

А. В. Бабков, П. А. Бабков

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Атомы и химические реакции

ЕГЭ • ОЛИМПИАДЫ • ПОСТУПЛЕНИЕ В ВУЗ



Москва
Лаборатория знаний

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. Атомы как основа вещества	15
1.1. Устойчивость и распад атомов	15
1.2. Химические элементы и нуклиды	21
1.3. Физическая основа периодичности	59
1.4. История периодического закона Менделеева	82
1.5. Происхождение химических элементов	86
Глава 2. Химические реакции. Стехиометрия	91
2.1. Химические символы и написание уравнений реакций	91
2.2. Классификация химических реакций по типу превращения структурных единиц реагентов	96
2.3. Расчеты по уравнениям химических реакций	103
2.4. Законы, определяющие состояние газов. Решение задач на реакции с участием газов	119
2.5. Эквиваленты веществ	131
Глава 3. Энергетика химических реакций	135
3.1. Некоторые понятия химической термодинамики	135
3.2. Первое начало термодинамики и закон сохранения энергии ..	140
3.3. Энтропия. Второе начало термодинамики	146
3.4. Эксперименты и расчеты в термодинамике	153
Глава 4. Обратимые реакции и химическое равновесие	173
4.1. Обратимые и необратимые химические реакции	173
4.2. Количественная характеристика химического равновесия ...	176
4.3. Смещение химического равновесия	186
4.4. Химическое равновесие в гетерогенных системах	195
Глава 5. Химическая кинетика	211
5.1. Темп и скорость химических реакций	211
5.2. Простые и сложные реакции. Зависимость скорости от концентраций	214
5.3. Зависимость скоростей реакций от температуры	220
5.4. Кинетика сложных реакций	229
5.5. Катализ и ингибирование	238
Глава 6. Кислоты и основания	243
6.1. Теория Аррениуса	243
6.2. Протолитическая теория кислот и оснований	245

6.3. Среда в водных растворах	249
6.4. Сила кислот и оснований	254
6.5. Типы протолитических реакций	259
6.6. Амфотерные вещества	264
6.7. Буферные растворы	267
6.8. Электронная теория кислот и оснований	271
Глава 7. Комплексные соединения	275
7.1. Основные положения химии комплексных соединений	275
7.2. Комплексные соединения с лигандами разных типов	281
7.3. Разновидности комплексных соединений	284
7.4. Комплексные соединения с органическими лигандами	290
7.5. Строение комплексных соединений	297
7.6. Реакции комплексных соединений	301
7.7. Равновесия в растворах комплексных соединений	310
Глава 8. Реакции окисления-восстановления	320
8.1. Сущность и основные понятия	320
8.2. Разновидности реакций окисления-восстановления	325
8.3. Сила окислителей и восстановителей	334
8.4. Обратимость реакций окисления-восстановления	345
Глава 9. Химическая номенклатура	350
9.1. Химические элементы и простые вещества	350
9.2. Бинарные соединения	352
9.3. Номенклатура ионов и кислот	353
9.4. Номенклатура комплексных (координационных) соединений	356
Приложения	360
Список рекомендуемой литературы	380

ПРЕДИСЛОВИЕ

*Посвящается выпускникам 1960 года
Химического факультета МГУ
им. М. В. Ломоносова*

В широком спектре современной учебной литературы по химии недостает книги, в которой специально, а следовательно, и подробнее, рассматривалась бы многогранная по внешним проявлениям и неисчерпаемая для ума область явлений окружающего мира — химические реакции. Эти явления с особым разнообразием представлены в условиях нашей планеты. Химические реакции непрерывно совершаются в каждой клетке бытия. Практическим и научным значением химических реакций обусловлено выделение химии в самостоятельную науку из более всеобъемлющей науки о природе — физики. Вполне понятный интерес к химическим реакциям побудил авторов создать доступное на уровне общеобразовательной школы учебное и справочное пособие по этой важнейшей составляющей химии.

Книгу можно рекомендовать как пособие старшеклассникам общеобразовательных школ, абитуриентам, студентам технических университетов, всем, кто серьезно интересуется химией.

В предлагаемой книге рассматриваются вопросы, связанные с учением о химических реакциях: существование атомов как частиц, сохраняющихся при химических реакциях; стехиометрия реакций и основанные на ней расчеты; направление протекания реакций, зависящее от их энергетики; управление скоростями реакций; разновидности и классификация реакций.

Перечисленные аспекты учения о химических реакциях излагаются в этой книге более подробно, и в известной мере с обновленных позиций. Особенно это относится к стехиометрии, современное содержание которой использовано в данной книге полнее, чем в других отечественных учебниках и пособиях. На этой основе подробно разработана методика решения задач на расчеты по уравнениям химических реакций. Запись решения типовой химической задачи упрощается настолько, что ее оказалось возможным использовать для оформления переплета. Эта методика, в принципе уже известная, с успехом может заменить сложившиеся подходы к решению таких задач, переходящие из учебника в учебник, начиная с первых десятилетий прошлого века.

Некоторые темы, излагаемые в существующих учебниках и пособиях вскользь и мимоходом, в предлагаемой книге представлены

подробнее и глубже. Это относится, например, к принципу смещения химического равновесия, учению о комплексных соединениях, скоростям реакций. Обращено внимание не только на применение теоретических положений и уравнений, но и на их обоснование и вывод. К каждой главе дается краткая историческая справка, повышающая интерес к восприятию материала главы.

Справочный материал книги представлен таблицами, определениями понятий, законами. Числовые данные даются по новейшим источникам. Приведены многочисленные примеры рассуждений и расчетов, помогающие понять суть теорий.

Авторы выражают глубокую благодарность академику РАО Владимиру Андреевичу Попкову и всему коллективу кафедры общей химии Сеченовского Университета за уроки образования — как в широком, так и в формальном смысле этих слов, — результаты которых так или иначе отразились в этом труде.

ВВЕДЕНИЕ

Все, что нас окружает, — предметы природы, изделия промышленности, мы сами — состоит из веществ, пределом разложения которых при повышении температуры до 3000–4000 °С являются атомы.

