

Г. П. ХОМЧЕНКО

**ПОСОБИЕ
ПО ХИМИИ
для поступающих
в вузы**

4-е издание, исправленное и дополненное

Москва
«Новая Волна»
2002

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729
Х76

Хомченко Г. П.
Х76 Пособие по химии для поступающих в вузы. — 4-е изд.,
испр. и доп. — М.: ООО «Издательство Новая Волна»:
Издатель Умеренков, 2002. — 480 с.: ил.

ISBN 5-7864-0142-1 (Изд. Новая Волна)

ISBN 5-94368-003-9 (Изд. Умеренков)

В пособии освещены все вопросы приемных экзаменов по химии. Для лучшего усвоения курса химии приведены некоторые дополнительные сведения. После каждой главы даются типовые задачи с решениями и задачи для самостоятельной работы.

Книга предназначена поступающим в вузы. Она также может быть рекомендована преподавателям химии при подготовке учащихся к сдаче выпускных экзаменов за курс средней школы.

УДК 373.167.1:54

ББК 24я729

ISBN 5-7864-0142-1 (Изд. Новая Волна)

ISBN 5-94368-003-9 (Изд. Умеренков)

© Хомченко Г. П., 2001

© ООО «Издательство Новая Волна», 2001

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вступительный экзамен по химии проводится во многих высших учебных заведениях, ведущих обучение по химическим, химико-технологическим, биологическим, медицинским, техническим и некоторым другим специальностям. Подобный экзамен предусмотрен и в некоторых средних специальных заведениях (колледжах, техникумах), программа которых составлена на базе средней школы. В пособии освещены все основные вопросы курса химии, входящие в программу для поступающих в вузы.

Первое издание «Пособия по химии для поступающих в вузы» было выпущено профессором Г. П. Хомченко в 1963 г. в издательстве Московского университета. С тех пор книга неоднократно переиздавалась, совершенствовалась, перерабатывалась и дополнялась в соответствии с изменением программы по химии для поступающих в вузы, появлением новых требований, введением международной системы единиц (СИ) и новой химической номенклатуры. Настоящее издание, соответствующее современным требованиям, подготовлено к печати доцентом И. Г. Хомченко. В процессе переработки были сохранены манера изложения, логичность и доступность при объяснении всех вопросов — тот стиль, который характерен для книг Г. П. Хомченко и обуславливает их популярность.

В пособии изложен материал по химии, изучаемый в средней школе. Однако расположение материала отличается от школьных учебников, поскольку основная задача — повторить курс химии, а не изучать его заново. В первой части рассматриваются основные понятия и законы, общетеоретические основы химии, на их базе рассматривается неорганическая химия (вторая часть) и органическая химия (третья часть). Такое построение книги позволяет излагать весь фактический материал на теоретической основе. В пособии имеется материал, который не всегда включается в программу для поступающих в вузы, но по мнению автора его присутствие желательно, так как он способствует более глубокому изучению и пониманию курса.

Книга содержит все необходимые для абитуриента разделы курса химии, но это не означает, что в ней можно найти ответы абсолютно на все вопросы, которые могут быть предложены абитуриентам. Ответ на многие экзаменационные вопросы требует хорошего понимания материала, умения его творчески использовать. Кроме того, некоторые вузы требуют знаний, которые связаны с профилем выбранной специальности. Например, для поступающих в медицинские и биологические вузы желательно знать об использовании химических веществ и процессов в медицине, их участия в биологических процессах. Поэтому в качестве дополнения к данному пособию надо использовать рекомендации и методическую литературу для абитуриентов выбранного вуза, особенно если в нем предъявляются повышенные требования к поступающим.

Важную роль в процессе подготовки к экзамену по химии играют задачи. Их решение способствует неформальному усвоению теоретического курса. Они включаются в экзаменационные билеты на устных экзаменах, кроме того, в некоторых вузах проводятся письменные экзамены, на которых предлагаются только задачи. В настоящем пособии рассматриваются лишь некоторые наиболее типовые задачи с решениями. Для более подробного изучения данного вопроса мы рекомендуем книгу Г. П. Хомченко и И. Г. Хомченко «Сборник задач по химии для поступающих в вузы» (4-е изд., испр. и доп. М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2001).

Наиболее эффективна подготовка к экзамену с параллельным использованием обеих книг.

И. Г. Хомченко

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет химии

Химия изучает состав, свойства и превращения веществ, а также явления, которые сопровождают эти превращения.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский ученый М. В. Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел... состав тел... объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Свое оригинальное и очень точное определение химии дал другой великий русский химик Д. И. Менделеев в знаменитой книге «Основы химии». По Менделееву, *химия — это учение об элементах и их соединениях*.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир. Она тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, геологией. Многие разделы современной науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия. Химия тесно связана также с другими отраслями науки и техники. В ней широко применяются математические методы, используются расчеты и моделирование процессов на электронно-вычислительных машинах.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых, кроме отмеченных выше, неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

Объектом изучения химии являются вещества. Обычно их подразделяют на *смеси и чистые вещества*. Среди последних выделяют *простые и сложные*. Простых веществ известно более 400, а сложных веществ — намного больше: несколько сот тысяч, относящихся к неорганическим, и несколько миллионов органических.

Курс химии, изучаемый в средней школе, можно разделить на три основные части: общую, неорганическую и органическую химию. *Общая химия* рассматривает основные химические понятия,

а также важнейшие закономерности, связанные с химическими превращениями. Этот раздел включает основы из различных разделов современной науки: физической химии, химической кинетики, электрохимии, структурной химии и др. *Неорганическая химия* изучает свойства и превращения неорганических (минеральных) веществ. *Органическая химия* изучает свойства и превращения органических веществ.

§ 2. Роль химии в промышленности и сельском хозяйстве

Во все времена химия служит человеку в его практической деятельности. Еще в древности возникли ремесла, в основе которых лежали химические процессы: получение металлов, стекла, керамики, красителей.

Большую роль играет химия в современной промышленности. Химическая и нефтехимическая промышленность являются важнейшими отраслями, без которых невозможно функционирование экономики. Среди важнейших продуктов следует назвать кислоты, щелочи, соли, минеральные удобрения, растворители, масла, пластмассы, каучуки и резины, синтетические волокна и многое другое. В настоящее время химическая промышленность выпускает несколько десятков тысяч наименований продукции.

Исключительно важную роль играют химические продукты и процессы в энергетике, которая использует энергию химических реакций. Для энергетических целей используются многие продукты переработки нефти (бензин, керосин, мазут), каменный и бурый уголь, сланцы, торф. В связи с уменьшением природных запасов нефти вырабатывается синтетическое топливо путем химической переработки различного природного сырья и отходов производства.

Развитие многих отраслей промышленности связано с химией: металлургия, машиностроение, транспорт, промышленность строительных материалов, электроника, легкая, пищевая промышленность — вот неполный список отраслей экономики, широко использующих химические продукты и процессы. Во многих отраслях применяются химические методы, например, катализ (ускорение процессов), химическая обработка металлов, защита металлов от коррозии. Большую роль играет химия в развитии фармацевтической промышленности: основную часть всех лекарственных препаратов получают синтетическим путем.

Исключительно большое значение химия имеет в сельском хозяйстве, которое использует минеральные удобрения, средства за-

щиты растений от вредителей, регуляторы роста растений, химические добавки и консерванты к кормам для животных и другие продукты. Использование химических методов в сельском хозяйстве привело к возникновению ряда смежных наук, например, агрохимии и биотехнологии, достижения которых в настоящее время широко применяются в производстве сельскохозяйственной продукции.

§ 3. Химия и экология

Бурное развитие промышленности, в том числе химической, создало серьезную проблему: необходимость снизить отрицательное ее воздействие на окружающую среду.

Это воздействие проявляется в глобальных масштабах. Происходит загрязнение среды обитания человека вредными отходами производства, выделяется избыточная энергия, истощаются природные ресурсы. Отрицательными следствиями этих процессов являются загрязнение воды и атмосферы, изменение климата в отдельных регионах Земли, уменьшение площадей пахотных земель (из-за загрязнения, эрозии, образования пустыней), вымирание многих видов животных и растений, ухудшение здоровья людей.

Наука, которая изучает взаимоотношение человечества с окружающей средой, получила название «экология». Экология имеет тесную связь с химией. С одной стороны, химическое воздействие на окружающую среду наносит ей большой вред, но, с другой стороны, предупредить деградацию природы можно путем использования химических методов.

Химия и химическая промышленность являются одними из наиболее существенных источников загрязнения окружающей среды. Другими наиболее неблагоприятными в экологическом отношении производствами являются черная и цветная металлургия, автомобильный транспорт и энергетика (главным образом, тепловые станции).

Каковы основные источники загрязнения среды обитания человека? Прежде всего надо отметить, что они могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Газообразные отходы производства образуются при сгорании топлива, выплавке металлов и в других процессах. Большие выбросы вредных газов дают автомобильные двигатели внутреннего сгорания. Газообразные отходы содержат оксид углерода (IV) CO_2 , оксид углерода (II) CO , оксид серы (IV) SO_2 , оксиды азота и другие вредные вещества. В состав газовых выбросов может входить пыль, содержащая углерод в виде

сажи, и другие компоненты. В процессе сжигания топлива расходуется кислород из атмосферы, что также неблагоприятно сказывается на людях, особенно в тех местностях, где мало растений, выработывающих кислород.

Другой источник загрязнения окружающей среды — промышленные и бытовые сточные воды. Многие производства требуют больших количеств воды для промывки, охлаждения и других целей. После использования вода сбрасывается в водоемы. Сточные воды могут содержать многие неорганические соединения, в том числе ионы таких металлов, как ртуть, цинк, кадмий, медь, никель, хром и др. Не менее опасно присутствие в сточных водах различных органических соединений. Химические вещества, содержащиеся в воде, попадают в реки, озера и моря, проникают в грунтовые воды, выносятся на поля. В результате эти вредные вещества появляются в питьевой воде и пище человека и животных, могут привести к отравлению и смерти, вызвать глубокие генетические изменения в организме.

Если сточные воды содержат безобидные на первый взгляд примеси, например хлорид натрия или сульфат натрия, то и они могут принести большой вред окружающей среде, вызывая засоление водоемов или почвы.

Наконец, третий источник загрязнения — твердые отходы. К ним относятся различные отходы, которые невозможно пустить на переработку, пустая порода — отходы горнодобывающей промышленности, строительный и бытовой мусор и т. д.

Для решения задач в области охраны окружающей среды необходимо осуществить комплекс мер, многие из которых решаются путем применения химических, физико-химических, физических или биохимических методов. Важнейшие направления работ, которые проводятся для снижения отрицательного воздействия производственной деятельности, следующие.

1. Разработка и создание малоотходных и полностью безотходных технологий. Это — наиболее привлекательная, но и наиболее трудновыполнимая задача. Для ее успешного решения необходимо проводить полную очистку всех выбросов, утилизировать и пускать обратно в производство все отходы и побочные продукты.

2. Разработка технологий, которые наиболее экономно расходуют сырье, топливо, энергетические ресурсы. Экономичные технологии существенно снижают нагрузку на окружающую среду.

3. Создание производственных процессов, которые не используют вредные химические вещества, а также не дают такие вещества в качестве побочных продуктов. Там, где это невозмож-

но, надо искать пути замены более вредных веществ на менее вредные.

4. Разработка систем очистки выбрасываемых газов и сточных вод. Такие системы имеются на большинстве предприятий, однако эффективность их часто невелика.

5. Разработка технологий переработки твердых отходов. Эти отходы часто являются ценным сырьем, содержащим отходы пластмасс, металлов, стекла, бумаги и других веществ. Многие твердые отходы или побочные продукты являются источником сырья для производства строительных материалов.

Охрана окружающей среды — глобальная проблема, захватывающая интересы всего мира, так как невозможно даже в крупной стране локализовать вредные последствия развития производства. Поэтому в настоящее время в области экологии развивается международное сотрудничество, многие проблемы решаются путем совместных действий различных государств.

Часть I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. Атомно-молекулярное учение в химии

Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в химии великий русский ученый М. В. Ломоносов. Основные положения этого учения изложены в работе «Элементы математической химии» (1741) и ряде других. Сущность учения Ломоносова можно свести к следующим положениям.

1. Все вещества состоят из «корпускул» (так Ломоносов называл молекулы).

2. Молекулы состоят из «элементов» (так Ломоносов называл атомы).

3. Частицы — молекулы и атомы — находятся в непрерывном движении. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц.

4. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ — из различных атомов.

Через 67 лет после Ломоносова атомистическое учение в химии применил английский ученый Джон Дальтон. Он изложил основные положения атомистики в книге «Новая система химической философии» (1808). В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Вместе с тем оно развивает его дальше, поскольку Дальтон впервые пытался установить атомные массы известных тогда элементов. Однако Дальтон отрицал существование молекул у простых веществ, что по сравнению с учением Ломоносова является шагом назад. По Дальтону, простые вещества состоят только из атомов и лишь сложные вещества — из «сложных атомов» (в современном понимании — молекул). Следует отметить, что отрицание Дальтоном существования молекул простых веществ мешало дальнейшему развитию химии. Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине XIX в. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий молекулы и атома.

Молекула — это наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением.

Атом — наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ. Химические свойства элемента определяются строением его атома. Отсюда следует определение атома, соответствующее современным представлениям:

атом — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Согласно современным представлениям из молекул состоит вещества в газообразном и парообразном состоянии. В твердом состоянии из молекул состоят лишь вещества, кристаллическая решетка которых имеет *молекулярную структуру*. Например, органические вещества, неметаллы (за небольшим исключением), оксид углерода (IV), вода. Большинство же твердых неорганических веществ не имеет молекулярной структуры: их решетка состоит не из молекул, а из других частиц (ионов, атомов); они существуют в виде макротел (кристалл хлорида натрия, друза кварца, кусок меди и др.). Не имеют молекулярной структуры соли, оксиды металлов, алмаз, кремний, металлы.

Химическая связь между молекулами у вещества с молекулярной структурой менее прочная, чем между атомами, поэтому их температуры плавления и кипения сравнительно низкие. У веществ с немолекулярной структурой химическая связь между частицами весьма прочная, поэтому их температуры плавления и кипения высокие. Современная химия изучает свойства микрочастиц (атомов, молекул, ионов и др.) и макротел.

§ 1.2. Химические элементы

Атомно-молекулярное учение позволило объяснить основные понятия и законы химии.

С точки зрения атомно-молекулярного учения химическим элементом называется каждый отдельный вид атомов. Важнейшей характеристикой атома является положительный заряд его ядра, численно равный порядковому номеру элемента (см. § 2.4). Значение заряда ядра служит отличительным признаком для различных видов атомов, что позволяет дать более полное определение понятия элемента:

химический элемент — определенный вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Известно 109 элементов. В честь автора периодического закона Д. И. Менделеева 101-й химический элемент назван менделевием (Md). Название 105-го элемента — дубний (Db) — дано в честь Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне, где и был синтезирован этот элемент. В настоящее время продолжают работы по искусственному получению химических элементов с более высокими порядковыми номерами.

Все элементы обычно делят на *металлы* и *неметаллы*. Однако это деление условно. Более подробно свойства неметаллов и металлов рассматриваются в § 8.1, 12.1—12.3.

Важной характеристикой элементов является их распространенность в земной коре, т. е. в верхней твердой оболочке Земли, толщина которой принята условно равной 16 км. Распределение элементов в земной коре изучает геохимия — наука о химии Земли. Геохимик А. П. Виноградов составил таблицу среднего химического состава земной коры*. Согласно этим данным самым распространенным элементом является кислород — 47,2% массы земной коры, затем следует кремний — 27,6%, алюминий — 8,8%, железо — 5,1%, кальций — 3,6%, натрий — 2,64%, калий — 2,6%, магний — 2,1%, водород — 0,15%.

Из приведенных цифр видно, что элементы распространены в земной коре крайне неравномерно. Перечисленные 9 элементов составляют 99,79% массы земной коры, все остальные — лишь 0,21%. Как впервые установил Д. И. Менделеев, наибольшее распространение в природе имеют элементы «малого атомного веса (атомной массы), в организмах же исключительно преобладают легчайшие (H, C, N, O)». В космосе также наиболее распространены самые легкие элементы — водород и гелий.

§ 1.3. Классификация веществ. Аллотропия

Все вещества, являющиеся предметом изучения химии, подразделяются на смеси и чистые вещества. *Смеси* состоят из нескольких веществ, каждое из которых сохраняет свои индивидуальные свойства и может быть выделено в чистом виде.

* В дальнейшем распространенность химических элементов в земной коре (литосфере, без океана и атмосферы) дается по А. П. Виноградову.

Смеси могут быть *гомогенными* (однородными) и *гетерогенными* (неоднородными). Примером гомогенной смеси могут служить растворы, гетерогенной — бетон, смесь сахара и соли и т. д.

Для получения чистых химических веществ (в дальнейшем будем называть их просто веществами) используются различные химические и физические методы очистки. Однако на практике любое вещество содержит какое-то количество примесей. При высокой степени очистки содержание последних настолько мало, что практически не влияет на химические и физические свойства веществ.

Химические вещества подразделяются на простые и сложные.

Простые вещества — это вещества, образованные из атомов одного элемента.

Например, простое вещество уголь образовано атомами элемента углерода, простое вещество железо — атомами элемента железа, простое вещество азот — атомами элемента азота.

Сложные вещества, или химические соединения, — это вещества, образованные атомами разных элементов.

