delta t_{3AM} = 0 - (-0,21) = 0,21$ град. Для определения массовой доли сахарозы в растворе воспользуемся уравнением

$$\Delta t_{3AM} = \frac{K_{KP} \cdot 1000 \cdot m_{B-BA}}{M_{B-BA} \cdot m_{P-ЛЯ}},$$

в которое подставим известные величины: K_{KP} – криоскопическую константу, $K_{KP} = 1,86$ град·моль⁻¹·кг, Δt_{3AM} и молярную массу сахарозы $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль.

Отношение

$$m_{B-BA} = \frac{\Delta t_{3AM} \cdot M_{B-BA}}{K_{KP}}$$

представляет собой массу растворенного вещества, приходящуюся на 1000 г растворителя. Тогда

$$m_{B-BA} = \frac{0,21 \cdot 342}{1,86} = 38,6 \text{ г.}$$

На 1000 г растворителя приходится 38,6 г сахарозы, поэтому для определения массовой доли растворенного вещества можно воспользоваться формулой

$$\omega = \frac{m_{B-BA}}{m_{P-PA}}$$

или составить пропорцию:

1038,6 г раствора содержит 38,6 г сахарозы;

100 г раствора – x г сахарозы.

Следовательно, массовая доля растворенного вещества составляет 3,71 %.

Пример 3 – Определение молярной массы неэлектролита по температуре кристаллизации (кипения).

Раствор неэлектролита содержит 2,5 г растворенного вещества в 25 г бензола и замерзает при температуре 4,3 °С. Определить молярную массу растворенного вещества.

Решение

Используя данные условия задачи и температуру замерзания бензола плюс 5,5 °С, определим $\Delta t_{3AM} = 5,5 - 4,3 = 1,2$ град. Молярную массу растворенного вещества можно определить из соотношения

$$M_{B-BA} = \frac{K_{KP} \cdot 1000 \cdot m_{B-BA}}{\Delta T_{ЗАМ} \cdot m_{P-ЛЯ}},$$

где K_{KP} – криоскопическая константа бензола, $K_{KP} = 5,12$ град·моль⁻¹·кг.

$$M_{B-BA} = \frac{5,12 \cdot 2,5 \cdot 1000}{1,2 \cdot 25} = 426 \text{ г/моль.}$$

3.4 Индивидуальные задания для защиты

- 1 Какое давление называется давлением насыщенного пара?
- 2 Запишите математические выражения каждого закона Рауля и объясните физический смысл величин, входящих в эти выражения.
- 3 Одинаковые навески мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ растворили в одинаковом количестве воды в одинаковых условиях. Для какого из растворов значение $\Delta t_{\text{кип}}$ будет больше?
- 4 Одинаково ли понижение температуры замерзания 0,1 М водных растворов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$?
- 5 На сколько градусов повысится температура кипения водного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, если в 300 г воды растворить 8,5 г вещества?
- 6 Вычислите массовую долю метанола CH_3OH в водном растворе, температура замерзания которого равна минус 2,79 °С.
- 7 Определите температуру кипения раствора 1 г нафталина C_{10}H_8 в 20 г эфира, если температура кипения эфира равна 35,6 °С, $K_{\text{Э}} = 2,16$ °С.
- 8 Раствор 1,05 г неэлектролита в 30 г воды замерзает при минус 0,7 °С. Вычислите молекулярную массу неэлектролита.
- 9 Вычислите количество этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, которое необходимо прибавить на каждый килограмм воды для приготовления антифриза с точкой замерзания минус 15 °С.
- 10 Для приготовления антифриза на 30 л воды взято 9 л глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Чему равна температура замерзания приготовленного антифриза? Плотность глицерина равна 1261 кг/м³.

4 Способы получения металлов и их физико-химические свойства

4.1 Понятие «металлы»

Все ученые применяют термин – металлы. Это простые вещества, обладающие характерным металлическим блеском, прекрасной тепло- и электропроводностью, ковкостью и др. Наиболее характерным свойством металлов является способность их отдавать свои валентные электроны и превращаться в положительно заряженные ионы (катионы), т. е. в реакциях металлы проявляют восстановительные свойства.

В периодической системе Д. И. Менделеева на долю металлов приходится около 80 % всех элементов: все *s*-элементы, *d*- и *f*-элементы и часть *p*-элементов.

Резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя. Рассмотрим это на элементах IV периода. Начинается он с калия ($4s^1$) – активного металла, легко отдающего свой единственный валентный электрон. Кальций ($4s^2$) имеет на внешнем слое два валентных электрона, тоже активный металл. Далее по периоду слева направо растет число валентных электронов на внешнем энергетическом уровне *d*-элементов. Способность элементов к отдаче их уменьшаются, соответственно, уменьшаются и восстановительные свойства металлов.

Однако один и тот же элемент в разных степенях окисления может проявлять как свойства основные, так и кислотные. Например, хром ($4s^1 3d^5$) имеет степень окисления +2, +3, +6, образуя соответствующие соединения:

+2	+3	+6
CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Основные свойства	Амфотерные свойства	Кислотные свойства
Восстановительные свойства		Окислительные свойства
Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃ или H ₂ CrO ₃	H ₂ CrO ₄

Следовательно, один и тот же элемент может проявлять свойства основные (в низшей степени окисления) и кислотные (в высшей степени окисления), т. е. резкой грани между металлами и неметаллами провести нельзя.

После *d*-элементов в IV периоде начинаются *p*-элементы (Ga, Ge, As), обладающие полупроводниковыми свойствами. Заканчивается период типичными неметаллами бромом и криптоном.

4.2 Классификация металлов

Единой классификации металлов нет. Чаще всего их классифицируют по какому-либо характерному признаку.