Согласно результатам современных исследований Вселенной, материя с атомной структурой составляет около 4% всей массы в наблюдаемом пространстве. Остальная масса — это излучение и так называемая темная материя, выявляемая только по ее гравитации, но природа которой совершенно не ясна. Нет сомнений в том, что для нас, человечества, исключительно важна атомная материя, так как живой мир Земли, к которому мы принадлежим, основан на этой самой материи.

Преобразования веществ человек начал целенаправленно осуществлять уже в первобытные времена, и постепенно это направление деятельности расширялось и усложнялось. Преобразования веществ наблюдались в явлениях, сопровождающих смену времен года и при пожарах; осуществлялись в гончарном деле, металлургии, изготовлении стекла, крашении тканей, выделке шкур, приготовлении лечебных средств и напитков. Опытные мастера совершенствовали свое производство, подбирая удачный состав смесей, используя случайные производственные находки. Все это могло обеспечить лишь очень медленный прогресс. Ускорить прогресс невозможно было без науки, и она начала стихийно создаваться усилиями отдельных людей, которые задумывались над причинами всего происходящего вокруг и сущностью вещей. Зарождающаяся наука не могла развиваться без письменности. У разных народов были изобретены различные варианты письменности. Без ведения записей невозможно было бы сохранить накопленный опыт.

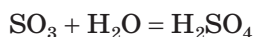
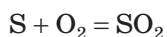
Из первого тысячелетия до Р. Х. до нас дошли имена греческих мыслителей, создававших умозрительные теории устройства природы и человека. Их рассуждения и выводы принято называть натурфилософией, а самих мыслителей — философами. Слово «атом» в греческом языке (*ατομο*, *ατομος*) означает «неделимый». Так в натурфилософии Древней Греции называли предполагаемые частицы, являющиеся пределом измельчения любых тел и веществ. Идею существования атомов развивал философ Демокрит в V в. до Р. Х. Атомистика, т. е. учение о существовании атомов, не угасала на протяжении всех последующих веков. Натурфилософия охватывала все начатки знаний, которые теперь мы относим к математике, физике, химии, биологии, медицине, технике.

В следующем тысячелетии научные знания расширялись главным образом на Арабском Востоке. Наблюдения удивительных химических явлений наводили на мысль о необычайных возможностях превращений веществ. Отсюда возникла идея превращения легкодоступных металлов в золото, положившая начало алхимии. Идеи и бесконечные поиски алхимиков способствовали совершенствованию методов работы с химическими препаратами и сыграли определенную положительную роль, хотя и происходила трата времени и средств на ложные, тупиковые поиски.

С XIII в. оживилась научная мысль в Европе. Начали открываться университеты. Среди факультетов в европейских университетах непременно имелись медицинские факультеты, и именно выпускаемые ими врачи нередко переходили в ряды алхимиков, а потом и химиков.

В средневековом мире по мере развития и совершенствования ремесел были открыты сильные кислоты. Несмотря на опасность для работников, эти вещества получили широкое применение благодаря замечательным превращениям веществ, проводимым с их участием. Три главные кислоты, серная, азотная и соляная, известны не только химикам, но и вообще всем как соединения, имея дело с которыми надо проявлять большую осторожность и соблюдать инструкции.

Можно предполагать, что первой была получена серная кислота H_2SO_4 , так как она может образовываться самопроизвольно из природных веществ:



От мастеров требовалось изобрести способ получения кислоты в концентрированном виде. Одним из способов было термическое разложение сульфатов с низкими температурами разложения, например $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Имея концентрированную серную кислоту, можно было путем перегонки получать другие кислоты. Использование азотной кислоты описано в трактатах Джабира в VIII в. Соляную кислоту впервые получил Василий Валентин в начале XVI в. в Германии. Личность Василия Валентина не ясна. Возможно, что это псевдоним какого-то образованного монаха-алхимика.

Химия как наука возникла приблизительно в начале XVII в. в условиях общего повышения интереса к освоению и расширению знаний. Одаренные выходцы из состоятельных классов общества создавали свои лаборатории и проводили опыты просто из стремления понять сущность веществ и их превращений. Началось накопление экспериментальных данных об атомном строении вещества, закончившееся прямым подтверждением реальности атомов. Важнейшие

«блоки» в становлении научной химии были заложены английским ученым Робертом Бойлем (1627–1691). Он разграничил понятия простого тела (элемента) и смешанного тела (сложного вещества). Элементом по Бойлю должно быть вещество, а не некое неуловимое начало типа огня, сухости, холода. Бойль обосновал необходимость эксперимента в химии, как заранее спланированного опыта, позволяющего подтвердить или опровергнуть какие-то научные идеи и предположения. Бойль обнаружил увеличение массы металла после прокаливании его на воздухе, но не дал этому факту верного объяснения. В тот момент истории еще не было представления о том, что в превращении вещества может участвовать какая-то часть воздуха. Если бы Бойль провел опыт с металлом в запаянной реторте, то смог бы открыть закон сохранения массы. Это открытие было сделано уже в следующем веке М. В. Ломоносовым (1748), а позднее и А. Лавуазье (1789).

Исследования газов сыграли важную роль в развитии атомно-молекулярного учения. Во второй половине XVIII в. в химии был период, названный пневматической химией, когда особый интерес исследователей обратился к газам. Самые известные ученые этого периода — Дж. Блэк (1728–1799), Г. Кавендиш (1731–1810), Дж. Пристли (1733–1804), Д. Резерфорд (1749–1819), К. Шееле (1742–1786). Пневматики установили, что воздух состоит из нескольких газов, а также открыли много газообразных веществ.

В древности по мере развития ремесел и знаний о природе человек сталкивался с возрастающим числом веществ, которые получали названия, происхождение которых трудно установить. В алхимический период заметно возросло количество известных соединений, и присваиваемые им названия отражали их свойства или источники получения. Так было вплоть до конца XVIII в., когда уже развивалась химическая наука и стало трудно ориентироваться в названиях многочисленных веществ. В 1782 г. французский ученый Г. де Морво высказал идею о необходимости систематизации их названий. Была создана комиссия, в которую входили известнейшие ученые — А. Л. Лавуазье, Г. де Морво, А. Ф. Фуркруа и К. Л. Бертолле — и которая представила в 1787 г. проект химической номенклатуры. Каждому химическому веществу присваивалось название, характеризующее его состав.