Так, оксид меди (II) образован атомами элементов меди и кислорода, вода — атомами элементов водорода и кислорода. Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Простое вещество характеризуется определенной плотностью, растворимостью, температурами плавления и кипения и т. п. Эти свойства относятся к совокупности атомов, и для разных простых веществ они различны. Химический элемент характеризуется определенным положительным зарядом ядра атома (порядковым номером), степенью окисления, изотопным составом и т. д. Свойства элементов относятся к его отдельным атомам. Сложные вещества состоят не из простых веществ, а из элементов. Например, вода состоит не из простых веществ водорода и кислорода, а из элементов водорода и кислорода. Названия элементов обычно совпадают с названиями соответствующих им простых веществ (исключения: углерод и одно из простых веществ кислорода — озон). Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется *аллотропией*, а образующиеся вещества — *аллотропными видоизменениями* или *модификациями*. Так, элемент кислород образует две аллотропные модификации — кислород и озон; элемент углерод — три: алмаз, графит и карбин; несколько

модификаций образует элемент фосфор. Явление аллотропии вызывается двумя причинами: 1) различным числом атомов в молекуле (например, кислород O_2 и озон O_3) или 2) образованием различных кристаллических форм (например, алмаз, графит и карбин — см. § 11.2).

§ 1.4. Относительная атомная масса

Современные методы исследования позволяют определить чрезвычайно малые массы атомов с большой точностью. Так, например, масса атома водорода составляет $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода — $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, углерода — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. В химии традиционно используются не абсолютные значения атомных масс, а относительные. В 1961 г. за единицу атомной массы принята *атомная единица массы* (сокращенно а. е. м.), которая представляет собой $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Большинство химических элементов имеют атомы с различной массой (см. изотопы — § 2.4). Поэтому

относительной атомной массой A_r химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительные атомные массы* элементов обозначают A_r , где индекс r — начальная буква английского слова relative — относительный. Записи $A_r(H)$, $A_r(O)$, $A_r(C)$ означают: относительная атомная масса водорода, относительная атомная масса кислорода, относительная атомная масса углерода. Например:

$$A_r(H) = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1/12 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 1,0079;$$

$$A_r(O) = \frac{2,667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1/2 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 15,9994$$

и т. д.

Относительная атомная масса — одна из основных характеристик химического элемента. Современные значения атомных масс приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

* Вместо термина «относительная атомная масса» можно использовать исторически сложившийся термин «атомная масса».

§ 1.5. Относительная молекулярная масса

Относительной молекулярной массой M_r вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса численно равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества. Она легко подсчитывается по формуле вещества*. Например, $M_r(\text{H}_2\text{O})$ складывается из

$$\begin{aligned} 2A_r(\text{H}) &= 2 \cdot 1,00797 = 2,01594 \\ A_r(\text{O}) &= 1 \cdot 15,9994 = 15,9994 \\ \hline M_r(\text{H}_2\text{O}) &= 18,01534 \end{aligned}$$

Значит, относительная молекулярная масса воды равна 18,01534 или, округленно, 18.

Относительная молекулярная масса показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома ^{12}C . Так, молекулярная масса воды равна 18. Это означает, что масса молекулы воды в 18 раз больше, чем $1/12$ массы атома ^{12}C . Относительная молекулярная масса — одна из основных характеристик вещества.

§ 1.6. Моль. Молярная масса

В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят *моль*.

Моль — это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и других), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Зная массу одного атома углерода ($1,993 \cdot 10^{-26}$ кг), можно вычислить число атомов N_A в 0,012 кг углерода:

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль.}$$

* Если в состав молекулы входят атомы определенного изотопа, что всегда указывается (например, H^{37}Cl), то при расчете относительной молекулярной массы используется масса данного изотопа. Если указываются только символы химических элементов, то при расчете молекулярной массы вещества используются значения A_r .

Это число называется *постоянной Авогадро* (обозначение N_A , размерность 1/моль), показывает число структурных единиц в 1 моль любого вещества.

Молярная масса — величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества.

Она имеет размерность кг/моль или г/моль; обычно ее обозначают буквой M . Молярную массу вещества легко вычислить, зная массу молекулы. Так, если масса молекулы воды равна $2,99 \cdot 10^{-26}$ кг, то молярная масса $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} = 0,018 \text{ кг/моль}$, или 18 г/моль. В общем случае молярная масса вещества, выраженная в г/моль, численно равна относительной атомной или относительной молекулярной массе этого вещества. Например, относительные атомные и молекулярные массы С, Fe, O_2 , H_2O соответственно равны 12, 56, 32, 18, а их молярные массы составляют соответственно 12 г/моль, 56 г/моль, 32 г/моль, 18 г/моль. Молярная масса может быть подсчитана для веществ как в молекулярном, так и в атомном состоянии. Например, относительная молекулярная масса водорода $M_r(\text{H}_2) = 2$, а относительная атомная масса водорода $A_r(\text{H}) = 1$. Количество вещества, определенное числом структурных единиц (N_A), в обоих случаях одинаково — 1 моль. Однако молярная масса молекулярного водорода 2 г/моль, а молярная масса атомного водорода 1 г/моль. Один моль атомов, молекул или ионов содержит число этих частиц, равное постоянной Авогадро, например:

$$1 \text{ моль атомов } {}^{12}\text{C} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов } {}^{12}\text{C}$$

$$1 \text{ моль молекул } \text{H}_2\text{O} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул } \text{H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ моль ионов } \text{SO}_4^{2-} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ионов } \text{SO}_4^{2-}$$

Масса и количество вещества — понятия разные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества — в молях. Между массой вещества (m , г), количеством вещества (n , моль) и молярной массой (M , г/моль) существуют простые соотношения:

$$m = nM, \quad (1.1)$$

$$n = m/M, \quad (1.2)$$

$$M = m/n. \quad (1.3)$$

По этим формулам легко вычислить массу определенного количества вещества, или определить количество вещества в известной массе его, или найти молярную массу вещества (см. § 1.12 — решение типовых задач).

§ 1.7. Химические знаки, формулы и уравнения

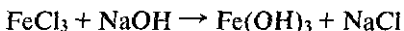
Элементы принято обозначать *химическими знаками* (символами). Символ элемента состоит из первой буквы или первой и одной из следующих букв латинского названия элемента; первая буква всегда прописная, вторая — строчная. Например, латинское название водорода — Hydrogenium, обозначение — H, кислорода — Oxygenium — O, алюминия — Aluminium — Al, железа — Ferrum — Fe, цинка — Zincum — Zn и т. д.

Состав сложных веществ изображается при помощи *химических формул*. Например, формула H_2SO_4 показывает, что это серная кислота; 1 моль ее образован из 2 моль атомов водорода, 1 моль атомов серы и 4 моль атомов кислорода.

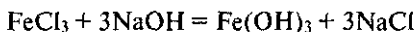
Формулами обозначаются и молекулы простых веществ, если известно, из скольких атомов состоит молекула. Например, H_2 , O_2 , F_2 . Однако если простое вещество имеет атомную или металлическую структуру или неизвестен атомный состав молекулы, то его изображают химическим знаком элемента. Например, He, Al, C. Химическую формулу вещества можно установить по результатам анализа его состава (см. § 1.12).

Химические уравнения записывают с помощью химических формул и знаков. Они служат для изображения химических реакций и отражают закон сохранения массы веществ. В каждом уравнении имеется две части, соединенные знаком равенства. В левой части записывают формулы веществ, вступающих в реакцию, в правой — формулы веществ, образующихся в результате реакции. Число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым.

Составим, например, уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с гидроксидом натрия. Первоначально запишем схему этой реакции, т. е. формулы исходных и конечных веществ реакции, указав стрелкой ее направление:



Чтобы уравнять число атомов железа, натрия, хлора, кислорода и водорода в левой и правой частях уравнения, надо перед формулами NaCl и NaOH поставить коэффициент 3:

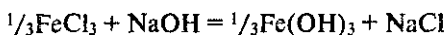


В полученном уравнении число атомов каждого элемента в левой части равно числу тех же атомов в правой. Это означает, что это уравнение удовлетворяет закону сохранения массы веществ

(см. § 1.9), следовательно, написано правильно*. Коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций называют *стехиометрическими коэффициентами*.

Стехиометрия — раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные отношения между реагирующими веществами. *Стехиометрические количества* — это количества веществ, которые соответствуют уравнению реакции или формуле. *Стехиометрические расчеты* — это расчеты по химическим формулам и уравнениям, в также вывод формул веществ и уравнений реакций.

Коэффициенты в обеих частях химического уравнения можно увеличивать или уменьшать в одно и то же число раз. Так, если увеличивать коэффициенты исходя из одного моля гидроксида натрия, то уравнение примет вид



В этом случае оно также будет правильным, так как соблюдается закон сохранения массы веществ. Коэффициент 1 обычно опускается.

Таким образом, подбор коэффициентов в химическом уравнении осуществляется с помощью простых рассуждений после того, как записана схема реакции. При подборе коэффициентов для уравнений окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться другими приемами (см. § 7.3).

По химическим формулам и уравнениям производят различные количественные расчеты в промышленном и сельскохозяйственном производствах, а также в лабораторной практике (см. § 1.12).

§ 1.8. Химические реакции. Классификация реакций

Вещества, взаимодействуя друг с другом, подвергаются различным изменениям и превращениям. Например, бериллий, взаимодействуя с кислородом воздуха при температуре свыше 500 °С, превращается в оксид бериллия; уголь, сгорая, образует углекислый газ, и т. п.

Явления, при которых одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, и при этом не происходит изменения состава ядер атомов, называются химическими.

* В некоторых учебных пособиях по химии (особенно по органической химии) в уравнениях реакции вместо знака равенства пользуются стрелкой.

Окисление на воздухе, горение, получение металлов из руд, ржавление железа — все это химические явления. Иначе их называют *химическими превращениями, химическими реакциями или химическими взаимодействиями*.

Следует различать химические и физические явления.

При физических явлениях изменяется форма или физическое состояние веществ или образуются новые вещества за счет изменения состава ядер атомов.

Например, при взаимодействии газообразного аммиака с жидким азотом аммиак переходит вначале в жидкое, а затем в твердое состояние. Это не химическое, а физическое явление, так как состав веществ (и азота, и аммиака) не меняется. Некоторые явления, приводящие к образованию новых веществ, относятся к физическим. Таковы, например, ядерные реакции (см. § 2.3), в результате которых из атомов одних элементов образуются атомы других. Такие явления изучает *ядерная физика*.

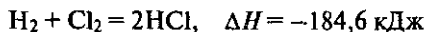
Физические явления, как и химические реакции, широко распространены: протекание электрического тока по металлическому проводнику (проводе), ковка и плавление металла, выделение теплоты, превращение воды в лед или пар и т. д.

Химические явления всегда сопровождаются физическими. Например, при сгорании магния выделяются теплота и свет, в гальваническом элементе в результате химических реакций возникает электрический ток.

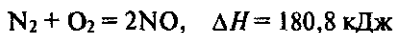
В соответствии с атомно-молекулярным учением и законом сохранения массы (см. § 1.9) при химических реакциях из атомов вступивших в реакцию веществ образуются новые вещества (как простые, так и сложные), причем общее число атомов каждого элемента всегда остается постоянным.

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По признаку выделения или поглощения теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты, называют *экзотермическими*. Например, реакция образования хлороводорода из водорода и хлора:



Реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими*. Например, реакция образования оксида азота (II) из азота и кислорода, которая протекает при высокой температуре:



Количество выделенной или поглощенной в результате реакции теплоты называют *тепловым эффектом процесса*. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты различных процессов, называется *термохимией*.

Химические уравнения, в которых приводятся тепловые эффекты реакций, называются *термохимическими*. В таких уравнениях коэффициенты при формулах означают количества соответствующих веществ и поэтому могут быть дробными числами.

Так как тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления, то условились его приводить для стандартных условий: температура 25 °С (298 или, точнее, 298,15 К) и давление $p = 101\,325 \text{ Па} \approx 101,3 \text{ кПа}$. В термохимических уравнениях также указывается состояние веществ: кристаллическое (к), жидкое (ж), газообразное (г), растворенное (р) и др. Тепловой эффект принято обозначать ΔH (читается «дельта аш»), выражать в килоджоулях (кДж) и относить к тому количеству вещества, которое определено уравнением реакции. Знаки тепловых эффектов считаются положительными у эндотермических процессов (теплота поглощается, $\Delta H > 0$) и отрицательными у экзотермических процессов (теплота выделяется, $\Delta H < 0$).

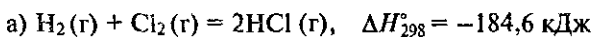
Поясним смысл теплового эффекта реакции ΔH . Каждое вещество обладает определенной *энтальпией* (теплосодержанием). Энтальпия (ее обозначают латинской буквой H) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении ΔH представляет собой разность энтальпий конечных продуктов реакции (обозначается $H_{\text{кон}}$) и исходных реагирующих веществ (обозначается $H_{\text{исх}}$), т. е.

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}}. \quad (1.4)$$

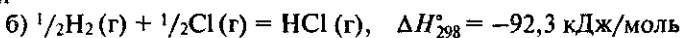
В этом физический смысл величины ΔH (здесь греческая буква Δ — дельта означает разность). Для изобарных реакций часто используют термин «энтальпия процесса» вместо термина «тепловой эффект».

Если все конечные продукты реакции и исходные вещества находятся в *стандартных состояниях* ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$), то ΔH называют *стандартной энтальпией процесса* и обозначают ΔH_{298}° или только с верхним индексом — ΔH° .

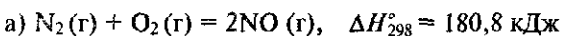
Согласно сказанному, термохимические уравнения экзотермической реакции образования хлороводорода и эндотермической реакции образования оксида азота (II) из соответствующих простых веществ при стандартных условиях запишутся так:



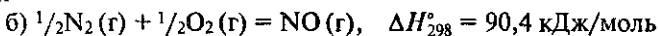
или



и



или



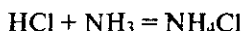
Уравнения (б) означают, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль газообразного хлороводорода при стандартных условиях сопровождается выделением 92,3 кДж теплоты, а превращение 0,5 моль газообразного азота и 0,5 моль газообразного кислорода в 1 моль газообразного оксида азота (II) при стандартных условиях сопровождается поглощением 90,4 кДж теплоты. В уравнениях (а) этих реакций слово «моль» опущено, так как ΔH относится не к одному молю, а к двум. Знак минус перед значением ΔH для экзотермических реакций означает, что запаса энергии в продуктах реакции меньше, чем в исходных веществах. Знак плюс перед значением ΔH для эндотермических реакций указывает на то, что, поглотив теплоту из внешней среды, продукты реакции увеличили свою энергию по сравнению с исходными веществами.

Очевидно, что если реакция соединения протекает с выделением теплоты, то обратная ей реакция — реакция разложения — будет идти с поглощением теплоты. Если же реакция соединения протекает с поглощением теплоты, то обратная ей реакция разложения будет протекать с выделением теплоты. Так, в первом примере ΔH_{298}° образования 1 моль хлороводорода равно $-92,3 \text{ кДж}$, а ΔH_{298}° разложения хлороводорода равно $+92,3 \text{ кДж}$; во втором примере ΔH_{298}° образования 1 моль оксида азота (II) равно $+90,4 \text{ кДж}$, а ΔH_{298}° разложения 1 моль того же оксида азота (II) равно $-90,4 \text{ кДж}$.

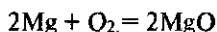
В школьных курсах химии и многих учебных пособиях тепловые эффекты реакций обозначают через Q и считают их положительными, если выделяется теплота, и отрицательными, если она поглощается. Очевидно, $\Delta H = -Q$. Следует придерживаться приведенного нами обозначения тепловых эффектов, поскольку оно введено для единообразия с термодинамикой.

Тепловой эффект химических реакций измеряют с помощью специальных приборов — *калориметров*. Их устройство описывается в курсах физики и физической химии.

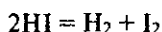
2. По признаку изменения числа исходных и конечных веществ. Реакции, в результате которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество, называются *реакциями соединения*. Например, взаимодействие хлороводорода с аммиаком:



или образование оксида магния из простых веществ:



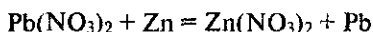
Реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ, называют *реакциями разложения*. Например, разложение иодида водорода:



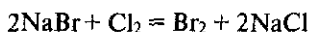
или разложение перманганата калия:



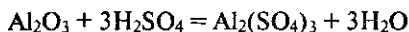
Реакции между простыми и сложными веществами, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, называются *реакциями замещения*. Например, замещение свинца цинком в нитрате свинца (II):



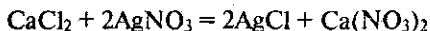
или вытеснение брома хлором:



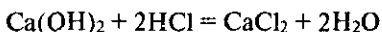
Реакции, в результате которых два вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества, называются *реакциями обмена*. Например, взаимодействие оксида алюминия с серной кислотой:



или взаимодействие хлорида кальция с нитратом серебра:



или взаимодействие основания с кислотой:



3. По признаку обратимости. Выделяют *реакции обратимые и необратимые* (см. § 4.5).

4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Различают реакции, протекающие без изменения степеней окисления атомов и с изменением степеней окисления атомов (окислительно-восстановительные — см. § 7.1).

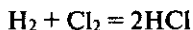
§ 1.9. Закон сохранения массы вещества

Рассмотрим в свете атомно-молекулярного учения основные законы химии: сохранения массы веществ, постоянства состава, объемных отношений и закон Авогадро. Эти законы подтверждают атомно-молекулярное учение — основу новой химии*. В свою очередь, атомно-молекулярное учение объяснило основные законы химии.