1 *По плотности* металлы подразделяются на легкие (плотность < 5 г/см³) и тяжелые (плотность > 5 г/см³). Примером самого легкого металла может служить литий, его плотность равна 0,53 г/см³, самого тяжелого – осмий, его плотность равна 22,48 г/см³.

2 *По температурам плавления* металлы делят на легкоплавкие, имеющие температуру плавления менее 800 °С (например, температура плавления калия – 63,6 °С, цинка – 419 °С), и тугоплавкие, которые имеют температуру плавления выше 800 °С (например, температура плавления хрома – 1850 °С, марганца – 1247 °С).

Это деление условное, очень зависит от степени чистоты металла. Чем он более чист, чем меньше содержит примесей, тем выше у него температура плавления.

Принято классифицировать металлы *по положению их в периодической таблице Д. И. Менделеева*.

- 1 Щелочные металлы (*s*-элементы I группы).
- 2 Щелочно-земельные металлы (*s*-элементы II группы).
- 3 Благородные металлы (*d*-элементы VIII группы Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, а также золото и серебро).
- 4 Редкоземельные металлы (лантаноиды, актиноиды, ванадий, молибден).
- 5 Цветные металлы, т. е. металлы, которые сами или их соединения имеют характерную окраску (медь, висмут и др.).
- 6 Черные металлы – железо и его сплавы.

4.3 Нахождение металлов в природе

В природе металлы находятся, как правило, в виде различных соединений (солей, оксидов, гидроксидов), но встречаются и в самородном состоянии (золото, платина). Встречаются руды сульфидные, карбонатные, оксидные и др., содержащие соответствующее соединение металла или, чаще, их смесь.

Например, встречаются следующие минералы:

- оксиды: TiO_2 – рутил, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – железняк, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – бокситы;
- сульфиды: Fe_2S – железный колчедан, ZnS – сфалерит, PbS – галенит;
- сульфаты: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс (строительный материал);
- карбонаты: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$ – доломит.

4.4 Физические свойства металлов

Все металлы, за исключением ртути, – твердые кристаллические вещества с характерным металлическим блеском. Металлы обладают различной твердостью: одни металлы очень мягкие и легко режутся ножом (натрий, калий), другие – очень твердые и приближаются по твердости к алмазу (хром).

Металлы хорошо проводят тепло, электричество, они упруги, пластичны. Все эти свойства металлов объясняются наличием определенного строения их кристаллических решеток, наличием обобществленных валентных электронов, осуществляющих прочную (металлическую) связь в металлических решетках.

Наличие свободных электронов во всех металлических структурах обуславливает существование общих свойств металлов и объясняет их.

1 **Электропроводность.** Поскольку обобществленные валентные электроны не связаны с определенными катионами, то под действием уже небольшой разности потенциалов электроны начинают перемещаться от + к – , поэтому возникает электрический ток. С увеличением температуры электропроводность уменьшается, т. к. с повышением температуры возрастает амплитуда колебаний катионов, что затрудняет перемещение электронов между ними. С уменьшени-

ем температуры электропроводность резко возрастает (сверхпроводимость при абсолютном нуле).

2 **Теплопроводность** металлов высокая, что объясняется наличием свободных электронов (аналогично электропроводности).

3 **Прекрасная ковкость** (пластичность) металлов объясняется легкостью скольжения одних слоев катионов относительно других. Вместе с ними перераспределяются и связывающие их электроны, поэтому разрыва металлической связи не происходит. Если взять неметалл, например, серу кристаллическую, ударить ее молотком, то кристалл будет крошиться на мелкие кусочки, т. к. в сере электроны закреплены за конкретными атомами и если произойдет их сдвиг, то получается разрыв связи (ковалентной). На пластичность металлов большое влияние оказывают примеси, которые уменьшают свободу перемещения электронов и пластичность.

4 **Температура кипения и температура плавления** зависят от структуры металла. Чем прочнее металлическая решетка (металлическая связь), тем прочнее металл, выше температура кипения и плавления.

4.5 Химические свойства металлов

Восстановительные свойства металлов.

В химических реакциях металлы в большинстве случаев являются восстановителями, т. е. отдают свои валентные электроны. Но по своей восстановительной способности металлы различны.

Щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, они легко отдают свой единственный валентный электрон.

Благородные металлы очень трудно отдают свои электроны, их восстановительная способность очень мала и очень низка химическая активность. Их ионы легко присоединяют к себе электроны от более активных металлов, т. е. являются окислителями.

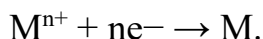
Остальные металлы по восстановительной способности лежат между вышеуказанными группами металлов.

4.6 Получение металлов

Получение металлов из руд – задача металлургии.

Металлургия – это и наука о промышленных способах получения металлов из руд, и отрасль промышленности.

Любой металлургический процесс – это процесс восстановления ионов металла с помощью различных восстановителей. Суть его можно выразить так:



Чтобы реализовать этот процесс, надо учесть активность металла, подобрать восстановитель, рассмотреть технологическую целесообразность, экономические и экологические факторы.

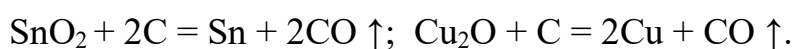
В соответствии с этим существуют следующие способы получения металлов:

- пирометаллургический;
- гидрометаллургический;
- электрометаллургический.

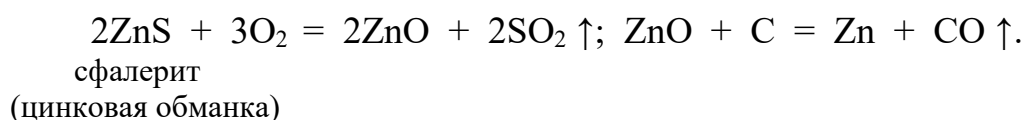
Пирометаллургия.