В этом проекте номенклатуры простые вещества были разделены на металлы и неметаллы. Сложные вещества получили названия, состоящие из двух слов, указывающих на принадлежность вещества к определенному классу и виду, подобно ботаническим названиям растений. Например, среди веществ класса кислот появились названия «серная кислота», «фосфорная кислота», «борная кислота», «уксусная кислота» и т. д.

К началу XIX в. было известно уже 43 химических элемента. Для удобного выражения состава веществ и для написания хими-

ческих текстов понадобилась разработка химической символики. За выполнение этой задачи взялся один из крупнейших химиков шведский ученый Й. Я. Берцелиус. Элементы-неметаллы он предложил обозначать первой буквой их латинского названия. Для металлов он стал использовать две первые буквы названия. Для неметаллов, начинающихся с одной и той же буквы, также потребовалось использовать две первые буквы (сера S и селен Se). В дальнейшем для вновь открываемых элементов допускались отклонения от этих правил, в отдельных случаях изменялись символы элементов, но в общем символика Берцелиуса используется по сей день.

Для записи формул сложных веществ Берцелиус предлагал излишне запутанные правила. Они не вошли в арсенал химического языка. Но позднее он ввел формулы веществ, в которых число атомов элемента в составе вещества обозначалось верхним индексом. Практически применялись иногда верхние, иногда нижние числовые индексы. Верхние индексы использованы, например, в первых изданиях «Основы химии» Д. И. Менделеева. В XX в. стали применяться только нижние индексы.

Также Й. Я. Берцелиус, который уже упоминался как автор символики химических элементов, разрабатывал химическую номенклатуру. Он впервые применил приставки, суффиксы и окончания для формирования систематических названий химических соединений. Берцелиус также построил электрохимический ряд элементов, который в настоящее время может рассматриваться как ряд по повышению электроотрицательности атомов.

С созданием формул веществ появилась возможность записи химических превращений в виде уравнений химических реакций. В 1823 г. запись химического взаимодействия веществ в форме уравнения реакции предложил Й. Деберейнер. В 1826 г. французский химик Ж. Дюма применил уравнения химических реакций уже в законченном виде. Эти уравнения не сразу приняли известную нам форму. Например, в изданиях второй половины XIX в. встречаются уравнения, в которых формулы исходных веществ разделены знаком «+», а формулы продуктов записаны через запятые. Уравнения обратимых реакций со знаком обратимости появились в учебниках только в прошлом веке.

Раздел науки «химия комплексных соединений» появился в химии довольно поздно — в самом конце XIX в. К этому времени учеными в разных странах было синтезировано достаточно много химических соединений, которые не подчинялись установленным представлениям о валентности элементов. Состав большинства известных веществ соответствовал обычно наблюдаемым валентностям, но были известны и такие вещества, которые обнаруживали способность к реакциям присоединения, в результате чего получались новые вещества с отклонениями от нормальной валентности.

В XIX в. атомистика прочно вошла в теоретическую и практическую химию. В конце XIX — начале XX в. была экспериментально доказана сложная структура атома в результате открытия явления радиоактивности урана (А. А. Беккерель) и открытия частиц, составляющих атом (Дж. Дж. Томсон, Э. Резерфорд). В первой трети XX в. теория строения атома приняла законченный вид, а также были открыты все устойчивые химические элементы. Подробности приведены в следующей хронологической последовательности открытий.

Вехи развития представлений об атомах и атомно-молекулярного учения

1624 — П. Гассенди ввел понятие *молекула*.

1637 — Р. Декарт разработал корпускулярную теорию материи и ввел понятие о трех формах частиц, составляющих все тела.

1661 — Р. Бойль развил представление о *химическом элементе*.

1741 — М. В. Ломоносов дал определение *элемента (атома), корпускулы (молекулы), простых и смешанных веществ*.

1789 — А. Лавуазье предложил первую классификацию элементов — «Таблицу простых тел».

1799 — Л. Пруст высказал идею о постоянстве состава химических соединений.

1803 — Дж. Дальтон сформулировал основные положения *атомной теории*, ввел понятие *атомный вес*, составил таблицу атомных весов, приняв атомный вес водорода за единицу.

1812–1819 — Й. Берцелиус предложил электрохимическую классификацию элементов, ввел современные символы химических элементов. Также он предложил кислородную шкалу атомных весов, приняв *массу кислорода* равной 100.

1815 — У. Праут высказал гипотезу, по которой все элементы состоят из первичной материи — атомов водорода.

1829 — И. Деберейнер предложил объединять сходные химические элементы в *триады*.

1833 — М. Годен разграничил понятия *атом* и *молекула* и ввел представление об одно-, двух- и многоатомных молекулах.

1841 — Й. Берцелиус ввел понятие *аллотропия*.

1848 — Ш. Жерар предложил *унитарную систему* химии, четко разграничил понятия *атом, молекула, эквивалент*.

1857 — А. Кекуле развил представления об *основности (атомности)*, подразделив элементы на одно-, двух- и трехосновные. Также он предположил четырехосновность углерода.

1858–1859 — С. Канниццаро четко разграничил понятия *атом, молекула, эквивалент* на основе закона Авогадро. Уточнил основные положения атомно-молекулярной теории.

1860 — Ж. Стас опубликовал результаты определения атомных масс многих элементов.

1865 — Дж. Ньюлендс предложил *закон октав*, впервые обратив внимание на периодичность свойств химических элементов.

1865 — Й. Лошмидт рассчитал число молекул газа в 1 см^3 при нормальных условиях (число Лошмидта $2,1 \cdot 10^{19}$).

1869 — 1 марта Д. И. Менделеев опубликовал таблицу «Опыт системы элементов». Этот день считается днем открытия *периодического закона*.