Закон сохранения массы веществ впервые сформулирован в 1748 г. М. В. Ломоносовым. Позднее (в 1756 г.) он экспериментально обосновал этот закон. Современная формулировка закона такова:

масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Независимо от Ломоносова этот закон сформулировал в 1789 г. французский химик А. Л. Лавуазье. Он также получил экспериментальные доказательства закона, изучив многие реакции окисления металлов. Закон сохранения массы веществ может быть объяснен с точки зрения атомно-молекулярного учения так: при химических реакциях атомы не исчезают и не могут возникнуть из ничего; общее число атомов остается постоянным до и после реакции. Например, при взаимодействии двухатомных молекул водорода и хлора должно образоваться столько молекул HCl, чтобы число атомов водорода и хлора осталось равным двум, т. е. две молекулы:



И поскольку атомы имеют постоянную массу, не меняется и масса веществ до и после реакции. Закон сохранения массы веществ М. В. Ломоносов связывал с законом сохранения энергии (количества движения). Он рассматривал эти законы в единстве как всеобщий закон природы и сформулировал его (1748) следу-

* Новая химия берет начало с работ М. В. Ломоносова — открытия закона сохранения массы веществ, развития и применения в химии атомно-молекулярного учения, современная химия — с открытия периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеевым.

ющим образом: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает»*.

Таким образом, законы сохранения массы веществ и сохранения энергии — это две стороны единого закона природы — закона вечности материи и ее движения. Взгляды Ломоносова подтверждены современной наукой. Взаимосвязь массы и энергии (она рассматривается в физике) выражается уравнением Эйнштейна:

$$E = mc^2, \quad (1.5)$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света в вакууме. Закон сохранения массы веществ дает материальную основу для составления уравнений химических реакций. Опираясь на него, можно производить расчеты по химическим уравнениям (см. § 1.12).

§ 1.10. Закон постоянства состава вещества

К основным законам химии относится *закон постоянства состава*:

всякое чистое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Рассмотрим, например, состав оксида углерода (IV) (углекислого газа) CO_2 . Он состоит из углерода и кислорода (качественный состав). Содержание углерода в CO_2 27,27%, кислорода — 72,73% (количественный состав). Получить углекислый газ можно многими способами: синтезом из углерода и кислорода, из оксида углерода (II) и кислорода, действием кислот на карбонаты и др. Во всех случаях чистый оксид углерода (IV) будет иметь приведенный выше состав независимо от способа получения.

Атомно-молекулярное учение позволяет объяснить закон постоянства состава. Поскольку атомы имеют постоянную массу, то и массовый состав вещества в целом постоянен.

Закон постоянства состава впервые сформулировал французский ученый-химик Ж. Пруст в 1808 г. Он писал: «От одного полюса Земли до другого соединения имеют одинаковый состав и одинаковые свойства.

* Ломоносов М. В. Избранные философские произведения. М.: Госполитиздат, 1950. С. 160.

Никакой разницы нет между оксидом железа из Южного полушария и Северного. Малахит из Сибири имеет тот же состав, как и малахит из Испании. Во всем мире есть лишь одна киноварь». В этой формулировке закона, как и в приведенной выше, подчеркивается постоянство состава соединения независимо от способа получения и места нахождения.

Развитие химии показало, что наряду с *соединениями постоянного состава* существуют *соединения переменного состава*. По предложению Н. С. Курнакова первые названы *дальтонидами* (в память английского химика и физика Дж. Дальтона), вторые — *бертоллидами* (в память французского химика К. Л. Бертолле, предвидевшего такие соединения). Состав дальтонида выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например H_2O , HCl , CCl_4 , CO_2 . Состав бертоллида изменяется и не отвечает стехиометрическим отношениям. Например, состав оксида урана (IV) обычно выражают формулой UO_3 . На самом деле он имеет состав от $\text{UO}_{2,5}$ до UO_3 . Оксид ванадия (II) может иметь, в зависимости от условий получения, состав от $\text{VO}_{0,9}$ до $\text{VO}_{1,3}$. При взаимодействии циркония с азотом образуется нитрид циркония. Кроме состава ZrN , имеются нитриды $\text{ZrN}_{0,59}$, $\text{ZrN}_{0,69}$, $\text{ZrN}_{0,74}$ и $\text{ZrN}_{0,89}$. Бертоллиды встречаются среди оксидов, гидридов, сульфидов, нитридов, карбидов (соединения с углеродом), силицидов (соединения с кремнием) и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру.

В связи с наличием соединений переменного состава в современную формулировку закона постоянства состава следует внести уточнение.

Состав соединений молекулярной структуры, т. е. состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.

Например, состав оксида ванадия (II) зависит от температуры и давления кислорода, применяемого при синтезе. Надо также учитывать изотопный состав элементов: обычная вода, например, содержит 11,19% водорода, а тяжелая вода — 20% (см. § 8.4).

§ 1.11. Газовые законы. Закон Авогадро. Молярный объем газа

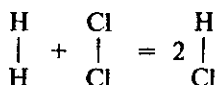
Поскольку газы являются наиболее простым объектом для исследования, то их свойства и реакции между газообразными веществами изучены наиболее полно.

Французский ученый Ж. Л. Гей-Люссак установил закон объемных отношений:

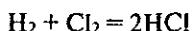
объемы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) относятся друг к другу как простые целые числа.

Например, 1 л хлора соединяется с 1 л водорода, образуя 2 л хлороводорода; 2 л оксида серы (IV) соединяются с 1 л кислорода, образуя 2 л оксида серы (VI).

Этот закон позволил итальянскому ученому А. Авогадро предположить, что молекулы простых газов (водорода, кислорода, азота, хлора и др.) состоят из двух одинаковых атомов. При соединении водорода с хлором их молекулы распадаются на атомы, а последние образуют молекулы хлороводорода. Но поскольку из одной молекулы водорода и одной молекулы хлора образуются две молекулы хлороводорода, объем последнего должен быть равен сумме объемов исходных газов, т. е.



или



Таким образом, объемные отношения легко объясняются, если исходить из представления о двухатомности молекул простых газов (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и др.). Это служит, в свою очередь, доказательством двухатомности молекул этих веществ.

Изучение свойств газов позволило А. Авогадро высказать гипотезу, которая впоследствии была подтверждена опытными данными, а потому стала называться *законом Авогадро*:

в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем. Этот объем можно вычислить, если известна масса 1 л газа. При нормальных условиях, т. е. температуре 273 К (0 °C) и давлении 101 325 Па, масса 1 л водорода равна 0,09 г, молярная масса его равна $1,008 \cdot 2 = 2,016$ г/моль. Тогда объем, занимаемый 1 моль водорода, равен

$$\frac{2,016 \text{ г/моль}}{0,09 \text{ г/л}} = 22,4 \text{ л/моль.}$$

При тех же условиях масса 1 л кислорода 1,429 г; молярная масса 32 г/моль. Тогда объем равен

$$\frac{32 \text{ г/моль}}{1,429 \text{ г/л}} = 22,4 \text{ л/моль.}$$

Следовательно,

при нормальных условиях 1 моль различных газов занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа*.

Молярный объем газа — это отношение объема вещества к количеству этого вещества:

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad (1.6)$$

где V_m — молярный объем газа (размерность м³/моль или л/моль); V — объем вещества системы; n — количество вещества системы. Пример записи: V_m газа (н. у.) $\approx 22,4$ л/моль.

В 1860 г. на международном съезде химиков в г. Карлсруэ учение Авогадро получило всеобщее признание. Съезд дал сильный толчок развитию атомно-молекулярного учения. Но особенно бурное развитие оно получило после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов.

На основании закона Авогадро определяют молярные массы газообразных веществ. Чем больше масса молекул газа, тем больше масса одного и того же объема газа. В равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул, а следовательно, и молей газов. Отношение масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс:

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2,$$

где m_1 — масса определенного объема первого газа; m_2 — масса такого же объема второго газа; M_1 и M_2 — молярные массы первого и второго газов.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях) называется плотностью первого газа по второму (обозначается буквой D):

$$\frac{M_1}{M_2} = D, \text{ отсюда } M_1 = M_2 D. \quad (1.7)$$

* Точное значение $22,41383 \pm 0,0070$ л/моль.

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому легкому газу — водороду (обозначают D_{H_2}). Молярная масса водорода равна 2,016 г/моль или приближенно 2 г/моль. Поэтому получаем

$$M = 2D_{H_2}. \quad (1.8)$$

Молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду.

Часто плотность газа определяют по отношению к воздуху (D_v). Хотя воздух является смесью газов, все же говорят о его средней молярной массе. Она равна 29 г/моль*. В этом случае молярная масса определяется выражением

$$M = 29D_v. \quad (1.9)$$

Определение молекулярных масс показало, что молекулы простых газов состоят из двух атомов (H_2, F_2, Cl_2, O_2, N_2), а молекулы благородных газов — из одного атома (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Для благородных газов понятия «молекула» и «атом» равнозначны. Однако молекулы некоторых других простых веществ состоят из трех и более атомов, например молекулы озона O_3 , фосфора P_4 , паров серы при невысоких температурах S_8 . На основании закона Авогадро осуществляют различные расчеты — вычисление объема, массы, плотности газов при нормальных условиях, молярной массы газообразных веществ, а также относительной плотности газов (см. § 1.12). Для решения расчетных химических задач, связанных с газообразными веществами, часто приходится использовать газовые законы, которые изучаются в школьном курсе физики. Не рассматривая их здесь подробно, запишем лишь формулировки и формулы, необходимые для расчетов.

Закон Бойля — Мариотта: *при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится.* Отсюда

$$pV = \text{const}, \quad (1.10)$$

где p — давление, V — объем газа.

* Среднюю молярную массу воздуха легко вычислить, если учесть, что воздух состоит приблизительно из 4 объемов азота (молярная масса 28 г/моль) и 1 объема кислорода (молярная масса 32 г/моль), т. е. $4N_2 + O_2$. Тогда

$$M_v = \frac{4 \cdot 28 + 1 \cdot 32}{4 + 1} = 28,8 \text{ г/моль (округленно 29 г/моль).}$$

Закон Гей-Люссака: при постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре, т. е.

$$V/T = \text{const}, \quad (1.11)$$

где T — температура в К (кельвинах).

Объединенный газовый закон Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = \text{const}. \quad (1.12)$$

Эта формула обычно употребляется для вычисления объема газа при данных условиях, если известен его объем при других условиях. Если осуществляется переход от нормальных условий (или к нормальным условиям), то эту формулу записывают следующим образом:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}, \quad (1.13)$$

где p_0 , V_0 , T_0 — давление, объем газа и температура при нормальных условиях ($p_0 = 101\,325$ Па, $T_0 = 273$ К).

Если известны масса или количество газа, а надо вычислить его объем, или наоборот, используют уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$pV = nRT, \quad (1.14)$$

или

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (1.15)$$

где n — количество вещества газа, моль; m — масса, г; M — молярная масса газа, г/моль; R — универсальная газовая постоянная. $R = 8,31$ Дж/(моль · К)*.

Использование газовых законов для решения расчетных задач по химии рассмотрено в § 1.12.

§ 1.12. Решение типовых задач

Моль. Молярная масса**

Задача 1. Определите количество вещества атомного железа в оксиде железа (III) массой 56 г:

* Это значение используют, если давление измерено в Па, а объем в м³ или соответственно в кПа и л.

** При решении задач используются округленные значения относительных атомных молекулярных и молярных масс, кроме случаев, оговоренных особо.

Решение. Формула оксида железа (III) — Fe_2O_3 . Молярная масса Fe_2O_3 равна 160 г/моль. Вычисляем количество вещества Fe_2O_3 :

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}; \quad n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{56}{160} \text{ моль} = 0,35 \text{ моль.}$$

Из формулы оксида железа (III) следует, что 1 моль Fe_2O_3 содержит 2 моль атомного железа, т. е.

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2}{1} = 2.$$

Отсюда получаем:

$$n(\text{Fe}) = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3); \quad n(\text{Fe}) = 2 \cdot 0,35 \text{ моль} = 0,7 \text{ моль.}$$

Задача 2. Вычислите, какое количество вещества карбоната кальция заключается в 40 г CaCO_3 .

Решение. Относительная молекулярная масса CaCO_3 $M_r(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100$, т. е. молярная масса карбоната кальция составляет 100 г/моль. Следовательно, в 40 г содержится CaCO_3 :

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)}; \quad n(\text{CaCO}_3) = \frac{40}{100} \text{ моль} = 0,4 \text{ моль.}$$

Задача 3. Определите массу 15 моль нитрата калия.

Решение. Молярная масса нитрата калия равна 101 г/моль. В соответствии с формулой (1.1) масса 15 моль KNO_3 составит:

$$m(\text{KNO}_3) = n(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3); \quad m(\text{KNO}_3) = 15 \cdot 101 \text{ г} = 1515 \text{ г.}$$

Задача 4. Относительная атомная масса серебра равна 108. Определите массу одного атома серебра в граммах.

Решение. Поскольку молярная масса атомов серебра численно равна относительной атомной массе, то она составляет 108 г/моль. Зная, что в 1 моль серебра содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, находим массу одного атома:

$$m(\text{атома}) = \frac{M(\text{Ag})}{N_A}; \quad m(\text{атома}) = \frac{108}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ г} = 1,79 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

Задача 5. Сколько молекул содержится в 6,8 г сероводорода? Вычислите массу одной молекулы H_2S .

Решение. Молярная масса H_2S равна 34 г/моль. Определяем количество вещества сероводорода в 6,8 г:

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{H}_2\text{S})}; \quad n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{6,8}{34} \text{ моль} = 0,2 \text{ моль.}$$

Зная, что в 1 моль любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц, находим число молекул в 0,2 моль сероводорода:

$$N(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) \cdot N_A;$$

$$N(\text{H}_2\text{S}) = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,204 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Определяем массу одной молекулы сероводорода:

$$m(\text{молекулы}) = \frac{M(\text{H}_2\text{S})}{N_A}; \quad m(\text{молекулы}) = \frac{34}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,65 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Химические формулы и расчеты по ним

Задача 1. *Напишите формулы соединений с селеном элементов I—V групп третьего периода системы элементов Д. И. Менделеева. Селен в соединениях двухвалентен.*

Решение. Запишем символы элементов I—V групп третьего периода с указанием (в скобках) их наиболее характерных валентностей: Na(I), Mg(II), Al(III), Si(IV), P(V). Учитывая эти валентности элементов, записываем формулы селенидов: Na_2Se , MgSe , Al_2Se_3 , SiSe_2 , P_2Se_5 .

Задача 2. *Какая масса фосфора требуется для получения фосфорной кислоты H_3PO_4 массой 29,4 г?*

Решение. Вычисляем количество вещества фосфорной кислоты:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}; \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{29,4}{98} \text{ моль} = 0,3 \text{ моль.}$$

Из формулы кислоты следует:

$$n(\text{P}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4); \quad n(\text{P}) = 0,3 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу фосфора, которая требуется для получения кислоты:

$$m(\text{P}) = n(\text{P}) \cdot M(\text{P}); \quad m(\text{P}) = 0,3 \cdot 31 \text{ г} = 9,3 \text{ г.}$$

Задача 3. *Рассчитайте массовую долю натрия в сульфиде натрия Na_2S .*

Решение. Выберем для расчетов образец сульфида натрия количеством вещества 1 моль, т. е. $n(\text{Na}_2\text{S}) = 1 \text{ моль}$.

Из формулы Na_2S следует:

$$n(\text{Na}) = 2n(\text{Na}_2\text{S}); \quad n(\text{Na}) = 2 \text{ моль.}$$

Вычисляем массы Na_2S и атомного натрия, содержащегося в образце сульфида:

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = n(\text{Na}_2\text{S}) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}); \quad m(\text{Na}_2\text{S}) = 1 \cdot 78 \text{ г} = 78 \text{ г};$$

$$m(\text{Na}) = n(\text{Na}) \cdot M(\text{Na}); \quad m(\text{Na}) = 2 \cdot 23 \text{ г} = 46 \text{ г}.$$

Массовая доля натрия $w(\text{Na})$ представляет собой отношение массы натрия к массе всего вещества:

$$w(\text{Na}) = \frac{m(\text{Na})}{m(\text{Na}_2\text{S})}; \quad w(\text{Na}) = \frac{46}{78} = 0,590.$$

Массовую долю можно выразить в процентах, тогда она составит 59%.

Задача 4. Определите массовую долю кристаллизационной воды в кристаллической соде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Выбрав для расчетов образец соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 100 г, вычисляем количество вещества соды:

$$n(\text{соды}) = \frac{m(\text{соды})}{M(\text{соды})}; \quad n(\text{соды}) = \frac{100}{186} \text{ моль} \approx 0,54 \text{ моль}.$$

Из формулы соды следует:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 10 \cdot n(\text{соды}); \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 10 \cdot 0,54 \text{ моль} = 5,4 \text{ моль}.$$

Рассчитываем массу кристаллизационной воды в образце соды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 5,4 \cdot 18 \text{ г} = 97,2 \text{ г}.$$

Определяем массовую долю кристаллизационной воды в соде:

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{соды})}; \quad w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{97,2}{100} = 0,972, \text{ или } 97,2\%.$$

Нахождение формулы вещества из результатов анализа

Задача 1. Вещество содержит 20% водорода и 80% углерода. Определите формулу этого вещества, если его молярная масса равна 30 г/моль.

Решение. Представим формулу вещества в виде C_xH_y , где x и y — количество вещества атомных С и Н в 1 моль вещества. Молярные массы равны: углерода 12 г/моль, водорода 1 г/моль. В 100 г C_xH_y содержится 80 г С и 20 г Н. Находим отношение x и y :

$$x : y = \frac{80}{12} : \frac{20}{1} = \frac{20}{3} : 20.$$

Приняв $20/3$ за единицу, получаем $x : y = 1 : 3$, откуда

$$y = 3x. \quad (\text{a})$$

Зная, что молярная масса соединения равна 30 г/моль, можно записать:

$$12x + y = 30. \quad (6)$$

Из системы уравнений (а) и (б) получаем $x = 2$, $y = 6$. Следовательно, формула соединения — C_2H_6 .

Задача 2. Массовая доля серы в оксиде равна 40%. Определите формулу оксида.