Пирометаллургия – восстановление металлов из руд при высоких температурах с помощью углерода, оксида углерода (II), водорода, металлов – алюминия, магния.

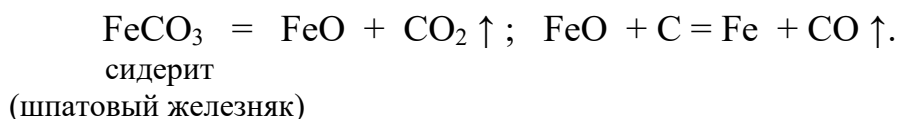
Например, олово восстанавливают из касситерита SnO_2 , а медь – из куприта Cu_2O прокаливанием с углем (коксом):



Сульфидные руды предварительно подвергают обжигу при доступе воздуха, а затем полученный оксид восстанавливают углем:

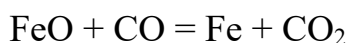
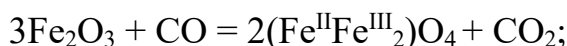


Из карбонатных руд металлы выделяют также путем прокаливания с углем, т. к. карбонаты при нагревании разлагаются, превращаясь в оксиды, а последние восстанавливаются углем:



Восстановлением углем можно получить Fe, Cu, Zn, Cd, Ge, Sn, Pb и другие металлы, не образующие прочных карбидов (соединений с углеродом).

Доменный процесс или производство чугуна включает следующие процессы (рисунок 4.1):



(чугун содержит до 6,67 % углерода в виде зерен графита и цементита Fe_3C).

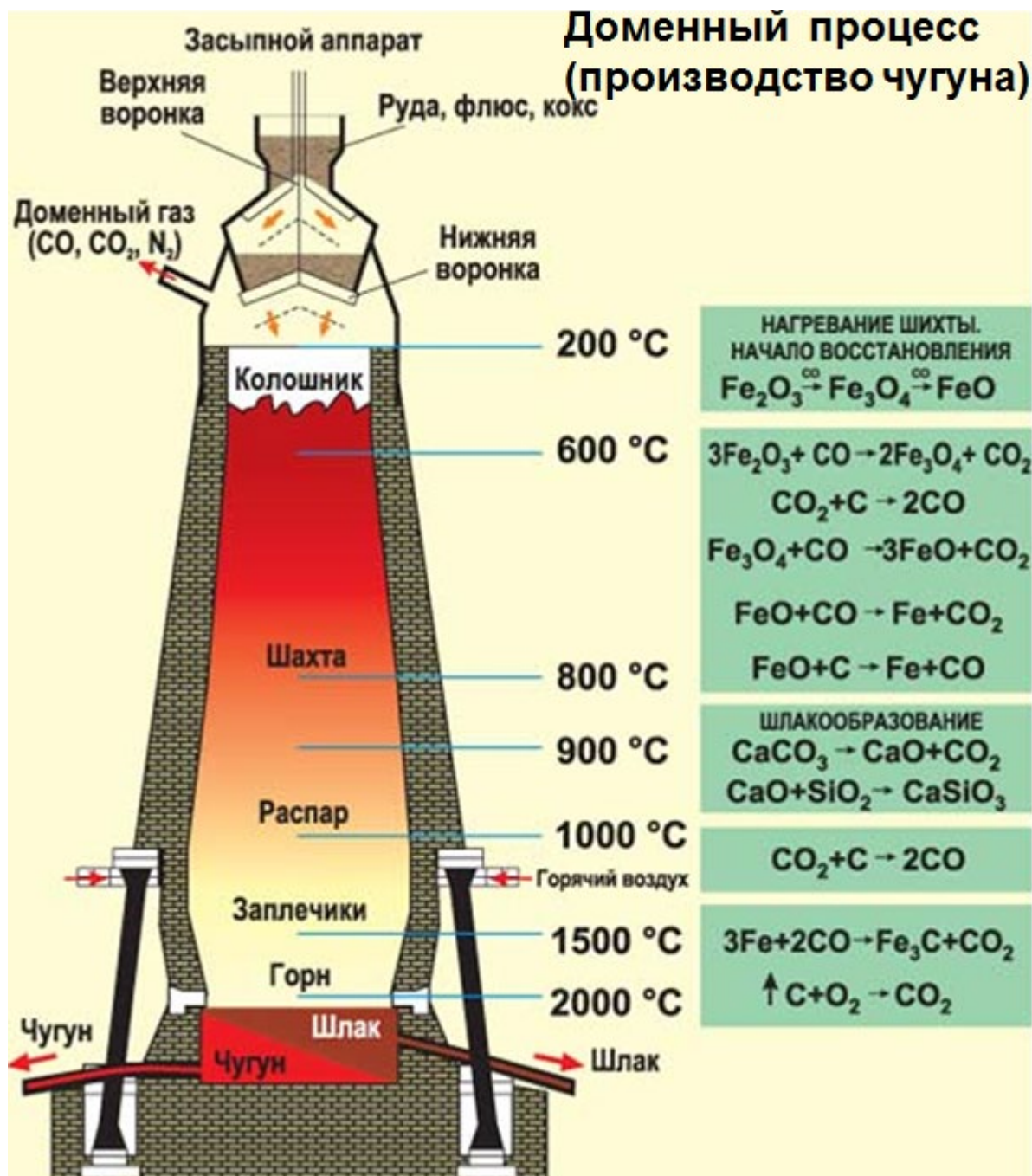


Рисунок 4.1– Доменный процесс

Выплавка стали (0,2...2,06 % углерода) проводится в специальных печах (конвертерных, мартеновских, электрических), отличающихся способом обогрева. Продувание воздуха, обогащенного кислородом, приводит к выгоранию из чугуна избыточного углерода, а также серы, фосфора и кремния в виде окси-

дов. При этом оксиды либо улавливаются в виде отходящих газов (CO_2 , SO_2), либо связываются в легко отделяемый шлак – смесь $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaSiO_3 . Для получения специальных сталей в печь вводят легирующие добавки других металлов.