1871 — Н. Локьер предположил, что на Солнце есть элемент гелий, неизвестный на Земле.

1875 — П. Лекок де Буабодран открыл галлий — предсказанный Менделеевым элемент с предварительным названием *экаалюминий*.

1879 — Л. Нильсон открыл скандий — предсказанный Менделеевым элемент с предварительным названием *экабор*.

1886 — У. Крукс высказал предположение, что у элементов могут быть разновидности атомов, различающиеся по атомным весам.

1894 — У. Рамзай и У. Рэлей открыли первый благородный газ — аргон.

1895 — У. Рамзай и У. Крукс открыли земной гелий.

1896 — А. Беккерель открыл испускание невидимых лучей солями урана (явление *радиоактивности*).

1897 — Дж. Томсон и Э. Вихерт независимо друг от друга открыли электрон.

1898 — М. Кюри и П. Кюри открыли полоний и радий и ввели термин *радиоактивность*.

1900 — М. Планк заложил основы *квантовой теории*.

1900 — Э. Эррера предложил размещать благородные газы в отдельной нулевой группе периодической таблицы.

1903 — У. Рамзай и Ф. Содди обнаружили, что при радиоактивном распаде радия и радона образуется гелий, чем подтвердили возможность превращения химических элементов.

1905 — А. Вернер предложил длиннопериодный вариант периодической таблицы элементов.

1907 — Ж. Урбэн открыл лютеций — последний из имеющихся в природе лантаноидов.

1908 — У. Рамзай высказал идею, что электрон осуществляет связь между двумя атомами.

1908 — Ж. Перрен экспериментально доказал реальное существование молекул.

1910 — Р. Милликен экспериментально определил заряд электрона.

1911 — Э. Резерфорд предложил *ядерно-планетарную модель* атома.

1912 — У. Л. Брэгг заложил основы *рентгеноструктурного анализа*.

1913 — Н. Бор сформулировал постулаты квантовой теории атома.

1913 — А. Ван дер Брук предположил, что порядковый номер элемента в периодической таблице численно равен заряду его атома.

1913 — Г. Мозли открыл связь частоты рентгеновского излучения атома с порядковым номером элемента, чем подтвердил предположение Ван дер Брука.

1913 — Ф. Содди открыл явление изотопии и ввел термин *изотопы*.

1913 — У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг определили структуру алмаза.

1914 — Р. Мейер предложил размещать лантаноиды в побочной подгруппе 3-й группы периодической таблицы.

1914 — Э. Резерфорд предположил, что возможно искусственное превращение элементов.

1916 — В. Коссель опубликовал вариант периодической таблицы, в которой впервые были представлены порядковые номера элементов.

1919 — Э. Резерфорд впервые осуществил ядерную реакцию превращения элементов.

1920 — Э. Резерфорд предложил термин *протон*, высказал предположение о существовании *нейтрона* (атома нулевого элемента) и тяжелого изотопа водорода.

1920 — Ф. Астон открыл у хлора два изотопа с массовыми числами 35 и 37.

1921 — Н. Бор развил представления о строении электронных оболочек атомов, дал физическое обоснование периодичности и разработал теорию периодической системы элементов.

1923 — Л. де Бройль выдвинул идею о *волновой природе* электрона.

1925 — В. Паули сформулировал принцип запрета — *принцип Паули*.

1926 — Э. Шредингер вывел основное уравнение квантовой механики — *уравнение Шредингера*.

1927 — В. Гайтлер и Ф. Лондон положили начало квантовой химии, произведя квантово-механический расчет молекулы водорода.

1927 — Ф. Хунд сформулировал правила заполнения орбиталей одного подуровня электронами.

1928 — И. Ноддак и В. Ноддак открыли рений, последний оставшийся неизвестным стабильный химический элемент.

1928 — К. Бедряг впервые применил термины *s-элементы*, *p-элементы* и т. д.

1932 — Д. Чедвик открыл *нейтрон*.

1932 — Л. Полинг количественно определил понятие *электроотрицательности*.

1937 — К. Перье и Э. Сегре открыли элемент с $Z = 43$, не имеющий стабильных изотопов. Он был назван технецием.

1940 — Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон синтезировали первый транс-урановый элемент нептуний, $Z = 93$.

1940 — К. А. Петржак и Г. Н. Флеров открыли *спонтанное деление* урана.

1944 — Г. Сиборг выдвинул *актиноидную концепцию* размещения тяжелых элементов (актиний и следующие за ним) в периодической таблице.

1945 — Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл открыли элемент с $Z = 61$ (прометий), заполнив последнюю пустую клетку в периодической таблице.

1947 — Т. Коман предложил термин *нуклид* для вида атомов с одним и тем же массовым числом и зарядом ядра.

1955 — А. Гиорсо, Б. Харвей, Г. Чоппин, С. Томпсон и Г. Сиборг синтезировали элемент $Z = 101$ — менделевий.

1961 — Установлена новая международная атомная единица массы — $1/12$ массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$.

2016 — Официально признано получение атомов элемента № 118, названного *оганесон*. На этом завершён седьмой период таблицы Менделеева.

Глава 1

АТОМЫ КАК ОСНОВА ВЕЩЕСТВА

1.1. Устойчивость и распад атомов

Современное представление об атомах формулируется следующим образом:



Атом — реальная микрочастица вещества, состоящая из субатомных частиц протонов (p^+) и нейтронов (n^0, n) в ядре атома, и электронов (e^-), движущихся под действием притяжения ядра.

Ядерные частицы протоны и нейтроны объединяются понятием *нуклоны*. Важнейшие характеристики субатомных частиц приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Частицы, составляющие атом (субатомные частицы)

Символ	Название	Масса		Заряд	Спин s (вращение)
		Да* (а. е. м.)	$m(e^-) = 1$		
n	нейтрон	1,00866491	1838,683	0	1/2
p^+	протон	1,00727646	1836,152	+1	1/2
e^-	электрон	$5,485799 \cdot 10^{-4}$	1	-1	1/2

* Да — сокращение от другого названия *атомной единицы массы* — дальтон.