Решение. Выберем для расчетов образец оксида серы массой 100 г, т. е. $m(\text{оксида}) = 100$ г. Тогда масса атомной серы в оксиде составит:

$$m(S) = \frac{m(\text{оксида}) \cdot w(S)}{100}; \quad m(S) = \frac{100 \cdot 40}{100} = 40 \text{ г.}$$

Вычисляем массу кислорода в образце оксида:

$$m(O) = m(\text{оксида}) - m(S); \quad m(O) = (100 - 40) \text{ г} = 60 \text{ г.}$$

Определяем количество вещества атомных серы и кислорода:

$$n(S) = \frac{m(S)}{M(S)}; \quad n(S) = \frac{40}{32} \text{ моль} = 1,25 \text{ моль.}$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)}; \quad n(O) = \frac{60}{16} \text{ моль} = 3,75 \text{ моль.}$$

Если формула оксида S_xO_y , то

$$\frac{x}{y} = \frac{n(S)}{n(O)}; \quad \frac{x}{y} = \frac{1,25}{3,75} = \frac{1}{3}.$$

Следовательно, формула оксида — SO_3 .

Задача 3. Состав оксида элемента выражается простейшей формулой ЭO_2 . Известно, что для получения оксида массой 22,2 г потребовался элемент массой 15,8 г. Какой элемент образует оксид?

Решение. Молярная масса оксида равна:

$$M(\text{ЭO}_2) = M(\text{Э}) + 2M(O); \quad M(\text{ЭO}_2) = [M(\text{Э}) + 32] \text{ г/моль.}$$

Вычисляем количество вещества оксида и элемента:

$$n(\text{ЭO}_2) = \frac{m(\text{ЭO}_2)}{M(\text{ЭO}_2)}; \quad n(\text{ЭO}_2) = \frac{22,2}{M(\text{Э}) + 32} \text{ моль;}$$

$$n(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{M(\text{Э})}; \quad n(\text{Э}) = \frac{15,8}{M(\text{Э})} \text{ моль.}$$

Из формулы оксида ЭО₂ следует:

$$n(\text{Э}) = n(\text{ЭО}_2); \quad \frac{15,8}{M(\text{Э})} = \frac{22,2}{M(\text{Э}) + 32} \text{ моль.}$$

Решая полученное уравнение, находим, что $M(\text{Э}) = 79$ г/моль. Следовательно, элемент Э — селен.

Газовые законы. Молярный объем газа

Задача 1. Какую массу будет иметь азот объемом 30 л при нормальных условиях?

Решение. Молярный объем газа при нормальных условиях $V_m = 22,4$ л/моль. В соответствии с формулой (1.6) рассчитываем количество вещества молекулярного азота:

$$n(\text{N}_2) = \frac{V_{\text{H}}(\text{N}_2)}{V_m}; \quad n(\text{N}_2) = \frac{30}{22,4} \text{ моль} = 1,34 \text{ моль.}$$

Определяем массу азота:

$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2); \quad m(\text{N}_2) = 28 \cdot 1,34 \text{ г} = 37,52 \text{ г.}$$

Задача 2. Определите массу и объем, занимаемый при нормальных условиях $3,01 \cdot 10^{26}$ молекулами оксида углерода (IV).

Решение. Определяем количество вещества оксида углерода (IV) $n(\text{CO}_2)$ по формуле

$$n(\text{CO}_2) = \frac{N(\text{CO}_2)}{N_A},$$

где $N(\text{CO}_2)$ — число структурных единиц (молекул) CO_2 ; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — постоянная Авогадро.

Получаем

$$n(\text{CO}_2) = \frac{3,01 \cdot 10^{26}}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ моль} = 500 \text{ моль.}$$

Используя значение молярного объема газа при нормальных условиях, вычисляем объем CO_2 при нормальных условиях (CO_2):

$$V_{\text{H}}(\text{CO}_2) = V_m \cdot n(\text{CO}_2); \quad V_{\text{H}}(\text{CO}_2) = 22,4 \cdot 500 \text{ л} = 11\,200 \text{ л} = 11,2 \text{ м}^3.$$

Массу газа $m(\text{CO}_2)$ рассчитываем по формуле

$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2); \quad m(\text{CO}_2) = 500 \cdot 44 \text{ г} = 22\,000 \text{ г} = 22 \text{ кг,}$$

где $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль — молярная масса оксида углерода (IV).

Задача 3. Какой объем займет при нормальных условиях хлороводород массой 14,6 г?

Решение. Определяем количество вещества хлороводорода:

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}; \quad n(\text{HCl}) = \frac{14,6}{36,5} \text{ моль} = 0,4 \text{ моль.}$$

В соответствии с формулой (1.6) объем хлороводорода при нормальных условиях составляет:

$$V_{\text{H}}(\text{HCl}) = V_m n(\text{HCl}); \quad V_{\text{H}}(\text{HCl}) = 22,4 \cdot 0,4 \text{ л} = 8,96 \text{ л.}$$

Задача 4. Какой объем займет при температуре 20 °С и давлении 250 кПа аммиак массой 51 г?

Решение. Определяем количество вещества аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)}; \quad n(\text{NH}_3) = \frac{51}{17} \text{ моль} = 3 \text{ моль.}$$

Объем аммиака при нормальных условиях составит

$$V(\text{NH}_3) = V_m \cdot n(\text{NH}_3); \quad V(\text{NH}_3) = 22,4 \cdot 3 \text{ л} = 67,2 \text{ л.}$$

Чтобы привести объем газа к нормальным условиям, можно воспользоваться формулой объединенного газового закона Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1 V_1}{T_1},$$

где p — давление, T — температура и V — объем при нормальных условиях ($p = 101,3$ кПа; $T = 273$ К), а p_1 — давление, T_1 — температура, V_1 — объем при данных условиях.

Учитывая, что температура $T = (273 + 20)$ К = 293 К, для аммиака получаем:

$$V_1(\text{NH}_3) = \frac{p T_1 V(\text{NH}_3)}{p_1 T}; \quad V_1(\text{NH}_3) = \frac{101,3 \cdot 293 \cdot 67,2}{250 \cdot 273} \text{ л} \approx 29,2 \text{ л.}$$

Задача 5. Относительная плотность галогеноводорода по воздуху равна 2,8. Определите плотность этого газа по водороду и назовите его.

Решение. Относительная плотность газа HX (X — галоген) по воздуху $D_{\text{в}}(\text{HX})$ равна отношению молярной массы газа $M(\text{HX})$ к средней молярной массе воздуха $M(\text{возд.}) = 29$ г/моль. Поэтому $M(\text{HX}) = D_{\text{в}}(\text{HX}) \cdot M(\text{возд.})$; $M(\text{HX}) = 2,8 \cdot 29$ г/моль ≈ 81 г/моль.

Вычисляем молярную массу галогена:

$$M(X) = M(\text{HX}) - M(\text{H}); \quad M(X) = (81 - 1) \text{ г/моль} = 80 \text{ г/моль,}$$

следовательно, галоген — бром, а газ — бромоводород.

Вычисляем относительную плотность HBr по водороду:

$$D_{H_2}(HBr) = \frac{M(HBr)}{M(H_2)}; \quad D_{H_2}(HBr) = \frac{81}{2} = 40,5.$$

Задача 6. Плотность газа по водороду равна 14. Определите плотность этого газа по воздуху.

Решение. Зная плотность по водороду, в соответствии с уравнением (1.8) находим молярную массу газа:

$$M = 2 \cdot 14 \text{ г/моль} = 28 \text{ г/моль}.$$

Поскольку молярная масса воздуха округленно равна 29 г/моль, плотность по воздуху составит

$$D_v = \frac{28}{29} = 0,966.$$

Задача 7. Давление водяного пара при 25 °С составляет 3173 Па. Сколько молекул содержится в 1 мл этого пара?

Решение. Так как пар — это вода в газообразном состоянии, то к нему также могут быть применены газовые законы. По уравнению Менделеева — Клапейрона (1.14) находим количество вещества газа (учитываем, что $T = 273 + 25 = 298 \text{ К}$, а $V = 10^{-6} \text{ м}^3$):

$$n = \frac{pV}{RT}; \quad n = \frac{3173 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 298} \text{ моль} = 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ моль}.$$

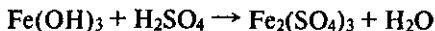
Зная число молекул в моле любого вещества (постоянную Авогадро), находим число молекул в 1 мл пара:

$$N = nN_A; \quad N = 1,28 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,71 \cdot 10^{17} \text{ молекул}.$$

Химические уравнения и стехиометрические расчеты по ним

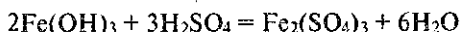
Задача 1. При взаимодействии гидроксида железа (III) с серной кислотой образуются сульфат железа (III) и вода. Напишите уравнение данной реакции.

Решение. Формулы исходных веществ — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4 , продуктов реакции — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2O . Запишем схему реакции:



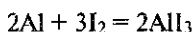
и подберем коэффициенты. Как видим, в правой части уравнения в 1 моль сульфата железа (III) 2 моль железа. Столько же должно быть и в левой части, поэтому ставим коэффициент 2 перед $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В правой части 3 группы SO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, поэтому в левой части уравнения ставим коэффициент 3 перед формулой сер-

ной кислоты. В $2\text{Fe}(\text{OH})_3$ 6 моль атомов кислорода и 6 моль атомов водорода. Еще 6 моль атомов водорода в $3\text{H}_2\text{SO}_4$, т. е. всего 12 атомов водорода и 6 атомов кислорода в левой части. Для полного уравнивания ставим коэффициент 6 перед формулой воды в правой части. Окончательный вид уравнения



Задача 2. Определите массу иода, которая потребуется для получения иодида алюминия массой 61,2 г.

Решение. Записываем уравнение реакции:



Рассчитываем количество вещества иодида алюминия, которое требуется получить:

$$n(\text{AlI}_3) = \frac{m(\text{AlI}_3)}{M(\text{AlI}_3)}; \quad n(\text{AlI}_3) = \frac{61,2}{408} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует: для получения 2 моль AlI_3 требуется 3 моль I_2 , т. е.

$$\frac{n(\text{AlI}_3)}{n(\text{I}_2)} = \frac{2}{3}.$$

Отсюда получаем:

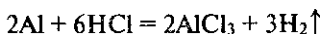
$$n(\text{I}_2) = \frac{3}{2} n(\text{AlI}_3); \quad n(\text{I}_2) = \frac{3}{2} \cdot 0,15 \text{ моль} = 0,225 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу иода, которая требуется для осуществления процесса:

$$m(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) \cdot M(\text{I}_2); \quad m(\text{I}_2) = 0,225 \cdot 254 \text{ г} = 57,15 \text{ г.}$$

Задача 3. Рассчитайте объем водорода, который выделится при растворении алюминия массой 10,8 г в избытке соляной кислоты (нормальные условия).

Решение. Записываем уравнение реакции между алюминием и соляной кислотой:



Определяем количество вещества алюминия, которое вступило в реакцию:

$$n(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})}; \quad n(\text{Al}) = \frac{10,8}{27} \text{ моль} = 0,4 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что при растворении 2 моль алюминия образуется 3 моль молекулярного водорода, т. е.

$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{Al})} = \frac{3}{2}.$$

Отсюда следует:

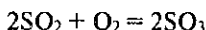
$$n(\text{H}_2) = \frac{3n(\text{Al})}{2}; \quad n(\text{H}_2) = \frac{3 \cdot 0,4}{2} \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}.$$

Вычисляем объем полученного водорода, приведенный к нормальным условиям:

$$V_{\text{H}}(\text{H}_2) = V_m \cdot n(\text{H}_2); \quad V_{\text{H}}(\text{H}_2) = 22,4 \cdot 0,6 \text{ л} = 13,44 \text{ л}.$$

Задача 4. Вычислите объем оксида серы (IV), который надо взять для реакции с кислородом, чтобы получить оксид серы (IV) массой 20 г. Массовая доля выхода продукта равна 80%. Объем рассчитайте при нормальных условиях.

Решение. Записываем уравнение реакции:



Выход продукта или массовая доля выхода η (B) — это выраженное в процентах (или долях) отношение массы реально полученного вещества B m_p (B) к его массе, которая должна образоваться в соответствии с теоретическим расчетом m (B):

$$\eta(\text{B}) = \frac{m_p(\text{B}) \cdot 100\%}{m(\text{B})}; \quad \text{или} \quad \eta(\text{B}) = \frac{m_p(\text{B})}{m(\text{B})}.$$

Используя эту формулу, вычисляем массу оксида серы (VI), которая могла бы образоваться при количественном (без потерь) выходе продукта:

$$m(\text{SO}_3) = \frac{m_p(\text{SO}_3) \cdot 100}{\eta(\text{SO}_3)}; \quad m(\text{SO}_3) = \frac{20 \cdot 100}{80} \text{ г} = 25 \text{ г}.$$

Определяем количество вещества оксида серы (IV):

$$n(\text{SO}_3) = \frac{m(\text{SO}_3)}{M(\text{SO}_3)}; \quad n(\text{SO}_3) = \frac{25}{80} \text{ моль} = 0,3125 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует:

$$\frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{SO}_3)} = \frac{2}{2}.$$

Отсюда получаем:

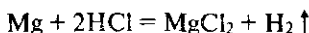
$$n(\text{SO}_2) = n(\text{SO}_3); \quad n(\text{SO}_2) = 0,3125 \text{ моль.}$$

Рассчитываем объем требуемого оксида серы (IV), приведенный к нормальным условиям:

$$V_{\text{H}}(\text{SO}_2) = V_m \cdot n(\text{SO}_2); \quad V_{\text{H}}(\text{SO}_2) = 22,4 \cdot 0,3125 \text{ л} = 7 \text{ л.}$$

Задача 5. Смесь медных и магниевых опилок массой 1,5 г обработали избытком серной кислоты. В результате реакции выделился водород объемом 0,56 л (нормальные условия). Вычислите массовую долю меди в смеси.

Решение. Из двух металлов с раствором соляной кислоты взаимодействует только магний:



Определяем количество вещества выделившегося водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}; \quad n(\text{H}_2) = \frac{0,56}{22,4} \text{ моль} = 0,025 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует

$$n(\text{Mg}) = n(\text{H}_2); \quad n(\text{Mg}) = 0,025 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу магния:

$$m(\text{Mg}) = n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}); \quad m(\text{Mg}) = 0,025 \cdot 24 \text{ г} = 0,6 \text{ г.}$$

Масса меди в смеси будет равна

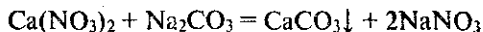
$$m(\text{Cu}) = m(\text{смеси}) - m(\text{Mg}); \quad m(\text{Cu}) = (1,5 - 0,6) \text{ г} = 0,9 \text{ г.}$$

Вычисляем массовую долю меди в смеси:

$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{смеси})}; \quad w(\text{Cu}) = \frac{0,9}{1,5} = 0,6, \text{ или } 60\%.$$

Задача 6. К раствору, содержащему нитрат кальция массой 8,2 г, прилили раствор, содержащий карбонат натрия массой 6,36 г. Рассчитайте массу полученного осадка.

Решение. Записываем уравнение реакции между нитратом кальция и карбонатом натрия:



Рассчитываем количество вещества нитрата кальция, содержащегося в растворе:

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}; \quad n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{8,2}{164} \text{ моль} = 0,05 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует, что с 0,05 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ про- реагирует 0,05 моль Na_2CO_3 . Вычисляем количество вещества кар- боната натрия, содержащееся в растворе:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}; \quad n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{6,36}{106} \text{ моль} = 0,06 \text{ моль.}$$

Следовательно, Na_2CO_3 взят в избытке. Массу осадка CaCO_3 рассчитываем, используя количество вещества, которое взято в не- достатке, т.е. нитрата кальция.

Из уравнения реакции следует:

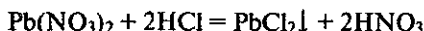
$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2); \quad n(\text{CaCO}_3) = 0,05 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу карбоната кальция, которая выпала в осадок:

$$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3); \quad m(\text{CaCO}_3) = 0,05 \cdot 100 \text{ г} = 5 \text{ г.}$$

Задача 7. *Через раствор, содержащий нитрат свинца (II) мас- сой 6,62 г, пропустили хлороводород объемом 1,12 л (нормальные ус- ловия). Выпавший осадок отделили и взвесили, его масса составила 5,22 г. Определите выход соли, выпавшей в осадок.*

Решение. Хлороводород реагирует с нитратом свинца (II), в осадок выпадает малорастворимый хлорид свинца (II):



Рассчитываем количество вещества нитрата свинца (II), содер- жащегося в растворе:

$$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)};$$

$$n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{6,62}{331} \text{ моль} = 0,02 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует:

$$n(\text{HCl}) = 2n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2); \quad n(\text{HCl}) = 0,04 \text{ моль,}$$

т. е. для реакции с 0,02 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ требуется 0,04 моль HCl .

Вычисляем количество вещества хлороводорода, который был пропущен через раствор:

$$n'(\text{HCl}) = \frac{V_{\text{H}}(\text{HCl})}{V_m}; \quad n'(\text{HCl}) = \frac{1,12}{22,4} \text{ моль} = 0,05 \text{ моль.}$$

Следовательно, хлороводород взят в избытке. Количество вещества продукта вычисляем, используя количество вещества нитрата свинца (II), который взят в недостатке.

Из уравнения реакции следует:

$$n(\text{PbCl}_2) = n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2); \quad n(\text{PbCl}_2) = 0,02 \text{ моль.}$$

Вычисляем массу осадка, которая образовалась бы при количественном выходе:

$$m(\text{PbCl}_2) = n(\text{PbCl}_2) \cdot M(\text{PbCl}_2); \quad m(\text{PbCl}_2) = 0,02 \cdot 278 \text{ г} = 5,56 \text{ г.}$$

Определяем выход продукта (массовую долю выхода):

$$\eta(\text{PbCl}_2) = \frac{m_p(\text{PbCl}_2) \cdot 100}{m(\text{PbCl}_2)}; \quad \eta(\text{PbCl}_2) = \frac{5,22 \cdot 100}{5,56} \% \approx 93,9\%,$$

где $m_p(\text{PbCl}_2)$ — масса реально полученного хлорида свинца (II).

Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

§ 2.1. Открытие Д.И. Менделеевым периодического закона

Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона и построение периодической системы элементов явились результатом его длительной и напряженной научной работы. Периодический закон и периодическая система элементов — величайшее достижение химической науки, основа современной химии.

В качестве главной характеристики атома при построении периодической системы была принята его атомная масса. В своей книге «Основы химии» Д. И. Менделеев писал: «*Масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства...* Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами (массами) с другой»*.

Предшественники Д. И. Менделеева (Иоганн Доберейнер, Джон Ньюлендс, Лотар Майер и др.) сравнивали только сходные элементы, а потому и не смогли открыть периодический закон.

* Менделеев Д. И. Основы химии. 13-е изд. (пятое посмертное). М.; Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947. Т. 2. С. 80. (Курсив Д. И. Менделеева).

В отличие от них Д. И. Менделеев обнаружил периодическое изменение свойств элементов с изменением значений их атомных масс, сравнивая между собой несходные естественные группы элементов. В то время были известны такие группы элементов, как, например, галогены, щелочные и щелочно-земельные металлы. Менделеев следующим образом выписал и сопоставил элементы этих групп, расположив их в порядке возрастания значений атомной массы:

F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Na = 23	K = 39	Rb = 85	Cs = 133
Mg = 24	Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137

«В этих трех группах видна сущность дела, — писал Д. И. Менделеев. — Галогены обладают меньшим атомным весом (массой), чем щелочные металлы, а эти последние меньшим, чем щелочно-земельные»*. Значит, в непрерывном ряду элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы, вслед за фтором должны стоять натрий и магний, за хлором — калий и кальций, за бромом — рубидий и стронций, за иодом — цезий и барий. Непрерывный ряд элементов можно изобразить так:

... F, Na, Mg, ..., Cl, K, Ca, ..., Br, Rb, Sr, ..., I, Cs, Ba...
 19 23 24 35,5 39 40 80 85 87 127 133 137

Отсюда видно, что резкое изменение свойств при переходе от галогена к щелочному металлу и уменьшение основных свойств при переходе от щелочного металла к щелочно-земельному периодически повторяется, «если эти элементы расположить в порядке по величине их атомного веса»**. Это периодическое изменение свойств элементов обнаруживается независимо от того, сколько элементов отсутствует в ряду между магнием и хлором, кальцием и бромом, стронцием и иодом.

Оказалось, что и формы соединений элементов также периодически повторяются. Например, оксид лития имеет вид Li_2O . Аналогичную форму оксида имеют повторяющие свойства лития элементы: натрий, калий, рубидий, цезий — Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O .

Все это дало возможность Д. И. Менделееву открытый им закон назвать «законом периодичности» и сформулировать следующим образом: «*свойства простых тел, а также формы и свой-*

* Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 2. С. 80. (Курсив Д. И. Менделеева).

** Там же.

ства соединений элементов находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов. В соответствии этому закону и составлена **периодическая система элементов***, которая объективно отражает периодический закон. Весь ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, Д. И. Менделеев разбивает на периоды. Внутри каждого периода закономерно изменяются свойства элементов (например, от щелочного металла до галогена). Размещая периоды так, чтобы выделить сходные элементы, Д. И. Менделеев создал периодическую систему химических элементов. При этом у ряда элементов были исправлены атомные массы, а для 29 еще не открытых элементов оставлены пустые места (прочерки).

Периодическая система элементов является графическим (табличным) изображением периодического закона.

Дата открытия закона и создания первого варианта периодической системы — 1 марта 1869 г. Над усовершенствованием периодической системы элементов Д. И. Менделеев работал до конца жизни.

На основе периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеев пришел к выводу о существовании новых, не открытых еще в то время, элементов; свойства трех из них он подробно описал и дал им условные названия — экабор, экаалюминий и экасилиций**. Свойства каждого элемента Д. И. Менделеев определял, исходя из свойств атомоаналогов. Так он называл элементы, окружающие данный элемент в периодической системе. Атомная масса элемента, например магния, вычислялась как среднее арифметическое атомных масс атомоаналогов, т. е.

$$A_r(\text{Mg}) = \frac{9,01(\text{Be}) + 40,08(\text{Ca}) + 22,99(\text{Na}) + 26,98(\text{Al})}{4} = 24,76.$$

Такими простыми приемами пользовался Д. И. Менделеев для определения ряда физических свойств предсказанных элементов.

Предсказания Д. И. Менделеева блестяще подтвердились. Все три элемента были еще при жизни Д. И. Менделеева открыты, а предсказанные свойства их точно совпали со свойствами, определенными опытным путем. Это привело к всеобщему признанию периодического закона.

* Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 2. С. 80—81. (Курсив и выделение шрифта Д. И. Менделеева).

** Слог «эка» означает «один», здесь — в смысле «первый аналог».

«Описаны были мною три элемента, — писал Д. И. Менделеев в «Основах химии», — экабор, экаалюминий и экасилиций, и не прошло 20 лет, как я имел уже величайшую радость видеть все три открытыми и получившими свои имена от тех трех стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие: галлия, скандия и Германия»*.

Галлий открыл П. Э. Лекок де Буабодран в 1875 г., скандий — Л. Ф. Нильсон в 1879 г. и германий — И. Винклер в 1886 г. В 1883 г. чешский ученый Б. Браунер доказал, что атомная масса Те равна не 128, а 125, как следовало по закону периодичности. Этих ученых Д. И. Менделеев считал «истинными укрепителями периодического закона».

§ 2.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В настоящее время известно более 500 вариантов изображения периодической системы: это различные формы передачи периодического закона.

Первым вариантом системы элементов, предложенным Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г., был так называемый вариант *длинной формы*. В этом варианте периоды располагались одной строкой. В декабре 1870 г. он опубликовал второй вариант периодической системы — так называемую *короткую форму*. В этом варианте периоды разбиваются на ряды и группы — на подгруппы (главную и побочную).

В нашей стране наиболее распространен вариант короткой формы периодической системы как более компактный. Однако его существенный недостаток — сочетание в одной группе несходных элементов, т. е. сильное различие свойств элементов главных и побочных подгрупп. Это в какой-то мере «затушевывает» периодичность свойств элементов и затрудняет пользование системой. Поэтому в последнее время стали часто применять, особенно в учебных целях, вариант длинной формы периодической системы Д. И. Менделеева. Основной недостаток этого варианта — растянутость, некомпактность (часть клеток системы пустует). Чтобы сделать ее более компактной, часто выносят лантаноиды из шестого и актиноиды из седьмого периодов, помещая их под системой отдельно. Такой вариант иногда называют *полудлинным*.

Короткий вариант периодической системы состоит из периодов, рядов и групп. Рассмотрим его несколько подробнее.

В периодической системе по горизонтали расположено 7 периодов, из них первые три называются малыми, а остальные —

* Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 2. С. 389—390.

большими. В первом периоде находятся 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в седьмом (незавершенном) — 21 элемент. Каждый период, за исключением первого, начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом (седьмой период — незаконченный).

Все элементы периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются *порядковыми* или *атомными номерами*.

Элементы второго и третьего периодов Менделеев назвал *типическими*. Свойства их закономерно изменяются от типичного металла до благородного газа. Закономерно изменяются в периодах и формы соединений элементов. Периодичности форм соединений Д. И. Менделеев придавал очень большое значение.

В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период — из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего). В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятом, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов.

Основным признаком, по которому элементы больших периодов разделены на два ряда, является их степень окисления (во времена Менделеева — валентность). Их одинаковые значения дважды повторяются в периоде с ростом атомных масс элементов. Например, в четвертом периоде степени окисления элементов от К до Мп изменяются от +1 до +7, затем следует триада Fe, Co, Ni (это элементы четного ряда), после чего наблюдается такое же возрастание степеней окисления у элементов от Си до Вг (это элементы нечетного ряда). То же мы видим в остальных больших периодах, исключая седьмой, который состоит из одного (четного) ряда. Дважды повторяются в больших периодах и формы соединений элементов.

В шестом периоде вслед за лантаном располагаются 14 элементов с порядковыми номерами 58—71, называемых *лантаноидами**. Лантаноиды помещены отдельно внизу таблицы, а в клетке звездочкой указано на последовательность их расположения в системе: La — Lu. *Химические свойства лантаноидов очень сходны. Например, все они являются реакционно-способными металлами,*

* Слово «лантаноиды» означает «подобные лантану», а «актиноиды» — «подобные актинию». Иногда их называют лантанидами и актинидами, что означает «следующие за лантаном», «следующие за актинием».

реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода. Из этого следует, что у лантаноидов сильно выражена горизонтальная аналогия.

В седьмом периоде 14 элементов с порядковыми номерами 90—103 составляют семейство *актиноидов*. Их также помещают отдельно — под лантаноидами, а в соответствующей клетке двумя звездочками указано на последовательность их расположения в системе: Ас — Лг. Однако в отличие от лантаноидов горизонтальная аналогия у актиноидов выражена слабо. Они в своих соединениях проявляют больше различных степеней окисления. Например, степень окисления актиния +3, а урана +3, +4, +5 и +6. Изучение химических свойств актиноидов крайне сложно вследствие неустойчивости их ядер.

В периодической системе по вертикали расположено восемь групп (обозначены римскими цифрами). Номер группы связан со степенью окисления элементов, проявляемой ими в соединениях. Как правило, высшая положительная степень окисления элементов равна номеру группы. Однако имеется ряд исключений. Например: фтор — его степень окисления равна -1 ; медь, серебро, золото — проявляют степень окисления $+1$, $+2$ и $+3$. Из элементов VIII группы степень окисления $+8$ известна только для осмия, рутения и ксенона.

В VIII группе размещены благородные газы. Ранее считалось, что они не способны образовывать химические соединения. Но это не подтвердилось. В 1962 г. было получено первое химическое соединение благородного газа — тетрафторид ксенона XeF_4 . Ныне химия благородных элементов быстро развивается (см. § 8.1).

Каждая группа делится на две подгруппы — *главную* и *побочную*, что в периодической системе подчеркивается смещением одних вправо, а других влево. Главную подгруппу составляют типические элементы (элементы второго и третьего периодов) и сходные с ними по химическим свойствам элементы больших периодов. Побочную подгруппу составляют только металлы — элементы больших периодов. VIII группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы гелия она содержит три побочных подгруппы: подгруппу железа, подгруппу кобальта и подгруппу никеля (см. также § 14.5).

Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп значительно различаются. Например, в VII группе главную подгруппу составляют неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочную — металлы Mn, Tc, Re. Таким образом, подгруппы объединяют наиболее сходные между собой элементы.

Все элементы, кроме гелия, неона и аргона, образуют кислородные соединения; существует всего 8 форм кислородных соеди-

нений. В периодической системе их часто изображают общими формулами, расположенными под каждой группой в порядке возрастания степени окисления элементов: R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 , RO_4 , где R — элемент данной группы. Формулы высших оксидов относятся ко всем элементам группы (главной и побочной), кроме тех случаев, когда элементы не проявляют степени окисления, равной номеру группы.

Элементы главных подгрупп, начиная с IV группы, образуют газообразные водородные соединения. Форм таких соединений 4. Их также изображают общими формулами в последовательности RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH . Формулы водородных соединений располагаются под элементами главных подгрупп и только к ним относятся.

Свойства элементов в подгруппах закономерно изменяются: сверху вниз усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. Очевидно, металлические свойства наиболее сильно выражены у франция, затем у цезия; неметаллические — у фтора, затем — у кислорода.

Длинная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева также содержит 7 периодов и 18 групп. Группы нумеруются римскими цифрами с буквами А или В. Лантаноиды, как и актиноиды, называют семейством и не относят к какой-либо группе.

§ 2.3. Ядерная модель строения атомов

До конца XIX в. атомы считались неделимыми. Затем, по мере накопления опытных данных, пришлось отказаться от такого взгляда и признать, что атомы имеют сложное строение. Новый взгляд подтверждался периодическим законом Д. И. Менделеева. Еще в 1871 г. Д. И. Менделеев писал: «Легко предположить, что ныне пока нет еще возможности доказать... что атомы простых тел суть сложные вещества, образованные сложением некоторых еще меньших частей... Выставленная мною периодическая зависимость, по-видимому, подтверждает такое предчувствие»*.

На основе периодического закона Д. И. Менделеева, экспериментальных исследований и особенно явлений радиоактивности быстро развивалось учение о строении атомов и молекул.

Для изучения строения атомов английский ученый Э. Резерфорд использовал большую проникающую способность α -частиц. Он наблюдал прохождение α -частиц (ядер гелия) через тонкие металлические пластинки толщиной приблизительно 10 000 атомов.

* Менделеев Д. И. Избранные сочинения. Л.: Госхимтехиздат, 1934. Т. 2. С. 111.

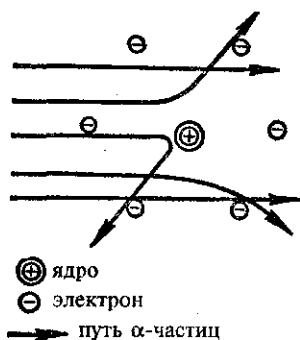


Рис. 2.1. Рассеяние α -частиц, приближающихся к атомному ядру

При ударе об экран, покрытый слоем сульфида цинка ZnS , α -частицы вызывают вспышку, что делает возможным подсчет числа частиц. Оказалось, что небольшая часть α -частиц, проходя через металлическую пластинку, отклоняется от своего пути на различные углы, а отдельные частицы резко меняют направление полета. Это явление известно под названием *рассеяния α -частиц* (рис. 2.1).

Резерфорд дал объяснение рассеяния α -частиц, предложив в 1911 г. *ядерную модель* строения атома. Согласно этой модели атом состоит из массивного положительно заряженного ядра, очень малого по размерам. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра на значительном расстоянии от него вращаются электроны, образующие электронную оболочку атома.

Размер всего атома около 10^{-8} см, ядра — порядка 10^{-13} см, т. е. по размеру ядро примерно в 100 000 раз меньше атома. Поэтому большинство α -частиц пролетает через атомы металлической пластинки на сравнительно больших расстояниях от их ядер и не отклоняется от своего пути. Однако часть α -частиц проходит близко от ядра, в результате возникают кулоновские силы отталкивания и частицы отклоняются. Те частицы, которые приближаются на достаточно малые расстояния к ядру, отклоняются еще более резко под действием тех же сил (см. рис. 2.1).

Ядерная модель атома сохранилась и в современных представлениях.

Поскольку атом в целом электронейтрален, то суммарный заряд электронов должен быть равен заряду ядра. Дальнейшие исследования показали, что положительный заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Таким образом, число положительных зарядов ядра каждого атома, а также число вращающихся в поле ядра электронов равны порядковому номеру элемента.

Наиболее проста схема строения атома водорода (порядковый номер равен 1). Его ядро имеет один элементарный положительный заряд, и в поле ядра вращается один электрон.

Ядро атома водорода — элементарная частица, которую называют *протоном*.

Порядковый номер атома титана равен 22. Значит, его положительный заряд равен 22 и в поле ядра вращаются 22 электрона. У 107-го элемента с положительным зарядом ядра, равным 107, в поле ядра вращается 107 электронов. Аналогично можно представить строение атомов и других элементов.

§ 2.4. Состав атомных ядер. Ядерные реакции

В настоящее время в ядре атома открыто большое число элементарных частиц. Важнейшими из них являются протоны (символ p) и нейтроны (символ n). Обе эти частицы рассматриваются как два различных состояния ядерной частицы нуклона. Элементарные частицы характеризуются определенной массой и зарядом. Протон обладает массой 1,0073 а. е. м. и зарядом +1. Масса нейтрона равна 1,0087 а. е. м., а его заряд — нулю (частица электрически нейтральна). Можно сказать, что массы протона и нейтрона почти одинаковы.

Вскоре после открытия нейтрона Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон создали протонно-нейтронную теорию строения ядра (1932). Согласно этой теории ядра всех атомов, кроме ядра атома водорода, состоят из Z протонов и $(A - Z)$ нейтронов, где Z — порядковый номер элемента, A — массовое число.

Массовое число A указывает суммарное число протонов Z и нейтронов N в ядре атома, т. е.

$$A = Z + N. \quad (2.1)$$

Силы, удерживающие протоны и нейтроны в ядре, называются *ядерными*. Это чрезвычайно большие силы, действующие на очень коротких расстояниях (порядка 10^{-15} м) и превосходящие силы отталкивания. Природу этих сил изучает ядерная физика. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Так, например, для атома хлора на долю электронов приходится $1/1837 \cdot 17 = 0,009$ (около 0,03% массы атома хлора). Массой электронов по сравнению с массой ядра можно практически пренебречь. Свойства ядра определяются главным образом числом протонов и нейтронов, т. е. составом ядра. Например, в ядре атома кислорода $^{16}_8\text{O}$ содержится 8 протонов и $16 - 8 = 8$ нейтронов, что кратко записывается так: $(8p, 8n)$; в ядре атома резерфордия $^{260}_{104}\text{Rf}$ 104 протона и $260 - 104 = 156$ нейтронов, краткая запись состава ядра: $(104p, 156n)$ и т. д.

Исследования показали, что в природе существуют атомы одного и того же элемента с разной массой. Так, встречаются ато-

мы хлора с массой 35 и 37. Ядра этих атомов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но разными массовыми числами, называются изотопами.

Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: *массовым числом* (проставляется вверху слева от химического знака) и *порядковым номером* (проставляется внизу слева от химического знака) и обозначается символом соответствующего элемента. Например, изотоп углерода с массовым числом 12 записывается так: $^{12}_6\text{C}$, или ^{12}C , или словами: «углерод-12». Эта форма записи распространена и на элементарные частицы: электрон 0_0e , нейтрон 1_0n , протон 1_1p или ^1_1H , нейтрино $^0_0\nu$. Изотопы известны для всех химических элементов. Так, кислород имеет изотопы с массовыми числами 16, 17, 18: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$. Изотопы аргона: $^{36}_{18}\text{Ar}$, $^{38}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{18}\text{Ar}$. Изотопы калия: $^{39}_{19}\text{K}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{41}_{19}\text{K}$.

Атомная масса элемента равна среднему значению из масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности.

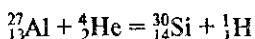
Так, например, природный хлор состоит из 75,4% изотопа с массовым числом 35 и из 24,6% изотопа с массовым числом 37; средняя атомная масса хлора 35,453. Средняя атомная масса природного лития, содержащего 92,7% ^7_3Li и 7,3% ^6_3Li , равна 6,94, и т. д. Атомные массы элементов, приводимые в периодической системе Д. И. Менделеева, есть средние массовые числа природных смесей изотопов. Это одна из причин, почему они отличаются от целочисленных значений*.

Итак, состав ядер атомов различных химических элементов не одинаков, а потому элементы отличаются по атомной массе. И поскольку в состав ядра входят протоны, ядро заряжено положительно. Так как заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента Z , то он определяет число электронов в электронной оболочке атома и ее строение, а тем самым и свойства химического элемента. Поэтому *положительный заряд ядра, а не атомная масса*

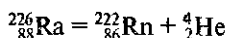
* Наряду с термином «изотопы» используется термин «нуклид». Нуклид — это атом со строго определенным значением массового числа, т. е. с фиксированным значением числа протонов и нейтронов в ядре. Радиоактивный нуклид сокращенно называют радионуклид. Например, нуклид ^{16}O , радионуклид ^{14}C , радионуклид ^{131}I и т. д. Термин «изотопы» следует применять только для обозначения стабильных и радиоактивных нуклидов одного элемента (см. определение, данное выше).

является главной характеристикой атома, а значит, и элемента. На этой основе дано более точное определение химического элемента, понятие о котором является в химии основным (см. § 1.2).

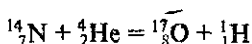
Ядерные реакции — это превращение атомных ядер в результате их взаимодействия с элементарными частицами и друг с другом. Написание уравнений таких реакций основано на законах сохранения массы и заряда. Это означает, что сумма масс и сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме масс и сумме зарядов в правой части уравнения. Например:



Это уравнение показывает, что при взаимодействии атома алюминия с α -частицей образуется атом кремния и протон. Радиоактивный распад радия с образованием радона и гелия следует записать так:



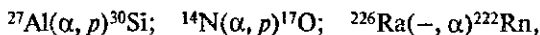
Впервые искусственно ядерная реакция была осуществлена Резерфордом в 1919 г. бомбардировкой ядер атомов азота α -частицами:



В результате ядерной реакции произошло превращение азота в кислород с выделением протона.

После создания циклотрона (1930) открыто и исследовано большое число всевозможных ядерных реакций.

Более употребительна краткая запись ядерных реакций. Вначале записывают химический знак исходного ядра, затем (в скобках) кратко обозначают частицу, вызвавшую реакцию, и частицу, образовавшуюся в результате реакции, после чего ставят химический знак конечного ядра. При этом у символов исходного и конечного ядер обычно проставляются только массовые числа, так как заряды ядер легко определять по периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Сокращенная запись рассмотренных ранее ядерных реакций следующая:



где α — обозначение α -частицы (${}_2^4\text{He}$), p — протона (${}_1^1\text{H}$); прочерк означает отсутствие действующей частицы в случае радиоактивного распада.

С помощью ядерных реакций получают изотопы, обладающие радиоактивностью (радиоактивные изотопы). Все они неустойчи-

вы и в результате радиоактивного распада превращаются в изотопы других элементов.

Радиоактивные изотопы получены для всех химических элементов. Их известно около 1500. *Элементы, состоящие только из радиоактивных изотопов, называются радиоактивными.* Это элементы с $Z = 43, 61$ и $84-107$.

Стабильных (нерадиоактивных) изотопов известно около 300. Из них состоит большинство химических элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева. У некоторых элементов наряду со стабильными имеются и долгоживущие радиоактивные изотопы. Это ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{87}_{37}\text{Rb}$, ${}^{115}_{49}\text{In}$ и др.

По химическим свойствам радиоактивные изотопы почти не отличаются от стабильных. Поэтому они служат в качестве «*меченых*» атомов, позволяющих по измерению их радиоактивности следить за поведением всех атомов данного элемента и за их передвижением. Радиоактивные изотопы широко применяются в научных исследованиях, в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, биологии и химии. В настоящее время их получают в больших количествах.

Важнейшей особенностью ядерных реакций является выделение огромного количества энергии в форме кинетической энергии образующихся частиц или в форме энергии излучения. В химических реакциях энергия выделяется главным образом в форме теплоты. Энергия ядерных реакций превышает энергию химических реакций в миллионы раз. Этим объясняется неразрушимость ядер атомов при протекании химических реакций.

Ядерные реакции широко используются для синтеза трансурановых элементов*. Работы в этой области проводятся в Объединенном институте ядерных исследований в г. Дубне. Там впервые были синтезированы элементы с порядковыми номерами 102, 103, 104, 105, 106, 107. Ведутся работы по синтезу элементов с более тяжелыми ядрами.

§ 2.5. Современная модель состояния электрона в атоме

При химических реакциях ядро атома не претерпевает изменений. Изменению подвергаются электронные оболочки атомов, строением которых объясняются многие свойства химических

* Трансурановые элементы — химические элементы, расположенные в периодической системе за ураном (с атомным номером $Z > 92$). Ныне известно 14 трансурановых элементов.

элементов. Поэтому состоянию электронов в атоме и структуре электронных оболочек всегда уделяется большое внимание при изучении химии.

Состояние электрона в атоме описывается квантовой механикой, которая изучает движение и взаимодействие микрочастиц, т. е. элементарных частиц, атомов, молекул и атомных ядер. По представлениям квантовой механики, *микрочастицы имеют волновую природу, а волны обладают свойствами частиц*. Применительно к электрону можно сказать, что он ведет

себя и как частица, и как волна, т. е. обладает, как и другие микрочастицы, корпускулярно-волновым дуализмом (двойственностью). С одной стороны, электроны как частицы производят давление, с другой — движущийся поток электронов обнаруживает волновые явления, например дифракцию электронов.

Электрон в атоме не имеет траектории движения. Квантовая механика рассматривает *вероятность* нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон может находиться в любой части пространства, окружающего ядро, и различные положения его рассматриваются как *электронное облако* с определенной плотностью отрицательного заряда. Более наглядно это можно представить так. Если бы удалось через весьма малые промежутки времени получать снимки положения электрона в атоме (он отразится на них в виде точки), то при наложении множества таких фотографий создавалась бы картина электронного облака. И там, где число точек наибольшее, облако наиболее плотное. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части атомного пространства. На рис. 2.2 изображена модель поперечного сечения атома водорода с точки зрения квантовой механики. Видно, что вблизи ядра электронная плотность практически равна нулю, т. е. электрон здесь почти не бывает. По мере удаления от ядра электронная плотность возрастает и достигает максимального значения на расстоянии $0,053$ нм, а затем постепенно падает. Значит, наиболее вероятно нахождение движущегося электрона на расстоянии $0,053$ нм от ядра (на рисунке — более затемненные места). Чем прочнее связан электрон с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное облако.

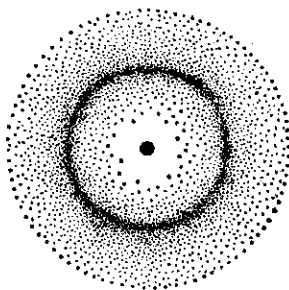


Рис. 2.2. Электронное облако водорода с неравномерной плотностью

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью*.

В нем заключено $\approx 90\%$ электронного облака. Это означает, что около 90% времени электрон находится в этой части пространства. Орбитали атома имеют разные размеры. Очевидно, что электроны, движущиеся в орбиталях меньшего размера, сильнее притягиваются ядром, чем электроны, движущиеся в орбиталях большего размера. Электроны, которые движутся в орбиталях близкого размера, образуют электронные слои. Электронные слои называют также *энергетическими уровнями*. Энергетические уровни нумеруют, начиная от ядра: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Иногда их обозначают буквами соответственно *K, L, M, N, O, P, Q*.

Целое число n , обозначающее номер уровня, называется главным квантовым числом. Оно характеризует энергию электронов, занимающих данный энергетический уровень. Наименьшей энергией обладают электроны первого энергетического уровня, наиболее близкого к ядру. По сравнению с электронами первого уровня электроны последующих уровней характеризуются большим запасом энергии. Очевидно, менее прочно связаны с ядром электроны внешнего уровня.

Число заполняемых электронами энергетических уровней в атоме численно равно номеру периода, в котором находится элемент: у атомов элементов первого периода — один энергетический уровень, второго периода — два, третьего периода — три и т. д. Наибольшее число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня, т. е.

$$N = 2n^2, \quad (2.2)$$

где N — число электронов; n — номер уровня (считая от ядра) или главное квантовое число.

В соответствии с уравнением (2.2) на 1-м ближайшем к ядру энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, на 2-м — не более 8, на 3-м — не более 18, на 4-м — не более 32.

§ 2.6. Строение электронных оболочек атомов

Теперь рассмотрим строение отдельно взятого электронного уровня (слоя). Начиная со значения главного квантового числа $n = 2$, энергетические уровни (слои) подразделяются на подуровни (подслои), отличающиеся друг от друга энергией связи с ядром. Число подуровней равно значению главного квантового чис-

* Термин принят в 1962 г. взамен термина «орбита».

ла, но не превышает четырех: 1-й уровень имеет один подуровень, 2-й — два, 3-й — три, 4-й — четыре подуровня (рис. 2.3). Подуровни, в свою очередь, состоят из орбиталей. Принято подуровни обозначать латинскими буквами: *s* — первый, ближайший к ядру, подуровень каждого энергетического уровня, он состоит из *s*-орбитали; *p* — второй подуровень, состоит из трех *p*-орбиталей; *d* — третий подуровень, он состоит из пяти *d*-орбиталей; *f* — четвертый подуровень, содержит семь *f*-орбиталей. Таким образом, для каждого значения *n* имеется n^2 орбиталей (табл. 2.1).

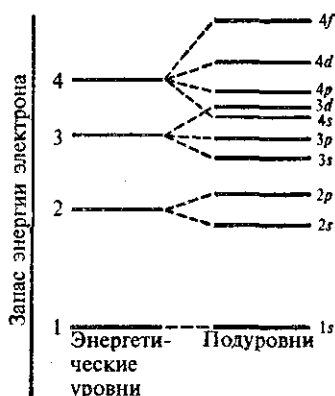


Рис. 2.3. Схема подразделения энергетических уровней на подуровни

В каждой орбитали может находиться не более двух электронов — принцип Паули. Если в орбитали находится один электрон, то он называется *неспаренным*, если два — то это *спаренные электроны*. Принцип Паули поясняет формулу $N = 2n^2$. В самом деле, если, например, на третьем уровне ($n = 3$) содержится $3^2 = 9$ орбиталей, а в каждой орбитали по 2 электрона, то максимальное число электронов составит $2 \cdot 3^2 = 18$.

В табл. 2.1 для первых четырех уровней показана связь главного квантового числа *n* с числом подуровней, типом и числом

Таблица 2.1. Главное квантовое число, типы и число орбиталей и максимальное число электронов на подуровнях и уровнях

Энергетический уровень <i>n</i>	Число подуровней, равное <i>n</i>	Орбитали	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне, равное n^2	на подуровне	на уровне
<i>K</i> ($n=1$)	1	1 <i>s</i>	1	1	2	2
<i>L</i> ($n=2$)	2	2 <i>s</i> 2 <i>p</i>	1 3	4	2 6	8
<i>M</i> ($n=3$)	3	3 <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i>	1 3 5	9	2 6 10	18
<i>N</i> ($n=4$)	4	4 <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 4 <i>f</i>	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

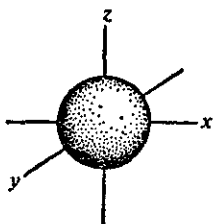


Рис. 2.4. Форма s -электронной орбитали

орбиталей и максимальным числом электронов на подуровне и уровне. Из таблицы следует, что для характеристики электронов в атоме надо знать номер электронного уровня и типы орбиталей. Важно знать форму различных орбиталей (облаков). Это необходимо при изучении структуры молекул.

В соответствии с теоретическими данными s -орбиталь обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара. Примером может служить орбиталь атома водорода, $n = 1$ (рис. 2.4). Такую орбиталь называют s -орбиталью. Электрон, который занимает s -орбиталь, называется s -электроном.

На 2-м энергетическом уровне ($n = 2$) имеется четыре орбитали, причем одна из них имеет сферическую симметрию. Она называется $2s$ -орбиталью. Очевидно, $2s$ -электрон обладает более высокой энергией, а потому будет находиться на большем расстоянии от ядра, чем $1s$ -электрон. Вообще, для каждого значения n существует одна сферическая симметричная орбиталь.

p -Орбиталь имеет форму гантели или объемной восьмерки (рис. 2.5). Все три p -орбитали расположены в атоме взаимно перпендикулярно. Они направлены вдоль осей пространственных координат, поэтому их часто обозначают как p_x -, p_y - и p_z -орбитали. Такое обозначение указывает на пространственную направленность p -орбиталей. Если p_x -орбиталь расположена в направлении оси x , то, очевидно, p_x -электрон с наибольшей вероятностью находится вблизи оси x . То же можно сказать и об орбиталях p_y и p_z .

Следует отметить, что каждый энергетический уровень (слой), начиная с $n = 2$, имеет три p -орбитали. С увеличением n элект-

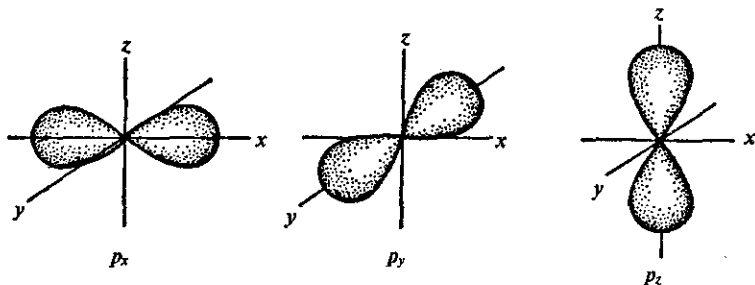


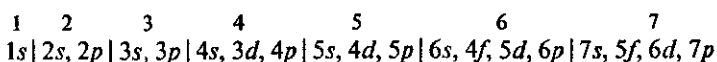
Рис. 2.5. Форма и ориентация p -электронных орбиталей

роны занимают p -орбитали, расположенные на больших расстояниях от ядра, но направление по осям x , y , z всегда сохраняется. Еще более сложные формы, чем p -орбитали, имеют d -орбитали (их пять) и f -орбитали (их семь). Здесь они не рассматриваются.

§ 2.7. Электронные формулы

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням изображают в виде *электронных формул*. Покажем, как они составляются.

Каждый электрон в атоме занимает свободную орбиталь с наиболее низкой энергией, отвечающей его прочной связи с ядром, — *принцип наименьшей энергии*. С ростом порядкового номера элемента электроны заполняют орбитали и уровни в порядке возрастания их энергий: уровни заполняются от первого к седьмому, а подуровни — в последовательности $s - p - d - f$. Последовательность возрастания энергии определена опытным путем. Она называется *шкалой энергии*. В соответствии с ней составляется ряд последовательного заполнения электронами орбиталей атомов элементов периодической системы. Этот ряд, в котором вертикальными линейками отделены периоды, обозначенные сверху цифрами, имеет вид



Орбиталь с минимальной энергией — это $1s$ -орбиталь. У атома водорода она занята его единственным электроном. Поэтому электронная формула (или электронная конфигурация) атома водорода имеет вид* $1s^1$.

Поскольку на одной орбитали могут находиться два электрона, то оба электрона атома гелия размещаются на $1s$ -орбитали. Следовательно, электронная формула гелия $1s^2$. Электронная оболочка He завершена и очень устойчива, это благородный газ.

У элементов второго периода заполняется L -уровень ($n=2$), причем сначала орбиталь s -подуровня, а затем три орбитали p -подуровня. Третий электрон в атоме ${}^3\text{Li}$ занимает $2s$ -орбиталь. Электронная формула Li: $1s^2 2s^1$. Электрон $2s^1$ намного слабее связан с

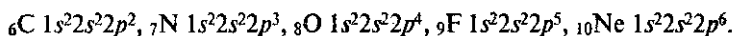
* Напомним, что число впереди — номер уровня, буквой выражается подуровень (тип орбитали), индекс справа вверху — число электронов на подуровне.

ядром атома, чем $1s$ -электроны, поэтому атом лития может легко терять его, образуя ион — Li^+ .

В атоме ${}^4\text{Be}$ четвертый электрон также размещается на $2s$ -орбитали: $1s^2 2s^2$. Легче других электронов у Be отрываются два $2s$ -электрона с образованием иона Be^{2+} .

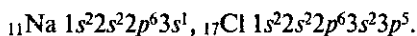
Поскольку $2s$ -орбиталь заполнена, то пятый электрон у атома бора ${}^5\text{B}$ занимает $2p$ -орбиталь. Электронная формула атома бора: $1s^2 2s^2 2p^1$.