В качестве восстановителя можно применять водород или активные металлы:



К достоинствам этого метода относится получение очень чистого металла.

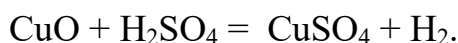


Чаще всего в металлотермии используют алюминий, теплота образования оксида которого очень велика ($2\text{Al} + 1,5 \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 1676 \text{ кДж/моль}$). Электрохимический ряд напряжений металлов нельзя использовать для определения возможности протекания реакций восстановления металлов из их оксидов. Приблизительно установить возможность этого процесса можно на основании термодинамических расчётов.

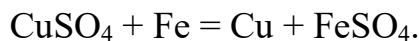
Гидрометаллургия.

Гидрометаллургия – это восстановление металлов из их солей в растворе.

Процесс проходит в два этапа: природное соединение растворяют в подходящем реагенте для получения раствора соли этого металла; из полученного раствора данный металл вытесняют более активным или восстанавливают электролизом. Например, чтобы получить медь из руды, содержащей оксид меди CuO , ее обрабатывают разбавленной серной кислотой:



Затем медь либо извлекают из раствора соли электролизом, либо вытесняют из сульфата железом:

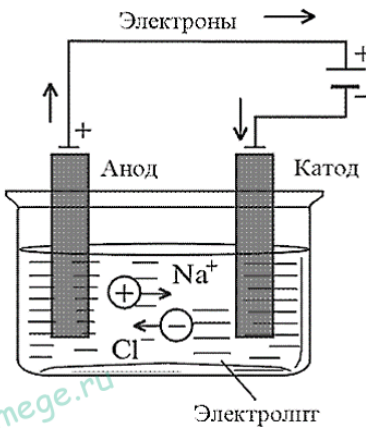


Таким образом, получают серебро, цинк, молибден, золото, уран.

Электрометаллургия.

Электрометаллургия – восстановление металлов в процессе электролиза растворов или расплавов их соединений.

Этим методом получают алюминий, щелочные металлы, щелочноземельные металлы. При этом подвергают электролизу расплавы оксидов, гидроксидов или хлоридов (см. рис. 4.2).



а) NaCl (электролиз расплава) $\rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

б) CaCl_2 (электролиз расплава) $\rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2\uparrow$

в) $2\text{Al}_2\text{O}_3$ (электролиз расплава) $\rightarrow 2\text{Al} + 3\text{O}_2\uparrow$

г) $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$ (электролиз) $\rightarrow 4\text{Cr}\downarrow + 3\text{O}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{SO}_4$

д) $2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (электролиз) $\rightarrow 2\text{Mn}\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

е) FeCl_2 (электролиз раствора) $\rightarrow \text{Fe}\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow$

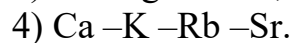
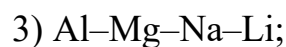
Рисунок 4.2 – Примеры электрохимических процессов

4.7 Индивидуальные задания для защиты

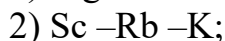
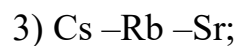
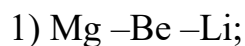
1 Составьте схемы строения атомов следующих металлов: натрия, магния, кальция, алюминия, калия.

2 Охарактеризуйте металл (из первого задания) по положению в Периодической системе химических элементов (по схеме: строение атома \rightarrow тип металла \rightarrow окислитель или восстановитель в реакции \rightarrow оксид металла и его характер \rightarrow гидроксид металла и характер его свойств).

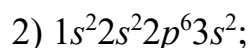
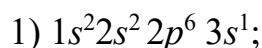
3 В порядке усиления металлических свойств химические элементы расположены в ряду:

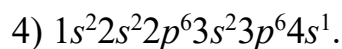
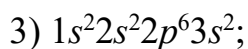


4 В порядке уменьшения металлических свойств простые вещества-металлы расположены в ряду:

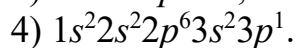
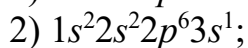
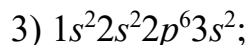
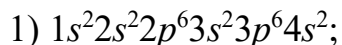


5 Наиболее активному металлу соответствует электронная конфигурация его атомов:

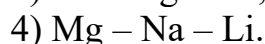
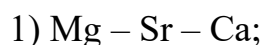




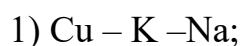
6 Наименее активному металлу соответствует электронная конфигурация его атомов:



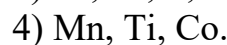
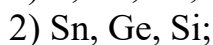
7 Восстановительные свойства металлов увеличиваются ряду:



8 Восстановительные свойства металлов уменьшаются в ряду:



9 Только металлы расположены в ряду:



10 В ряду Li – Na – K – Rb – Cs – Fr металлические свойства:

а) увеличиваются;

в) не изменяются.

б) ослабевают;

11 Составьте уравнения реакций: получения хрома из оксида хрома (III) алюминотермическим способом; получения кобальта из оксида кобальта (II) путем восстановления водородом. Обозначьте степени окисления атомов, укажите переход электронов, а также окислитель и восстановитель.

12 Рассчитайте массу железа, которое можно получить из 960 г оксида железа (III) при восстановлении его оксидом углерода (II), если оксид железа (III) содержит 10 % примесей (ответ: 605 г).