Во-первых, важно отметить, что атомы сохраняются при химических реакциях, т. е. их ядра при этом не распадаются на более мелкие части, не объединяются в более крупные ядра, не обмениваются субатомными частицами. Во-вторых, важнейшим и определяющим для химии как науки свойством атомов является их способность объединяться в разнообразные ансамбли, представляющие собой *молекулы* с числом атомов от двух до около тысячи, в *макромолекулы* с числом атомов от 1000 и больше и в кристаллические

структуры с теоретически не ограниченным числом атомов. Все возможные перестройки всех этих ансамблей при взаимодействии веществ, приводящие к образованию новых веществ, называются *химическими реакциями*.

Обобщающими количественными характеристиками атомов являются порядковый номер, Z , и массовое число, A .



Порядковый номер соответствует числу протонов в ядре атома.

Массовое число — это суммарное число протонов и нейтронов в ядре атома.

Число протонов (как частицы с зарядом $+1$) определяет положительный заряд ядра и число электронов в окружении ядра. Числом протонов определяется также принадлежность атома к одному из химических элементов. На заряд ядра не влияют никакие внешние и внутренние факторы. Иначе обстоит дело с массой атома. Массовое число служит округленной характеристикой массы атома, но точное ее значение не совпадает с суммой масс частиц, составляющих атом. Здесь обнаруживается взаимосвязь массы m и энергии E , которая выражается *формулой А. Эйнштейна*

$$E = mc^2,$$

где c — скорость света в вакууме. При образовании атомного ядра выделяется энергия, уносящая заметную часть массы частиц.

Массу атома можно выражать в единицах СИ, но более удобна атомная единица массы, а. е. м. (в западной литературе u), называемая также дальтон, Да. Атомная единица массы определяется как $1/12$ часть массы атома углерода-12 ($^{12}_6\text{C}$). Для перевода в граммы используется коэффициент $1,660539040 \cdot 10^{-24} \text{ г} \cdot \text{Да}^{-1}$.

Пример 1.1.

Проведем точный расчет массы и энергии образования для атома натрия.

Решение. У натрия в природе только одна разновидность атомов (один нуклид) натрий-23. Поэтому натрий и взят для расчета в этом примере. Для многих других элементов пришлось бы выбрать одну из нескольких природных разновидностей атомов. В табл. 1.5 атомных масс нуклидов находим атомную массу натрия: $A(\text{Na}) = 22,98976928 \text{ Да}$. Для расчетов немного округлим ее до $22,98977 \text{ Да}$.

В ядре атома натрия 11 протонов и 12 нейтронов, откуда получается массовое число $11 + 12 = 23$. Масса атома оказалась меньше массового числа. Различие кажется ничтожным, но, если подумать, масса должна бы быть больше числа 23, так как массы ядерных частиц больше единицы (см. табл. 1.1), да еще добавляется масса электронов. Вычислим разницу между массой атома и суммарной массой частиц.

Берем из табл. 1.1 массы частиц, включая электроны, и вычисляем сумму:

$$\Sigma m = \Sigma m(p^+) + \Sigma m(e^-) + \Sigma m(n^0) = 11 \cdot 1,007276 + 11 \cdot 5,4858 \cdot 10^{-4} + 12 \cdot 1,008665 = 23,19005 \text{ Да}$$

Найдем недостающую массу:

$$\Delta m = 23,19005 - 22,98977 = 0,20028 \text{ Да}$$

В пересчете на 1 моль натрия (23 г) это составляет 0,20028 г ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ кг).

Найденное различие между массами частиц и массой образованного ими атома называется *дефект массы*, для которого дается следующее определение:



Дефект массы (B) определяется уравнением $B = Z \cdot m(^1\text{H}) + N \cdot m_n - m_a$, где Z — атомный номер, $m(^1\text{H})$ — масса атома водорода, N — число нейтронов, m_n — масса нейтрона, m_a — масса рассматриваемого атома.

Только у простейшего атома водорода нет дефекта массы.

Расчет, проведенный выше, следует данному определению, но вместо массы водорода по отдельности просуммированы массы протонов и электронов. Что же означает обнаруженное расхождение между суммой масс частиц и реальной массой атома? При образовании 1 моль ядер атомов натрия выделилась энергия, эквивалентная массе $2,0028 \cdot 10^{-4}$ кг. Применяя уравнение Эйнштейна, получаем

$$E = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ Дж} = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ кДж}$$

Этим огромным выделением энергии обусловлена устойчивость ядер атомов. При переходе от легких к тяжелым химическим элементам увеличивается число нуклонов в ядре, и каждый добавленный нуклон, присоединяясь к ядру, повышает дефект массы. Это не означает увеличения прочности ядра. Более точной характеристикой устойчивости ядер является отношение дефекта массы к

массовому числу, B/A , т. е. дефект массы, приходящийся на один нуклон (*упаковочный коэффициент*). Это отношение резко возрастает у легких устойчивых атомов от дейтерия до углерода, а далее растет более медленно до железа ($Z = 26$). После железа значение B/A уменьшается до самого конца таблицы Менделеева. Таким образом, самым устойчивым элементом оказывается железо.

При химических реакциях энергетические эффекты на много порядков величины меньше, чем при образовании атомных ядер, и поэтому измеримое различие между массами исходных веществ и продуктов химической реакции отсутствует.

Интересно сравнить прочность (устойчивость) атомного ядра с прочностью молекулы.

Пример 1.2.

Возьмем по 2 г (т. е. по 1 моль) водорода в виде молекул ${}^1_1\text{H}_2$ и дейтерия в виде отдельных атомов ${}^2_1\text{H}$. Вычислим, сколько энергии выделилось при их образовании.

При образовании 2 г молекул водорода из атомов по реакции $2\text{H} = \text{H}_2$, $\Delta H^\circ = -436 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

выделяется, как видим, 436 кДж энергии (теплоты) (подробнее про энергетику химических реакций см. в гл. 3).