Далее у атомов C , N , O , F идет заполнение $2p$ -орбиталей, которое заканчивается у атома Ne . Запишем их электронные формулы:

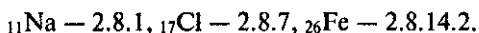


Начиная с элементов третьего периода, у атомов идет заполнение третьего M -уровня, состоящего из $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -подуровней.

Например:



Иногда в формулах, изображающих распределение электронов в атомах, указывают только число электронов на каждом энергетическом уровне. Тогда их записывают так:



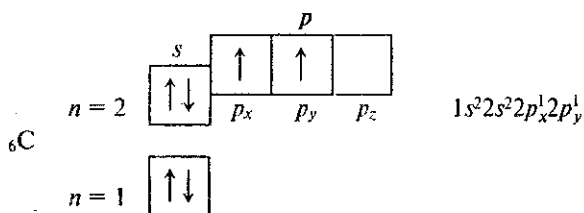
При написании электронных формул следует учитывать так называемый «проскок» электрона. Так, электронная формула хрома должна быть $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$. Однако на внешнем уровне у атома хрома не два электрона, а один — второй электрон «проскочил» на d -подуровень второго снаружи уровня. В таком случае расположение электронов у атома хрома такое: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. То же имеет место у Nb , Mo и других элементов. У Pd электроны по уровням располагаются так: 2.8.18.18:0 (здесь пятый энергетический уровень вообще отсутствует — оба электрона «проскочили» на соседний уровень).

Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью энергетических, или квантовых, ячеек — это так называемые *графические электронные формулы*. Каждая такая ячейка обозначается клеткой: клетка — орбиталь, стрелка — электрон, направление стрелки — направление спина*, свободная клетка — свободная орбиталь, которую может занимать электрон при воз-

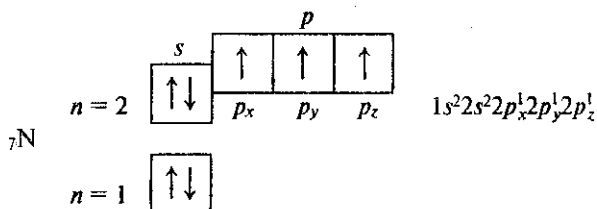
* Спин (в переводе с английского «веретено») упрощенно можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси — по часовой и против часовой стрелки. Спаренными называются электроны с противоположными спинами $\uparrow\downarrow$.

буждения. Согласно принципу Паули, в ячейке может быть один или два электрона (если два электрона, то они спарены).

В качестве примера приведем схему распределения электронов по квантовым ячейкам в атоме углерода:

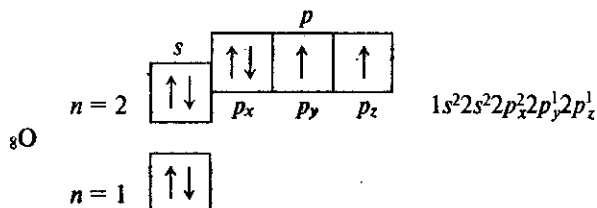


Орбитали подуровня заполняются так: сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами. Поскольку в $2p$ -подуровне три орбитали с одинаковой энергией, то каждый из двух $2p$ -электронов занял по одной орбитали (например, p_x и p_y). Одна орбиталь осталась свободной (p_z). У атома углерода два неспаренных электрона. Справа от схемы — в электронной формуле — дана более подробная запись с указанием расположения электронов на p_x - и p_y -орбиталях. И такую запись также часто применяют. В атоме азота все три $2p$ -орбитали (p_x, p_y, p_z) заняты одиночными электронами:

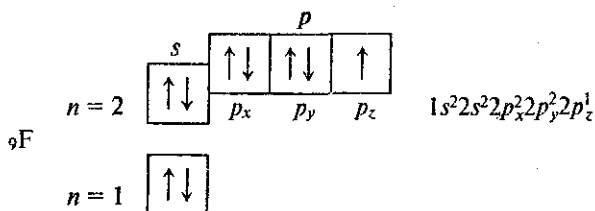


Следовательно, у него три неспаренных электрона. Это отражено и в подробной электронной формуле (справа от схемы).

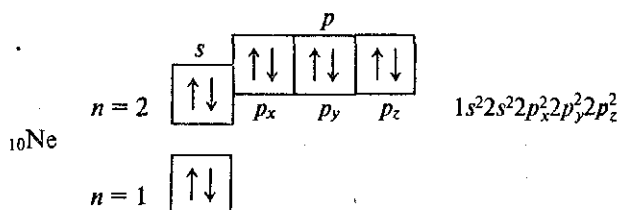
Начиная с атома кислорода, $2p$ -орбитали заполняются вторым электроном с противоположным спином:



У атома кислорода два неспаренных электрона. У атома фтора — один неспаренный электрон:



Таким образом, размещая электроны по квантовым ячейкам, можно выявить число неспаренных электронов в атоме. У атома Ne завершается заполнение второго уровня:



Восемь внешних электронов ($s^2 p^6$) образуют очень устойчивую структуру из четырех двухэлектронных облаков. Все электроны у атома неона спарены. Неон — благородный газ.

§ 2.8. Теоретическое обоснование периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Порядок заполнения электронами энергетических уровней (электронных слоев) и подуровней (подслоев) теоретически обосновывает периодическую систему элементов Д. И. Менделеева. Уже из рассмотрения электронных формул элементов первого и второго периодов (§ 2.7) легко сделать вывод, что период начинается элементом, в атоме которого на внешнем уровне находится один s -электрон: в первом периоде это водород, в остальных — щелочные металлы. Завершается период благородным газом: первый — гелием ($1s^2$), остальные периоды — элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют электронную конфигурацию $ns^2 np^6$.

Итак, первый период содержит два элемента: водород ($Z = 1$) и гелий ($Z = 2$). Второй период начинается элементом литием ($Z = 3$) и завершается неоном ($Z = 10$). Во втором периоде восемь элементов. Третий период начинается с натрия ($Z = 11$), элек-

тронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. С него началось заполнение третьего энергетического уровня. Завершается оно у инертного газа аргона ($Z = 18$), $3s$ - и $3p$ -подуровни которого полностью заполнены. Электронная формула аргона: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Натрий — аналог лития, аргон — неона. В третьем периоде, как и во втором, восемь элементов.

Четвертый период начинается калием ($Z = 19$), электронное строение которого выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Его 19-й электрон занял $4s$ -подуровень, энергия которого ниже энергии $3d$ -подуровня (см. рис. 2.3). Внешний $4s$ -электрон придает элементу свойства, сходные со свойствами натрия. У кальция ($Z = 20$) $4s$ -подуровень заполнен двумя электронами: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. С элемента скандия ($Z = 21$) начинается заполнение $3d$ -подуровня, так как он энергетически более выгоден, чем $4p$ -подуровень (см. рис. 2.3). Пять орбиталей $3d$ -подуровня могут быть заняты десятью электронами, что осуществляется у атомов от скандия до цинка ($Z = 30$). Поэтому электронное строение Sc соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, а цинка* — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. В атомах последующих элементов вплоть до инертного газа криптона ($Z = 36$) идет заполнение $4p$ -подуровня. В четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период содержит элементы от рубидия ($Z = 37$) до инертного газа ксенона ($Z = 54$). Заполнение их энергетических уровней идет так же, как у элементов четвертого периода: после Rb и Sr у десяти элементов от иттрия ($Z = 39$) до кадмия ($Z = 48$) заполняется $4d$ -подуровень, после чего электроны занимают $5p$ -подуровень. В пятом периоде, как и в четвертом, 18 элементов.

В атомах элементов шестого периода цезия ($Z = 55$) и бария ($Z = 56$) заполняется $6s$ -подуровень. У лантана ($Z = 57$) один электрон поступает на $5d$ -подуровень, после чего заполнение этого подуровня приостанавливается, а начинает заполняться $4f$ -подуровень, семь орбиталей которого могут быть заняты 14 электронами. Это происходит у атомов элементов лантаноидов с $Z = 58 - 71$. Поскольку у этих элементов заполняется глубинный $4f$ -подуровень третьего снаружи уровня, они обладают весьма близкими химическими свойствами. С гафния ($Z = 72$) возобновляется заполнение d -подуровня и заканчивается у ртути ($Z = 80$), после чего электроны заполняют $6p$ -подуровень. Заполнение уровня завершается у благородного газа радона ($Z = 86$). В шестом периоде 32 элемента.

* Хотя $3d$ -подуровень заполняется после $4s$ -подуровня, в формуле он ставится раньше, так как последовательно записываются все подуровни данного уровня.

Седьмой период — незавершенный. Заполнение электронами электронных уровней аналогично шестому периоду. После заполнения $7s$ -подуровня у франция ($Z = 87$) и радия ($Z = 88$) электрон актиния поступает на $6d$ -подуровень, после которого начинает заполняться $5f$ -подуровень 14 электронами. Это происходит у атомов элементов актиноидов с $Z = 90 - 103$. После 103-го элемента идет заполнение $6d$ -подуровня: у резерфордия ($Z = 104$), дубния ($Z = 105$), сиборгия ($Z = 106$) и т. д. Актиноиды, как и лантаноиды, обладают многими сходными химическими свойствами.

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делят на четыре типа (семейства).

1. s -Элементы; заполняется электронами s -подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого периода.

2. p -Элементы; заполняется электронами p -подуровень внешнего уровня. Это последние 6 элементов каждого периода (кроме первого и седьмого).

3. d -Элементы; заполняется электронами d -подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне остается один или два электрона (у Pd — ноль). К ним относятся элементы вставных декад больших периодов, расположенных между s - и p -элементами (их также называют переходными элементами).

4. f -Элементы; заполняется электронами f -подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем уровне остается два электрона. Это лантаноиды и актиноиды.

В периодической системе s -элементов 14, p -элементов 30, d -элементов 35, f -элементов 28. Элементы одного типа имеют ряд общих химических свойств.

Итак, периодическая система Д.И. Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронной структуре их атомов. Об электронной структуре атома, а значит, и о свойствах элемента судят по положению элемента в соответствующем периоде и подгруппе периодической системы. Закономерностями заполнения электронных уровней объясняется различное число элементов в периодах.

§ 2.9. Периодический закон и периодическая система элементов в свете учения о строении атомов

Учение о строении атомов вскрыло глубокий физический смысл периодического закона.

Как указывалось в § 2.4, главной характеристикой атома является положительный заряд ядра. Это более общая и точная ха-

рактика атома, а значит, и элемента. Заряд ядра определяет число электронов в электронной оболочке атома, ее строение, а тем самым все свойства элемента и его положение в периодической системе. В связи с этим претерпела изменение и формулировка закона.

Современная формулировка периодического закона Д. И. Менделеева такова:

свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.

Такая формулировка закона несколько не противоречит формулировке, данной Д. И. Менделеевым. Она только базируется на новых данных, которые придают закону и системе научную обоснованность и подтверждают их правильность. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева отражает периодический закон, а вместе с тем и строение атомов элементов.

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 107 обуславливает периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом — физический смысл периодического закона.

В малых периодах с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 2 — в первом периоде, и от 1 до 8 — во втором и третьем периодах), что объясняет изменение свойств элементов: в начале периода (кроме первого периода) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

В больших периодах с ростом заряда ядер заполнение уровней электронами происходит сложнее (см. § 2.8), что объясняет и более сложное изменение свойств элементов по сравнению с элементами малых периодов. Так, в четных рядах больших периодов с ростом заряда число электронов на внешнем уровне остается постоянным и равно 2 или 1. Поэтому, пока идет заполнение электронами следующего за внешним (второго снаружи) уровня, свойства элементов в этих рядах изменяются крайне медленно. Лишь в нечетных рядах, когда с ростом заряда ядра увеличивается число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8), свойства элементов начинают изменяться так же, как у типических.

В варианте короткой формы периодической системы обычно выделяются ряды. Однако в настоящее время это понятие мало употребляется, поскольку не имеет физического смысла.

В свете учения о строении атомов становится обоснованным разделение Д. И. Менделеевым всех элементов на семь периодов. Номер периода соответствует числу энергетических уровней атомов, заполняемых электронами. Поэтому *s*-элементы имеются во всех периодах, *p*-элементы — во втором и последующих, *d*-элементы — в четвертом и последующих и *f*-элементы — в шестом и седьмом периодах.

Легко объяснимо и деление групп на подгруппы, основанное на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У элементов главных подгрупп заполняются или *s*-подуровни (это *s*-элементы), или *p*-подуровни (это *p*-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется *d*-подуровень второго снаружи уровня (это *d*-элементы). У лантаноидов и актиноидов заполняются соответственно *4f*- и *5f*-подуровни (это *f*-элементы). Таким образом, в каждой подгруппе объединены элементы, атомы которых имеют сходное строение внешнего электронного уровня. При этом атомы элементов главных подгрупп содержат на внешних уровнях число электронов, равное номеру группы. В побочные же подгруппы входят элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне по два или по одному электрону.

Различия в строении обуславливают и различия в свойствах элементов разных подгрупп одной группы. Так, на внешнем уровне атомов элементов подгруппы галогенов имеется по семь электронов, а подгруппы марганца — по два электрона. Первые — типичные неметаллы, а вторые — металлы.

Но у элементов этих подгрупп есть и общие свойства: вступая в химические реакции, все они (за исключением фтора F) могут отдавать по 7 электронов на образование химических связей. При этом атомы подгруппы марганца отдают 2 электрона с внешнего и 5 электронов со следующего за ним уровня. Таким образом, у элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних (вторых снаружи) уровней, в чем состоит основное различие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

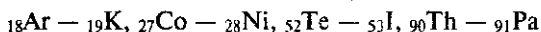
Отсюда же следует, что номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом — физический смысл номера группы.

Итак, строение атомов обуславливает две закономерности: 1) изменение свойств элементов по горизонтали — в периоде слева на-

право ослабляются металлические и усиливаются неметаллические свойства; 2) изменение свойств элементов по вертикали — в подгруппе с ростом порядкового номера усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические. В таком случае элемент (и клетка системы) находится на пересечении горизонтали и вертикали, что определяет его свойства. Это помогает находить и описывать свойства элементов, изотопы которых получают искусственным путем. Если будут получены изотопы элементов восьмого периода, то их важнейшие химические свойства определят по их месту в периодической системе. Представление о месте элемента в системе, которое определяется номерами периода и группы, впервые введено Д. И. Менделеевым.

С позиций строения атома объяснимо положение водорода в периодической системе. Атом водорода имеет один электрон, который может быть отдан атомам других элементов. Поскольку это свойство проявляют атомы всех элементов, начинающих периоды, — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, то и водород должен стоять в главной подгруппе I группы. С другой стороны, поскольку атом водорода обладает способностью, подобно атомам галогенов, присоединять один электрон ($H + e^- = H^-$), т. е. проявляет неметаллические свойства, он должен находиться в главной подгруппе VII группы. Такая двойственность в химическом поведении водорода является причиной того, что его помещают в двух подгруппах. При этом в одной из подгрупп символ элемента заключают в скобки.

В четырех местах периодической системы элементы расположены не в порядке возрастания их атомных масс: Ar (39,948) — K (39,102); Co (58,933) — Ni (58,71); Te (127,60) — I (126,904), Th (232,038) — Pa (231,036). Эти отступления считали недостатками периодической системы. Учение о строении атомов объяснило указанные отступления. Выше мы пришли к выводу, что свойства элемента зависят от величины положительного заряда ядра, а не от атомной массы. Опытное определение зарядов ядер указанных четырех пар элементов подтвердило, что Менделеев расположил их правильно:



Как же объяснить тот факт, что атомная масса аргона больше атомной массы калия (то же — для других пар)? Как известно, атомная масса элемента получается как среднее значение из массовых чисел его изотопов. Очевидно, атомная масса аргона в основном определяется изотопом с большим массовым числом (он встречается в природе в большем количестве), тогда как у калия

преобладает изотоп с меньшим массовым числом (см. § 2.4). Таким образом, недостатков в периодической системе нет, и с точки зрения величины зарядов атомных ядер элементы расположены правильно.

Опытное определение заряда ядер элементов дало возможность определить число элементов между водородом и ураном, а также число лантаноидов. Ныне все места в периодической системе заполнены и новые элементы в промежутке от $Z = 1$ до $Z = 107$ не могут быть открыты ни на Земле, ни в космосе.

Действительно, химическим анализом грунта Луны, доставленного на Землю в нашей стране и США, обнаружены только те элементы, которые имеются в периодической системе. Однако периодическая система не закончена. Возможно открытие новых трансурановых элементов.

§ 2.10. Периодичность свойств атомов

Такие свойства атомов, как их размер, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления, связаны с электронной конфигурацией атома. В их изменении с увеличением порядкового номера элемента наблюдается периодичность.

Атомы не имеют строго определенных границ, что обусловлено волновой природой электронов. В расчетах пользуются так называемыми *эффективными*, или *кажущимися*, радиусами, т. е. радиусами шарообразных атомов, сближенных между собой при образовании кристалла. Обычно их рассчитывают из рентгенометрических данных.

Радиус атома — важная его характеристика. Чем больше атомный радиус, тем слабее удерживаются внешние электроны. И наоборот, с уменьшением атомного радиуса электроны притягиваются к ядру сильнее.

В периоде атомный радиус в общем уменьшается слева направо. Это объясняется ростом силы притяжения электронов с ростом заряда ядра. В подгруппах сверху вниз атомный радиус возрастает, так как в результате прибавления дополнительного электронного слоя увеличивается объем атома, а значит, и его радиус.

Энергия ионизации — это энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от атома. Она обычно выражается в электрон-вольтах. При отрыве электрона от атома образуется соответствующий катион.