13 Напишите уравнения реакций восстановления оксидом углерода (II): железа из оксида железа (III); меди из оксида меди (II). Обозначьте степени окисления атомов, укажите переход электронов, а также окислитель и восстановитель.

14 Рассчитайте массу хрома, который можно получить при восстановлении 380 г оксида хрома (III), содержащего 20 % примесей, алюминотермическим способом (ответ: 208 г)

15 Составьте уравнения реакций: получения молибдена из его высшего оксида путем восстановления водородом; получения цинка из его оксида путем

восстановления углеродом. Обозначьте степени окисления атомов, укажите переход электронов, а также окислитель и восстановитель.

16 Рассчитайте массу меди, которую можно получить при восстановлении углеродом 160 г оксида меди (II), если оксид меди (II) содержит 15 % примесей (ответ: 109 г).

5 Платиновые металлы. *f*-элементы

5.1 Платиновые металлы

Платиновые металлы (ПМ), платиноиды, химические элементы второй и третьей триад VIII группы периодической системы Менделеева. К ним принадлежат: рутений (Ruthenium) Ru, родий (Rhodium) Rh, палладий (Palladium) Pd (лёгкие ПМ, плотность ~ 12 г/см³); осмий (Osmium) Os, иридий (Iridium) Ir, платина (Platinum) Pt (тяжёлые ПМ, плотность ~ 22 г/см³). Серебристо-белые тугоплавкие металлы.

Распространение в природе.

Платиновые металлы (ПМ) принадлежат к наиболее редким элементам, их среднее содержание в земной коре (кларки) точно не установлено, ориентировочные значения приведены в таблице 4. Самые редкие в земной коре – Rh и Ir ($1 \cdot 10^{-7}$ % по массе), наиболее распространён Os ($5 \cdot 10^{-6}$ %). Содержание ПМ повышено в ультраосновных и основных изверженных породах, происхождение которых связано с глубинными магматическими процессами. К этим породам приурочены месторождения ПМ. Ещё выше среднее содержание ПМ в каменных метеоритах, которые считаются аналогами средней мантии Земли (кларки ПМ в каменных метеоритах составляют $n \cdot 10^{-4}$ %... $n \cdot 10^{-5}$ % по массе). Для земной коры характерно самородное состояние ПМ, а у Rh, Pd, Os и Pt известны также немногочисленные соединения с серой, мышьяком и сурьмой. Установлено около 30 минералов ПМ, больше всего их у Pd (13) и Pt (9). Все минералы образовались на больших глубинах при высоких температурах и давлениях. Платина и другие ПМ встречаются в виде примеси во многих сульфидах и силикатах ультраосновных и основных пород. Геохимия ПМ в биосфере почти не изучена, их содержание в гидросфере и живом веществе не установлено. Некоторые осадочные марганцевые руды обогащены Pt (до $1 \cdot 10^{-3}$ %), в углях наблюдалась концентрация Pt и Pd ($1 \cdot 10^{-6}$ %); повышенное содержание ПМ отмечалось в фосфоритах (вятских), в золе деревьев, растущих на месторождениях Pt.

Физические и химические свойства.

Физические и механические свойства ПМ сопоставлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Характеристики атомов и некоторые физические свойства платиновых металлов

Свойство	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный номер	44	45	46	76	77	78
Атомная масса	101,07	102,9	119,06	190,2	192,2	195,1
Среднее содержание в земной коре, % по массе	$(5 \cdot 10^{-7})$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Атомный радиус, А °	1,34	1,34	1,37	1,36	1,36	1,39
Конфигурация внешних электронных оболочек	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Состояния окисления (наиболее характерные набраны полужирным шрифтом)	1,2,3,4,5,6,7,8	1,3,4	2,3,4	2,3,4,6,8	1,2,3,4,6	2,3,4
Плотность (при 20°C), г/см ³	12,2	12,42	11,97	22,5	22,4	21,45
Температура плавления, °C	2250	1960	1552	3050	2410	1769
Температура кипения, °C	4900	4500	3980	5500	5300	4530

В дополнение необходимо указать, что Ru и Os очень тверды и хрупки (возможно вследствие присутствия примесей). Rh и Ir обладают меньшими твердостью и хрупкостью, а Pd и Pt ковкие, поддаются прокатке, волочению, штамповке при комнатной температуре. Интересна способность некоторых ПМ (Ru, Pd, Pt) поглощать водород. Особенно это свойственно Pd, объём которого поглощает до 900 объёмов H₂. При этом Pd сохраняет металлический вид, но растрескивается и становится хрупким.

Химические свойства.

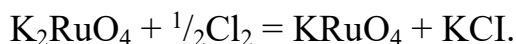
ПМ имеют много общего. Все они в компактном виде (кроме Os) малоактивны. Однако в виде т. н. черни (мелкодисперсного порошка) ПМ легко адсорбируют S, галогены и другие неметаллы. Чернь обычно получают восстановлением ПМ из водных растворов их соединений. Компактные Ru, Rh, Os, Ir, будучи сплавлены с Pt, Zn, Pb, Bi, переходят в раствор при действии царской водки, хотя она не действует на эти ПМ, взятые отдельно.

Семейство ПМ можно разделить на три диады (двойки), образованные двумя стоящими один под другим лёгким и тяжёлым ПМ, а именно: Ru, Os; Rh, Ir; Pd, Pt.

При нагревании с O₂ и сильными окислителями Ru и Os образуют легкоплавкие кристаллы – четырёхокиси (тетроксиды) – оранжевую RuO₄ и желтоватую OsO₄. Оба соединения летучи, пары их имеют неприятный запах и весьма ядовиты. При действии восстановителей превращаются в низшие окислы RuO₂ и OsO₂ или в металлы. Со щелочами RuO₄ образует рутенаты, например рутенат калия K₂RuO по реакции



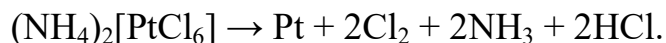
При действии хлора K_2RuO_4 превращается в перрутенат калия:



Четырёхокись OsO_4 даёт с KOH комплексное соединение $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. С фтором и другими галогенами Ru и Os легко реагируют при нагревании, образуя соединения типа RuF_3 , RuF_4 , RuF_5 , RuF_6 .