Энергию образования 2 г дейтерия из протонов и нейтронов можно вычислить, найдя дефект массы и применив уравнение Эйнштейна. Значение атомной массы дейтрона 2,013553:

$$\Delta m = 1,007276 + 1,008665 - 2,013553 = 0,002388 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Вычисляем энергию, соответствующую этому дефекту массы:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0,002388 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,001 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 = \\ &= 2,149 \cdot 10^{11} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,149 \cdot 10^8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Теперь можно написать уравнение

$$p^+ + n^0 = {}^2_1\text{H}, \Delta H^\circ = -2,15 \cdot 10^8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Найдем отношение вычисленных значений энергии образования дейтронов и молекул водорода:

$$\frac{2,15 \cdot 10^8 \text{ кДж}}{436 \text{ кДж}} = 4,93 \cdot 10^5 \approx 500\,000$$

Эти превращения представлены на рис. 1.1 в логарифмическом масштабе.

Энергия, выделившаяся при образовании 1 моль ядер дейтерия из протонов и нейтронов почти в 500 тысяч раз больше, чем при

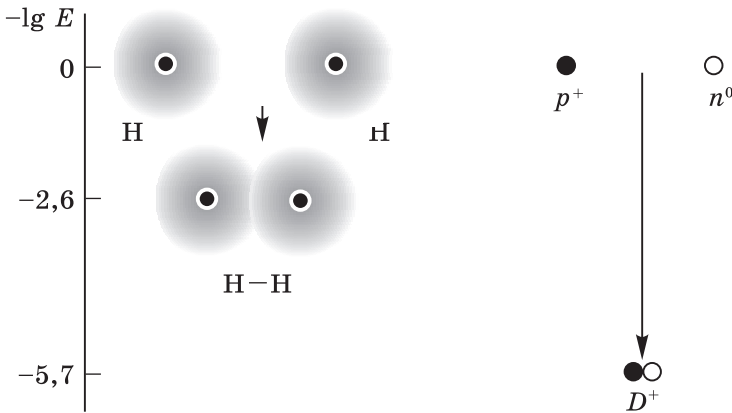


Рис. 1.1. Изменение энергии при образовании 2 г диводорода из атомов и 2 г дейтерия из протонов и нейтронов

образовании 2 г молекулярного водорода из атомов. Таковы масштабы энергетических явлений при образовании атомов из протонов и нейтронов и при образовании молекул из атомов.

Хорошо известно явление *радиоактивности* — распада неустойчивых атомов с большим выделением энергии. Совместимо ли это с только что сделанными выводами об устойчивости атомных ядер? Суть в том, что ядра атомов не распадаются на составляющие их частицы. Под радиоактивным распадом подразумевается только самопроизвольный вылет заряженных частиц, а также нейтронов и γ -квантов из ядер атомов. После этого остается атомное ядро с изменившимся порядковым номером и (не всегда) массовым числом. Известны следующие основные виды радиоактивного распада:

- α -Распад: ядро выбрасывает α -частицу, представляющую собой ядро атома гелия-4. У остающегося атома атомный номер уменьшается на две единицы, а массовое число — на четыре единицы. α -Распад встречается только у тяжелых атомов, начиная с неодима ($Z = 60$).
- β^- -Распад: ядро испускает β^- -частицу, т. е. электрон, движущийся с очень большой скоростью. При этом в ядре один нейтрон превращается в протон и атомный номер увеличивается на единицу. Известен и β^+ -распад с вылетом позитрона и уменьшением атомного номера на единицу.
- Электронный захват (ЭЗ). Электрон с самой первой К-оболочки захватывается ядром и нейтрализует заряд протона, превращающегося в нейтрон с испусканием нейтрино. Атомный номер уменьшается на единицу.

К редким, но практически значимым видам радиоактивности относится *спонтанный распад* (СР), при котором ядро атома распадается на две неравные части. Они становятся ядрами двух более легких атомов. Спонтанный распад идет с относительно большой

скоростью у трансурановых элементов. Спонтанный распад атомов происходит при работе атомных реакторов.

Все виды радиоактивного распада могут сопровождаться электромагнитным γ -излучением, имеющим меньшую длину волны, чем рентгеновские лучи (см. табл. 1.2). При ядерных превращениях нередко образуются ядра в метастабильном состоянии, переходящие затем в более устойчивые с испусканием γ -кванта. Это явление выделяется в отдельный вид радиоактивного распада и называется *изомерным переходом*. При этом сохраняется как массовое число, так и порядковый номер. Иногда ядро в метастабильном состоянии способно существовать в течение значительного времени.

Таблица 1.2

**Условные границы диапазонов электромагнитного излучения
(расшифровку приставок к кратным единицам измерения
см. в табл. Приложения)**

Диапазон	Длина волны	Частота, Гц
Радиокommunikационный	10 км — 1 мм	30 кГц — 300 ГГц
Микроволновой	1 мм — 100 мкм	300 ГГц — 30 ТГц
Инфракрасный дальний	10 — 1 мкм	30 — 300 ТГц
Инфракрасный ближний	1 мкм — 680 нм	300 ТГц — 3 ПГц
Видимый свет	680 — 380 нм	440 — 790 ТГц
Ультрафиолетовый ближний	380 — 100 нм	790 — 3000 ТГц
Ультрафиолетовый вакуумный	100 — 10 нм	3 — 30 ПГц
Рентгеновские лучи мягкие	10 — 0,1 нм	30 — 3000 ПГц
Рентгеновские лучи жесткие	100 — 20 пм	3 — 15 ЭГц
γ -Излучение	20 — 0,2 пм	15 — 150 ЭГц
Космическое γ -излучение	< 0,2 пм	> 150 ЭГц

Распад разных радиоактивных атомов характеризуется разным темпом, который принято характеризовать периодом полураспада, $T_{1/2}$. Процесс распада связан с внезапным мгновенным появлением возбужденного ядра как следствия принципа неопределенности Гейзенберга. Считается, что распад неизбежен даже для протона, но для него $T_{1/2}$ оценивается значением более $2,8 \cdot 10^{23}$ лет.

Задачи и вопросы

1. Рассчитайте дефект массы природного марганца в граммах на моль и в единице энергии кДж/моль. Точное значение его атомной массы — 54,938044 Да.