На компактные Rh и Ir царская водка не действует. При прокаливании в O_2 образуются окислы Rh_2O_3 и Ir_2O_3 , разлагающиеся при высоких температурах.

Pd легко растворяется при нагревании в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 с образованием нитрата $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и сульфата PdSO_4 . На Pt эти кислоты не действуют. Царская водка растворяет Pd и Pt , причём образуются комплексные кислоты – тетрахлооропалладиевая кислота $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и гексахлороплатиновая – коричнево-красные кристаллы состава $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из её солей наибольшее значение для технологии ПМ имеет хлороплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ – светло-жёлтые кристаллы, малорастворимые в воде и почти не растворимые в концентрированных растворах NH_4Cl . При прокаливании они разлагаются по реакции



При этом Pt получается в мелкораздробленном виде (т. н. платиновая губка, или губчатая платина).

Получение.

Разделение ПМ и получение их в чистом виде очень сложно вследствие большого сходства их химических свойств; это требует большой затраты труда, времени, дорогих реактивов. Для получения чистой Pt исходные материалы – самородную платину, платиновые шлихи (тяжёлые остатки от промывки платиноносных песков), лом (негодные для употребления изделия из Pt и её сплавов) обрабатывают царской водкой при подогревании. В раствор переходят: Pt , Pd , частично Rh , Ir в виде комплексных соединений $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, а также Fe и Cu в виде FeCl_3 и CuCl_2 . Нерастворимый в царской водке остаток состоит из осмистого иридия, хромистого железняка (FeCrO_2), кварца и других минералов.

Из раствора осаждают Pt в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ хлористым аммонием. Но чтобы в осадок вместе с Pt не выпал Ir в виде аналогичного нерастворимого соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ (остальные ПМ NH_4Cl не осаждают), предварительно восстанавливают Ir (+4) до Ir (+3) (например, прибавлением сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Соединение $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$ растворимо и не загрязняет осадка.

Основным источником получения ПМ служат сульфидные медно-никелевые руды, месторождения которых находятся в России (Норильск, Крас-

ноярский край), Канаде (округ Садбери, провинция Онтарио), ЮАР и других странах. В результате сложной металлургической переработки этих руд благородные металлы переходят в т. н. черновые металлы – нечистые никель и медь. ПМ собираются почти полностью в черновом Ni, а Ag и Au – в черновой Cu. При последующем электролитическом рафинировании Ag, Au и ПМ осаждаются на дне электролитической ванны в виде шлама, который отправляют на аффинаж.

5.2 *f*-элементы

Заполняется *f*-подуровень $n-2$ периода.

Лантаноиды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce^{4+} , Eu^{2+} .

Лантаноиды: радиус уменьшается от La до Lu (лантанидное сжатие).

Актиноиды: химически очень разнообразны, степень окисления от +2 до +7.

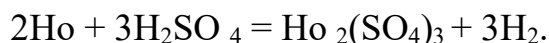
Все актиноиды, а также Pm радиоактивны.

Для всех *f*-элементов характерны высокие координационные числа.

Химические свойства.

Химическая активность убывает по ряду La – Lu.

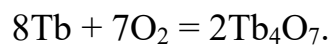
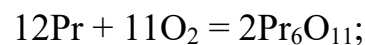
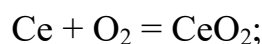
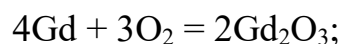
Растворяются в кислотах:



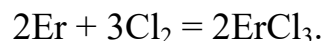
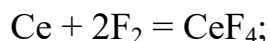
Окисляются влагой воздуха:



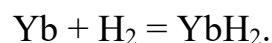
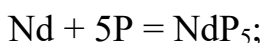
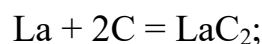
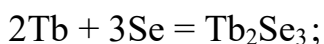
Реагируют с кислородом при нагревании:

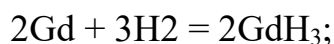


Реагируют с галогенами при нагревании:

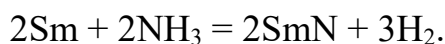


Реагируют с халькогенами, углеродом, кремнием, бором, фосфором, водородом при нагревании:

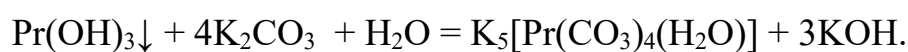
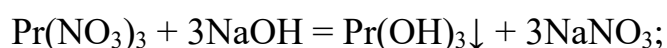




Реагируют с аммиаком при нагревании:



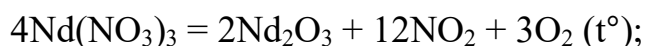
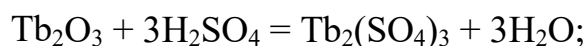
Образуют тугоплавкие оксиды Ln_2O_3 и гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$.
Сила оснований уменьшается в ряду $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$.



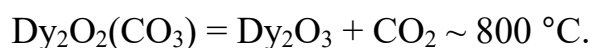
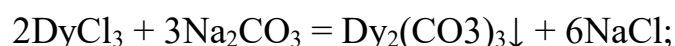
Сильные основания образуют гидроксокомплексы:



Нитраты, сульфаты, хлориды растворимы в воде:



Не растворимы в воде фосфаты, оксалаты, карбонаты:



5.3 Индивидуальные задания для защиты

- 1 Охарактеризуйте группу платиновых металлов, их распространенность.
- 2 Охарактеризуйте физические и химические свойства платиновых металлов.
- 3 Почему разделение и получение платиновых металлов – сложный и дорогостоящий процесс? Какие руды служат основным источником получения платиновых металлов?

4 Охарактеризуйте *f*-элементы – какой уровень, какого периода заполняется, характерные степени окисления и изменение радиуса атома.

5 Охарактеризуйте химические свойства лантаноидов.

6 Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



6 Благородные газы

В главную подгруппу VIII группы входят гелий He, неон Ne, аргон Ar и элементы подгруппы криптона – криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn. Их атомы имеют завершённую электронную конфигурацию внешнего электронного слоя $1s^2$ (He) и ns^2np^6 . Поэтому молекулы простых веществ этих элементов **одноатомны**. В обычных условиях простые вещества представляют собой газы, их называют благородными или инертными.

Гелий. Неон. Аргон.

Гелий – наиболее распространённый после водорода элемент космоса, присутствует в атмосфере солнца, звезд, в метеоритах. Состоит из двух стабильных изотопов – ^4He и ^3He . $A = Z + N$. Изотопы отличаются числом нейтронов. В земной коре гелий накапливается за счёт α -распада радиоактивных элементов, содержится в минералах, в самородных металлах в растворённом виде.

По физическим свойствам гелий наиболее близок к водороду. Вследствие ничтожной поляризуемости атомов у него *самые низкие температуры кипения* (-269°C).

У гелия самая низкая из газов растворимость в воде, например, при 0°C в 1 л воды растворяется менее 10 мл гелия, что в два с лишним раза меньше, чем растворимость водорода.

По сравнению с другими инертными газами гелий обладает особо устойчивой электронной конфигурацией $1s^2$ и, как следствие, *наибольшей энергией*

ионизации атома – 24,59 эВ. В обычных условиях гелий химически инертен, но при сильном возбуждении он может образовывать молекулярные ионы He_2^+ .

В промышленности гелий в основном выделяют из природных газов методом глубокого охлаждения. Газообразный гелий применяется для создания инертной атмосферы. Жидкий гелий применяется в лабораторных экспериментах в качестве хладагента для создания низких температур.

Неон в природе имеет три стабильных изотопа – ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne . Неон, как и гелий, обладает высокой энергией ионизации – 21,57 эВ, поэтому химических соединений не образует. При сильном возбуждении неон образует молекулярные ионы типа Ne_2^+ . Основное отличие неона от гелия обусловлено большей поляризуемостью атома (большей склонностью к образованию межмолекулярных связей), отсюда у неона большая растворимость и способность адсорбироваться. Температура кипения неона составляет $-245,9$ °С.

Неон получают совместно с гелием в *процессе сжижения и разделения воздуха*. Разделение гелия и неона осуществляется за счет адсорбции последнего активированным углем при охлаждении жидким азотом. Неон применяется в электровакуумной технике. Различные типы неоновых ламп с характерным красным свечением применяют в маяках, рекламах и т. п.

Аргон значительно более распространен на Земле, чем остальные инертные газы. Его объемная доля в атмосфере составляет 0,93 %. Он находится в виде трех изотопов – ^{40}Ar (99,6 %), ^{38}Ar (0,063 %), ^{36}Ar (0,337 %).

Энергия ионизации атома аргона составляет 15,76 эВ, химические соединения для аргона не получены. Аргон имеет больший размер атома и более, чем гелий и неон, склонен к образованию межмолекулярных связей. Он характеризуется более высокой температурой кипения ($-189,3$ °С), лучше адсорбируется.

Аргон химически инертен, при обычных условиях химических соединений не образует. Однако со многими веществами, *между молекулами которых действуют водородные связи (водой, фенолом, гидрохиноном и другими)*, образует соединения включения (клатраты), где атом аргона, как своего рода «гость», находится в полости, образованной в кристаллической решетке молекулами вещества-хозяина.

При сверхнизких температурах спектральными методами зафиксировано образование некоторых чрезвычайно неустойчивых молекул, содержащих аргон.

Важнейшие соединения.

Клатрат $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – соединение включения, температура разложения $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 101325 Па $42,0$ °С.

Гидрофторид аргона HArF – первое открытое и пока единственное известное на 2013 г. химическое соединение аргона с электронейтральной молекулой. Получен при УФ-облучении смеси аргона и фтороводорода при 8 К. Нестоек и распадается уже при 17 К на фтороводород и аргон.

Аргон получают при разделении жидкого воздуха. Он применяется в металлургических и химических процессах, требующих инертной атмосферы, в светотехнике (флуоресцентные лампы, лампы накаливания), в ядерной энергетике (ионизационные счетчики и камеры).

Элементы подгруппы криптона.

Элементы подгруппы криптона имеют меньшие значения энергии ионизации, чем типические элементы VIII группы, поэтому элементы *образуют соединения валентного типа*. Так, ксенон проявляет в соединениях степени окисления +2, +4, +6 и +8.

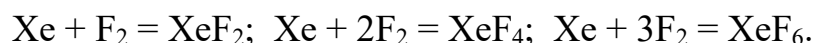
Криптон, ксенон и радон имеют большие размеры атомов и, соответственно, большую поляризуемость, чем другие инертные газы. Так, поляризуемость ксенона в 20 раз выше, чем у гелия. Рост поляризуемости сказывается на увеличении температур кипения и плавления простых веществ.

В ряду инертных газов возрастает устойчивость их клатратов. Различие в устойчивости соединений включения используется для разделения газов. Криптон извлекают вместе с ксеноном при ректификации жидкого воздуха. Смесь криптона и ксенона применяют в вакуумной электротехнике. Радиоактивный радон находит применение в медицине.