2. Атомное ядро с зарядом $+41$ может подвергнуться как β^+ -распаду, так и электронному захвату. К какому химическому элементу относится исходное ядро и ядра каких элементов образуются в результате превращения?
3. В ядро какого химического элемента превратится атомное ядро с зарядом $+32$ в результате двойного β^- -распада?
4. При спонтанном делении ядра атома плутония одним из двух образовавшихся осколков явилось ядро атома цезия. К какому химическому элементу принадлежит второй осколок?

1.2. Химические элементы и нуклиды

Понятие *химический элемент* в практической химии возникло гораздо раньше, чем было доказано существование атомов. Химический элемент мыслился как вещество, не разложимое на составные части. Например, металлы медь, олово, золото, железо и все остальные невозможно разложить на какие-то другие вещества. Неметаллы серу, графит, бром тоже невозможно как-либо разложить. Все эти вещества и стали считаться химическими элементами.

Далее в химической науке постепенно складывалось представление о том, что вещества вообще не могут считаться химическими элементами. Вещества могут плавиться и затвердевать, изменять кристаллическую форму, испаряться и конденсироваться, растворяться и выделяться из раствора. Все эти изменения не могут относиться к химическим элементам, так как элемент неизменяем, и фундаментальным его свойством является сохранение при химических реакциях.

Исходя из этих и некоторых других аргументов, химики и физики пришли к следующему определению химического элемента:



Химическим элементом называется вид атомов с одинаковым зарядом ядра (числом протонов в ядре).

Химический элемент является научным понятием, обобщением достигнутых наукой результатов. Для проведения любых химических реакций, технологических процессов берутся вещества, но не элементы. Вещества состоят из каких-то интересующих экспериментатора элементов, но сами вещества не могут считаться элементами. Если вещество состоит из атомов одного вида (из одного элемента), то это *простое* вещество. Выше были взяты примеры простых веществ меди, олова, золота, железа, серы, графита, брома. Вещества, состоящие из двух элементов, такие как оксиды, называются *бинар-*

ными соединениями. Если вещество состоит из трех и более элементов, то это *многоэлементное* соединение. Старое понятие химического элемента оставило отпечаток в совпадении названий элементов и простых веществ. Особый случай — углерод. В русском языке это только название элемента, а простые вещества называются *алмаз, графит, фуллерен* и др. Углерода как вещества не существует.

Упомянутые вещества алмаз, графит, фуллерен являются примером *аллотропии*, т. е. образования одним химическим элементом двух и более простых веществ. Это явление тоже одна из причин, по которым простые вещества нельзя считать химическими элементами. Еще пример — два вещества, образуемые атомами кислорода. Обычный кислород (дискислород) O_2 и озон (трикислород) O_3 странно было бы называть химическими элементами. Это *аллотропы* или *аллотропные модификации*, относящиеся к химическому элементу кислороду. Отметим, что большинство авторов предпочитают использовать термин *аллотропные модификации*. Однако можно задать вопрос: модификации чего? То ли модификации химического элемента, то ли друг друга? Вариант *аллотропы* предпочтительнее и вполне соответствует принципам научного словообразования, например изомерия — изомер, аллотропия — аллотроп.

Из химических элементов состоит все, что доступно непосредственному наблюдению, и мы сами. В природе химические элементы находятся в земле под ногами, в горных породах, в океанах и морях, в воздухе, в биоте. Усредненное содержание элементов, или *кларки*, в земной коре, водных бассейнах и атмосфере приведено в табл. 1.3. Содержание элемента в земной коре определяется с ошибкой, превышающей 10–15%, поэтому данные в разных источниках расходятся.

Таблица 1.3

Массовые доли (кларки) химических элементов

Номер в порядке убывания	Элемент	Кларк, г/т	Атомная доля от природной смеси элементов, %
1	Кислород	$474 \cdot 10^3$	60,9
2	Кремний	$277 \cdot 10^3$	20,3
3	Алюминий	$82 \cdot 10^3$	6,25
4	Железо	$50 \cdot 10^3$	1,84
5	Кальций	$35,3 \cdot 10^3$	1,81
6	Натрий	$25 \cdot 10^3$	2,24
7	Калий	$24 \cdot 10^3$	1,26

Продолжение табл. 1.3

Номер в порядке убывания	Элемент	Кларк, г/т	Атомная доля от природной смеси элементов, %
8	Магний	$20 \cdot 10^3$	1,69
9	Титан	$5,6 \cdot 10^3$	0,24
10	Водород	$1,5 \cdot 10^3$	3,06
11	Фосфор	1000	0,07
12	Марганец	950	0,04
13	Фтор	650	0,07
14	Барий	500	0,007
15	Углерод	480	0,08
16	Стронций	370	0,009
17	Сера	260	0,02
18	Хром	200	0,008
19	Цирконий	200	0,0045
20	Хлор	170	0,01
21	Ванадий	160	0,0065
22	Никель	100	0,0035
23	Рубидий	80	0,002
24	Цинк	80	0,0025
25	Церий	70	0,001
26	Медь	50	0,0016
27	Кобальт	40	0,0014
28	Неодим	38	0,0005
29	Лантан	32	0,0005
30	Иттрий	30	0,0007
31	Азот	25	0,0037
32	Литий	21	0,006
33	Ниобий	20	0,00044

Продолжение табл. 1.3

Номер в порядке убывания	Элемент	Кларк, г/т	Атомная доля от природной смеси элементов, %
34	Галлий	18	0,00053
35	Скандий	16	0,00073
36	Свинец	14	0,00014
37	Торий	12	0,00011
38	Бор	10	0,0019
39	Празеодим	9	0,00013
40	Самарий	8	0,00011
41	Гадолиний	8	0,0001
42	Диспрозий	6	0,000076
43	Гафний	4	0,000046
44	Тербий	4,3	0,000055
45	Иттербий	3,3	0,000039
46	Эрбий	3,3	0,000040
47	Уран	3	0,000026
48	Цезий	3	0,000046
49	Бериллий	2,6	0,00059
50	Олово	2,2	0,000038
51	Европий	2,1	0,000028
52	Тантал	2	0,000023
53	Германий	1,8	0,000051
54	Бром	1,6	0,000041
55	Мышьяк	1,5	0,000041
56	Молибден	1,5	0,000032
57	Гольмий	1,4	0,000017
58	Вольфрам	1	0,000011
59	Лютеций	$510 \cdot 10^{-3}$	0,000006
60	Селен	$500 \cdot 10^{-3}$	0,000013