Соединения криптона, ксенона и радона.

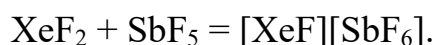
Соединения со степенями окисления +2, +4, +6. Основными соединениями, из которых получают многочисленные производные инертных газов, являются *фториды*. Кроме того, фториды инертных газов используются в качестве фторирующих агентов и окислителей.

Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем, состав продуктов окисления зависит от соотношения реагентов, времени и условий синтеза:

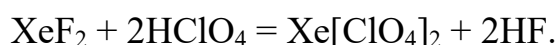
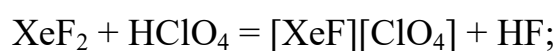


С ростом степени окисления ксенона у соединений ослабляются основные свойства и усиливаются кислотные.

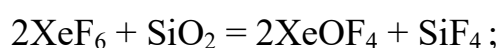
Так, XeF_2 является типичным основным соединением и может образовывать катионные комплексы, например:



Кроме того, XeF_2 вступает в реакции обмена, образуя солеподобные соединения:



Фторид ксенона (VI) – белое кристаллическое вещество, устойчивое при комнатной температуре, чрезвычайно химически активное, например:





XeF_6 проявляет амфотерные свойства. При взаимодействии с кислотными фторидами, образуются производные катионного комплекса $[\text{XeF}_5]^+$, например:



Оксофторид ксенона (VI) – XeOF_4 – бесцветная жидкость, замерзающая при -28°C . Молекула имеет геометрию тетрагональной пирамиды (рисунок 6.1).

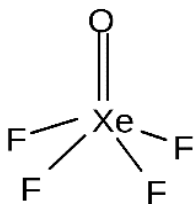


Рисунок 6.1 – Молекула оксофторида ксенона (VI)

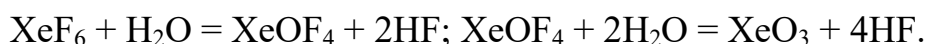
Химики из Великобритании, Японии и Франции синтезировали два новых оксида ксенона – Xe_3O_2 и Xe_2O_5 . Получить соединения ксенона удалось путем прямой реакции между инертным газом и кислородом *при давлении немногим менее миллиона атмосфер*. По словам авторов работы, результаты синтеза показывают, что реакционная способность ксенона выше, чем то, что предсказывали квантово-химические модели.

Интерес к соединениям ксенона вызван низкой реакционной способностью инертных газов – исследования подобных веществ помогают лучше понять природу химических взаимодействий.

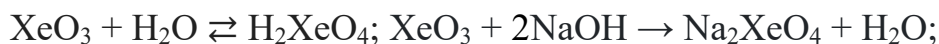
Эксперименты проводились в алмазной «наковальне» – ячейке с алмазными стенками, способной выдерживать огромные давления. Ученые вносили в нее смесь ксенона и кислорода, после чего поднимали давление в системе и подогревали газы лазером.

Оксид ксенона (VI) – XeO_3 – белое, нелетучее вещество, чрезвычайно взрывчатое соединение.

Молекула оксида имеет геометрию тригональной пирамиды. Образуется в результате гидролиза фторида и оксофторида ксенона (VI):



Свойства:



Соединения со степенями окисления +8. Производные ксенона (VIII) – оксид XeO_4 и оксофторид XeO_3F_2 – преимущественно кислотные соединения.

Молекула XeO_4 имеет геометрию тетраэдра с атомом ксенона в центре. Оксид получают действием безводной серной кислоты на гексаоксоксенат (VIII) бария при комнатной температуре:



В обычных условиях XeO_4 – газ, медленно разлагается даже при температуре $-40\text{ }^\circ\text{C}$:



6.1 Индивидуальные задания для защиты

1 Какие элементы относятся к благородным газам? Почему молекулы простых веществ этих элементов одноатомны?

2 Почему у гелия самая низкая температура кипения ($-269\text{ }^\circ\text{C}$) и самая низкая растворимость в воде среди благородных газов?

3 Чем обусловлено наибольшее значение энергии ионизации атома – $24,59\text{ эВ}$ – гелия среди благородных газов?

4 Как получают гелий в промышленности?

5 Образует ли неон химические соединения и почему? Образование каких структур возможно при сильном возбуждении?

6 На чем основано разделение гелия и неона при получении, где используется неон?

7 Приведите примеры не менее двух химических соединений аргона. Что такое соединения включения или клатраты, с какими из соединений аргон их образует?

8 Охарактеризуйте получение и применение аргона.

9 В отличие от гелия, неона и аргона элементы подгруппы криптона способны к образованию соединений валентного типа. Почему?

10 Где используют различие в устойчивости соединений включения для элементов подгруппы криптона. Применение криптона и ксенона.

11 Охарактеризуйте фториды ксенона (II), (IV) и (VI). Как изменяются кислотно-основные свойства этих соединений в указанной последовательности?

12 Продемонстрируйте высокую химическую активность фторида ксенона (VI) написанием уравнений соответствующих реакций.

Список литературы

1 **Росин, И. В.** Общая и неорганическая химия. Современный курс: учебное пособие / И. В. Росин, Л. Д. Томина. – Москва : Юрайт, 2016. – 316 с.

2 **Росин, И. В.** Химия : учебник и задачник для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. – Москва : Юрайт, 2019. – 420 с.

3 Химия: учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Юрайт, 2019. – 431 с.

4 **Коровин, Н. В.** Общая химия / Н. В. Коровин. – Москва : Высшая школа, 2010. – 559 с.

5 **Глинка, Н. Л.** Общая химия / Н. Л. Глинка. – Москва : Юрайт, 2010. – 886 с.