Окончание табл. 1.3

Номер в порядке убывания	Элемент	Кларк, г/т	Атомная доля от природной смеси элементов, %
61	Таллий	$450 \cdot 10^{-3}$	0,0000045
62	Иод	$400 \cdot 10^{-3}$	0,0000065
63	Тулий	$270 \cdot 10^{-3}$	0,0000033
64	Индий	$250 \cdot 10^{-3}$	0,0000045
65	Сурьма	$200 \cdot 10^{-3}$	0,0000034
66	Висмут	$200 \cdot 10^{-3}$	0,0000020
67	Кадмий	$110 \cdot 10^{-3}$	0,0000020
68	Серебро	$70 \cdot 10^{-3}$	0,0000013
69	Ртуть	$50 \cdot 10^{-3}$	0,00000051
70	Теллур	$10 \cdot 10^{-3}$	0,00000016
71	Золото	$5 \cdot 10^{-3}$	0,000000052
72	Рутений	$1 \cdot 10^{-3}$	0,000000020
73	Родий	$1 \cdot 10^{-3}$	0,000000020
74	Платина	$1 \cdot 10^{-3}$	0,000000010
75	Палладий	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,000000012
76	Рений	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,000000004
77	Осмий	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,000000001
78	Иридий	$0,01 \cdot 10^{-3}$	0,0000000001

Атомы могут находиться в разных состояниях в составе молекул и кристаллических структур, теряя и приобретая внешние электроны или объединяя их в электронные пары с другими атомами. Все эти изменения не затрагивают атомное ядро, что и обнаруживается в сохранении атомов при химических превращениях веществ.

Понятием «химический элемент» охватываются атомы с одинаковым зарядом ядра, или, иначе, с одинаковым числом протонов в ядре. При этом ничего не сказано о нейтронах. Их число может изменяться в довольно широких пределах при одном и том же числе протонов. Так возникают различающиеся по массе атомы одного и того же химического элемента. Например, в ядре устойчивого атома натрия 11 протонов ($Z = 11$) и 12 нейтронов. Кроме того, получены разновидности атомов натрия, содержащие от 7 до 26 нейтронов.

Устойчивой разновидностью являются только природные атомы натрия с двенадцатью нейтронами. Все остальные разновидности атомов натрия неустойчивы. Аналогичные разновидности атомов, называемые изотопами, известны и у всех остальных химических элементов.



Изотопы — это виды атомов с одинаковым зарядом ядра, но разным массовым числом.

Число атомов, различающихся между собой по характеристикам заряда ядра и массы, очень велико, оно приближается к 3200, причем открываются и искусственно получают новые, ранее неизвестные разновидности атомов. Вместе с тем известно всего 118 химических элементов. Следовательно, на каждый химический элемент в среднем приходится 27 изотопов.

Слово *изотопы* в переводе означает «стоящие на одном месте», т. е. в одной клетке периодической таблицы. Из смысла слова следует, что изотопы имеют только множественное число. Химический элемент, не имеющий природных изотопов, состоит весь из одинаковых атомов, и применение к нему понятия «изотоп» неуместно. Но в контексте все же трудно обойтись без единственного числа. Например: «Среди 28 изотопов марганца только один устойчивый». В конце фразы подразумевается слово *изотоп*.

Изотопы имеются уже у первого химического элемента в таблице Менделеева — водорода. Легчайший водород с массовым числом 1, ядро которого является одиночным протоном, — самый распространенный атом во всей Вселенной. Этот вид водорода имеет дополнительное название *протий* (*первый*). Если к ядру протия добавляется нейтрон, то получается водород с массовым числом 2 (рис. 1.2), который имеет название *дейтерий* (*второй*). Это более редкие атомы. В природе на один атом дейтерия приходится почти 8700 атомов протия. Следующая разновидность атомов водорода — *третий* (*третий*) с двумя нейтронами в ядре и массовым числом 3. Третий неустойчив (радиоактивен). Его атомы подвержены β^- -распаду с превращением в атомы гелия-3. Период полураспада $T = 12,31$ года.

В экспериментах с быстрыми частицами обнаружены еще три разновидности атомов водорода с массовыми числами 4, 5 и 6. Они крайне неустойчивы и распадаются за ничтожные доли секунды ($\sim 10^{-22}$ с и меньше). Столь неустойчивые изотопы называют *резонансами*.

Вследствие недостаточности понятия *изотопы* потребовалось ввести еще и понятие *нуклид*, подразумевающее каждую отдельную разновидность атомов.

Бабков Александр Васильевич – профессор, доктор химических наук; длительное время преподавал химию студентам Сеченовского Университета; автор более 30 учебников и учебных пособий по химии.

Бабков Петр Александрович – провизор, окончил фармацевтический факультет Сеченовского Университета.

Эта книга – незаменимый помощник для тех, кто выбрал химию своей будущей профессиональной деятельностью и хочет блестяще сдать ЕГЭ, поступить в вуз и успешно осваивать образовательную программу младших курсов.

В этом пособии последовательно рассматривается весь комплекс вопросов, связанных с теорией химических реакций и атомами как микрочастицами вещества, сохраняющимися при любых химических превращениях. Оно ориентировано на углубленное изучение этих фундаментальных разделов химии; включает также современный подход к решению расчетных задач, позволяющий глубже понять принципиальную основу решения, и сократить запись решения. Также здесь имеется обширный справочный материал как в виде таблиц, так и в виде словаря химических терминов и понятий.

Книга будет интересна и полезна учащимся старших классов общеобразовательных школ, абитуриентам, студентам младших курсов, учителям химии и всем, у кого сохраняется интерес к химии.