Энергия ионизации для элементов одного периода возрастает слева направо с возрастанием заряда ядра. В подгруппе она умень-

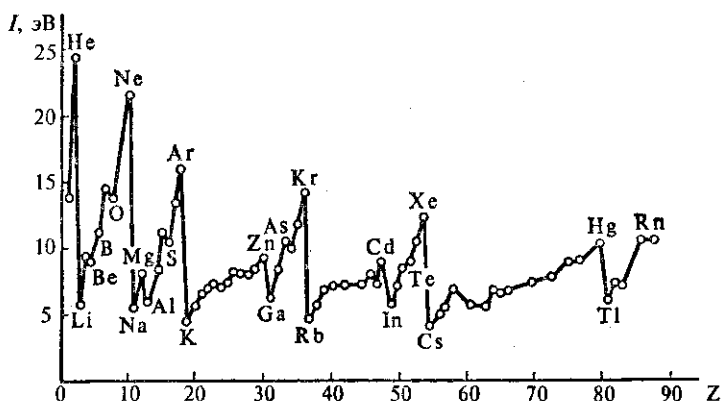


Рис. 2.6. Изменение энергии атома в зависимости от порядкового номера элемента

шается сверху вниз вследствие увеличения расстояния электрона от ядра. Изменение энергии ионизации атомов с ростом заряда ядра графически представлено на рис. 2.6.

Энергия ионизации связана с химическими свойствами элементов. Так, щелочные металлы, имеющие небольшие энергии ионизации, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Химическая инертность благородных газов связана с их высокими значениями энергии ионизации.

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. При этом образуется соответствующий анион. Энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона, называется *сродством к электрону*. Обычно сродство к электрону, как и энергия ионизации, выражается в электрон-вольтах. Значения сродства к электрону известны не для всех элементов: измерять их весьма трудно. Наиболее велики они у галогенов, имеющих на внешнем уровне по 7 электронов. Это говорит об усилении неметаллических свойств элементов по мере приближения к концу периода.

Определение электроотрицательности дал американский ученый Л. Полинг в 1932 г. Он же предложил и первую шкалу электроотрицательности. Согласно Полингу,

электроотрицательность есть способность атома в соединении притягивать к себе электроны.

Имеются в виду валентные электроны, т. е. электроны, которые участвуют в образовании химической связи. Очевидно, у бла-

городных газов электроотрицательность отсутствует, так как внешний уровень в их атомах завершен и устойчив.

Для количественной характеристики предложено считать мерой электроотрицательности энергию, равную арифметической сумме энергии ионизации атома (I) и сродства к электрону (E), т. е.

$$X = I + E, \quad (2.3)$$

где X — электроотрицательность атома, а значит, и элемента.

В качестве примера определим X для фтора и лития. Из справочных таблиц найдем, что $I_F = 17,42$ эВ, $E_F = 3,62$ эВ, $I_{Li} = 5,39$ эВ, $E_{Li} = 0,22$ эВ (вычислено косвенным путем). Тогда $X_F = 17,42 + 3,62 = 21,04$ эВ, а $X_{Li} = 5,39 + 0,22 = 5,61$ эВ.

Фтор имеет наибольшее значение $I + E$, поэтому он является наиболее электроотрицательным элементом. Наименьшее значение электроотрицательности имеют атомы щелочных металлов.

Обычно электроотрицательность лития принимают за единицу и сравнивают с ней электроотрицательность других элементов. Тогда получают простые и удобные для сравнения значения *относительной электроотрицательности* элементов (будем ее обозначать через x):

$$x_{Li} = 1; \quad x_F = \frac{21,04}{5,61} \approx 4 \text{ и т. д.}$$

В настоящее время получила широкое распространение таблица относительных электроотрицательностей, при составлении которой использованы последние данные об электронном строении атомов и их радиусах (табл. 2.2).

Необходимо отметить, что приводимые в разных книгах по химии значения относительной электроотрицательности несколько отличаются. Это объясняется тем, что они рассчитывались различными методами, исходя из определенных допущений и предположений.

Сопоставляя значения электроотрицательностей элементов от франция (0,86) до фтора (4,10) (табл. 2.2), легко заметить, что относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе — уменьшается. Ее значения служат мерой неметаллическости элементов. Очевидно, чем больше относительная электроотрицательность, тем сильнее элемент проявляет неметаллические свойства.

Таблица 2.2. Относительные электроотрицательности элементов

1	H 2,1										He —
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10				Ne —
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,1	S 2,6	Cl 2,83				Ar —
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74				Kr —
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	
	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21				Xe —
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La* 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	
	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90				Rn —
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac** 1,00	* Лантаноиды 1,08—1,14 ** Actиноиды 1,11—1,12							

Из табл. 2.2 также видно, что неметаллы характеризуются большой относительной электроотрицательностью, а металлы — небольшой. При химическом взаимодействии элементов электроны смещаются от атома с меньшей к атому с большей относительной электроотрицательностью.

О степени окисления см. § 3.9.

§ 2.11. Значение периодического закона и теории строения атомов

Периодический закон Д. И. Менделеева имеет исключительно большое значение. Он положил начало современной химии, сделал ее единой, целостной наукой. Элементы стали рассматриваться во взаимосвязи, в зависимости от того, какое место они занимают в периодической системе. Как указывал Н. Д. Зелинский, периодический закон явился «открытием взаимной связи всех атомов в мироздании».

Химия перестала быть описательной наукой. С открытием периодического закона в ней стало возможным научное предвидение. Появилась возможность предсказывать и описывать новые элементы и их соединения. Блестящий пример тому — предсказание Д. И. Менделеевым существования еще не открытых в его время элементов, из которых для трех — Ga, Sc и Ge — он дал точное описание их свойств.

На основе закона Д. И. Менделеева были заполнены все пустые клетки его системы от элемента с $Z = 1$ до $Z = 92$, а также открыты трансурановые элементы. И сегодня этот закон служит ориентиром для открытия или искусственного создания новых химических элементов. Так, руководствуясь периодическим законом, можно утверждать, что если будет синтезирован элемент $Z = 114$, то это будет аналог свинца (экасвинец), если будет синтезирован элемент $Z = 118$, то он будет благородным газом (экарадон).

Русский ученый Н. А. Морозов в 80-х годах XIX в. предсказал существование благородных газов, которые были затем открыты. В периодической системе они завершают собой периоды и составляют главную подгруппу VIII группы. «До периодического закона, — писал Д. И. Менделеев, — элементы представляли лишь отрывочные случайные явления природы; не было повода ждать каких-либо новых, а вновь находимые были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть не открытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой закономерностью зрение до тех пор не достигало»*.

Периодический закон послужил основой для исправления атомных масс элементов. У 20 элементов Д. И. Менделеевым были исправлены атомные массы, после чего эти элементы заняли свои места в периодической системе.

На основе периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева быстро развивалось учение о строении атома. Оно вскрыло физический смысл периодического закона и объяснило расположение элементов в периодической системе. Правильность учения о строении атома всегда проверялась периодическим законом. Вот еще один пример. В 1921 г. Н. Бор показал, что элемент $Z = 72$, существование которого предсказано Д. И. Менделеевым в 1870 г., должен иметь строение атома, аналогичное атому циркония ($Zr - 2.8.18.10.2$, а Hf — $2.8.18.32.10.2$), а потому искать его следует среди минералов циркония. Следуя этому совету, в 1922 г. венгерский химик Д. Хевеши и голландский фи-

* Менделеев Д.И. Периодический закон химических элементов. М.; Л.: Госхимтехиздат, 1934. С. 79.

зик Д. Костер в норвежской циркониевой руде открыли элемент $Z = 72$, назвав его гафнием (от латинского названия г. Копенгагена — места открытия элемента). Это был величайший триумф теории строения атома: на основе строения атома предсказано место нахождения элемента в природе.

Учение о строении атома привело к открытию атомной энергии и использованию ее для нужд человека. Можно без преувеличения сказать, что периодический закон является первоисточником всех открытий химии и физики XX в. Он сыграл выдающуюся роль в развитии других, смежных с химией естественных наук.

Периодический закон и система лежат в основе решения современных задач химической науки и промышленности. С учетом периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева ведутся работы по получению новых полимерных и полупроводниковых материалов, жаропрочных сплавов, веществ с заданными свойствами, по использованию ядерной энергии, исследуются недра Земли, Вселенная...

Велико педагогическое значение периодической системы — она служит научной основой преподавания химии в средней и высшей школе.

§ 2.12. Решение типовых задач

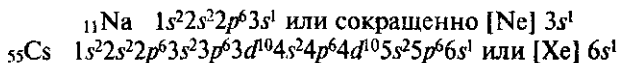
Периодический закон Д. И. Менделеева. Изотопы

Задача 1. В какой группе и каком периоде периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится элемент с порядковым номером 42?

Решение. Расположение элементов в периодической системе в соответствии со строением их атомов следующее: в первом периоде 2, во втором 8, в третьем 8. Третий период заканчивается элементом с порядковым номером 18 ($2 + 8 + 8 = 18$). В четвертом периоде 18 элементов, т. е. он заканчивается элементом с порядковым номером 36. В пятом периоде также 18 элементов, поэтому элемент с порядковым номером 42 попадает в пятый период. Он занимает шестое место, следовательно, находится в шестой группе. Этот элемент — молибден (Mo).

Задача 2. Какой из элементов — натрий или цезий — обладает более выраженными металлическими свойствами?

Решение. Строение электронных оболочек атомов натрия и цезия можно представить следующим образом:



Как видим, у обоих атомов на внешнем энергетическом уровне находится по одному электрону. Однако у атома цезия внешний электрон расположен дальше от ядра (на шестом энергетическом уровне, а у натрия — на третьем) и, следовательно, легче отрывается. Поскольку металлические свойства обусловлены способностью отдавать электроны, они сильнее выражены у цезия.

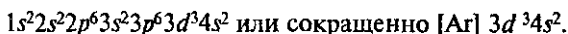
Задача 3. *Какие соединения с водородом образуют элементы главной подгруппы VI группы? Назовите наиболее и наименее прочное из них.*

Решение. Элементы главной подгруппы VI группы — *p*-элементы. У них на внешнем электронном уровне по 6 электронов: ns^2np^4 . Следовательно, в соединениях с водородом они проявляют степень окисления -2 . Формулы соединений: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2Po .

С ростом порядкового номера элемента (от кислорода к полонию) увеличивается радиус атома, что обуславливает уменьшение прочности соединения с водородом (от H_2O к H_2Po). Таким образом, из названных соединений наиболее прочным является вода — H_2O , наименее прочным — H_2Po .

Задача 4. *Исходя из места в периодической системе, опишите химические свойства элемента с порядковым номером 23.*

Решение. По периодической системе определяем, что элемент с порядковым номером 23 находится в четвертом периоде и в побочной подгруппе V группы. Этот элемент — ванадий (V). Электронная формула ванадия



По электронной формуле заключаем, что ванадий — *d*-элемент.

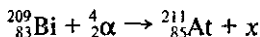
Элемент может легко отдавать 2 электрона с *4s*-подуровня, проявляя степень окисления $+2$. При этом он образует оксид VO и гидроксид $V(OH)_2$, проявляющие основные свойства. Газообразных водородных соединений ванадия не образует, так как расположен в побочной подгруппе.

Атом ванадия может также отдавать электроны с предвнешнего *d*-подуровня (3 электрона) и, таким образом, проявляет высшую степень окисления $+5$ (численно равную номеру группы, в которой расположен элемент). Оксид, соответствующий высшей степени окисления, V_2O_5 . Этот оксид обладает кислотными свойствами. В качестве гидроксида ему соответствует неустойчивая метаванадиевая кислота HVO_3 (соли ее — ванадаты — устойчивые соединения).

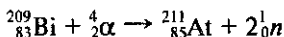
Задача 5. Элемент астат (изотоп $^{211}_{85}\text{At}$) был получен облучением изотопа висмута $^{209}_{83}\text{Bi}$ α -частицами (ядрами атома гелия). Напишите уравнение ядерной реакции в полной и сокращенной формах.

Решение. При составлении уравнений ядерных реакций необходимо учитывать закон сохранения массы веществ (массы электронов при этом не учитываются). Кроме того, заряды всех частиц в левой и правой частях должны быть равны.

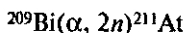
В левой части записываем взаимодействующие ядра, в правой — продукты реакции. Учитывая порядковые номера и относительные массы атомов, записываем схему реакции:



Очевидно, частица x должна иметь заряд 0 (так как $83 + 2 = 85$) и атомную массу $209 + 4 - 211 = 2$. Частица с зарядом 0 — это нейтрон 1_0n , следовательно, должно образоваться 2 нейтрона. Окончательный вид уравнения



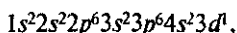
или в сокращенной форме



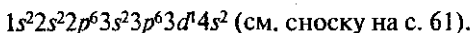
Строение электронных оболочек атомов

Задача 1. Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит на $3d$ -подуровне один электрон. В каком периоде, группе и подгруппе он находится и как этот элемент называется?

Решение. В соответствии со шкалой энергии (см. § 2.7 и рис. 2.3), $3d$ -подуровень заполняется после заполнения подуровня $4s^2$:



или



Общее число электронов в атоме, которое определяет порядковый номер элемента в периодической системе, — 21. Это скандий. Из электронной формулы видно, что этот элемент находится в четвертом периоде, третьей группе (три валентных электрона $3d^1 4s^2$), побочной подгруппе (элемент d -семейства).

Задача 2. Составьте электронную формулу и сокращенную электронную формулу элемента с порядковым номером 20. Покажите распределение электронов по квантовым ячейкам (орбиталям).

Решение. По порядковому номеру заключаем: в атоме 20 электронов. Данный элемент — кальций (Ca). Электронная формула в соответствии с принципом наименьшей энергии (см. § 2.7) имеет вид

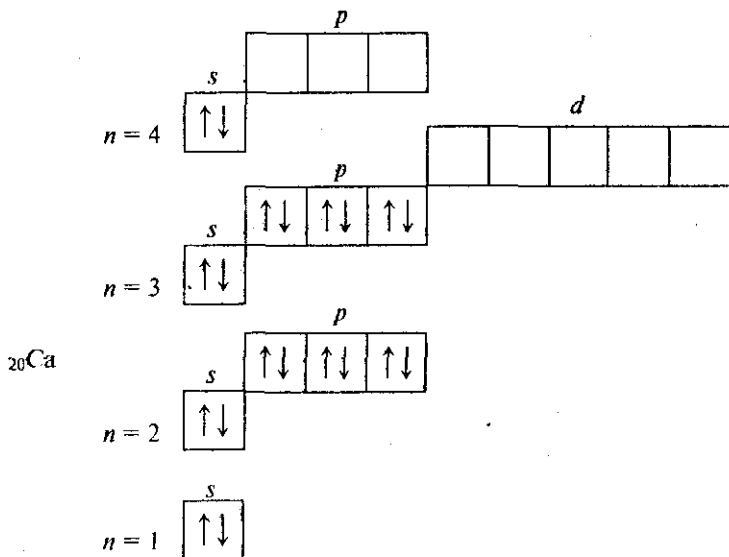
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \quad (2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2) = 20.$$

Более компактное написание электронной формулы — ее называют сокращенной электронной формулой — будет



В ней та часть ее, которая соответствует заполненным электронным уровням благородного газа, обозначается его символом (в квадратных скобках) и рядом изображаются остальные электроны.

Электронной формуле атома кальция соответствует следующее распределение электронов по орбиталям:



Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 3.1. Ковалентная связь

Учение о химической связи — центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизма их образования, строения и реакционной способности.

Образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное. Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи.

У атома на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов. Если число электронов на внешнем уровне атома максимальное, которое он может вместить, то такой уровень называется *завершенным*. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Таковы внешние уровни атомов благородных газов: у гелия на внешнем уровне два электрона (s^2), у остальных — по восемь электронов (ns^2np^6). Внешние уровни атомов других элементов *незавершенные*, и в процессе химического взаимодействия они завершаются. Химическая связь образуется за счет валентных электронов, но осуществляется она по-разному. Различают три основных типа химических связей: *ковалентную, ионную и металлическую*.

Механизм возникновения ковалентной связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода:



Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным $1s$ -электроном (см. рис. 2.2). При сближении атомов до определенного расстояния происходит частичное *перекрывание* их электронных облаков (орбиталей) (рис. 3.1). В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью в пространстве между ядрами; увеличение же плотности отрицательного заряда благоприятствует сильному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

Итак, ковалентная связь образуется в результате перекрывания электронных облаков атомов, сопровождающегося выделением энергии. Если у сближившихся до касания атомов водорода расстояние между ядрами составляет 0,106 нм, то после перекрывания электронных облаков (образования молекулы H_2) это расстояние составляет 0,074 нм (рис. 3.1). Обычно наибольшее перекрывание электронных облаков осуществляется вдоль линии, соединяющей ядра двух

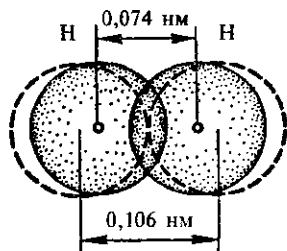
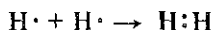


Рис. 3.1. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании молекулы водорода

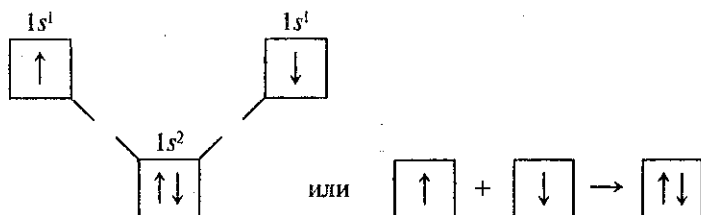
атомов. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных орбиталей. В результате возникновения химической связи между двумя атомами водорода каждый из них достигает электронной конфигурации атома благородного газа гелия.

Изображать химические связи принято по-разному:

1) с помощью электронов в виде точек, поставленных у химического знака элемента. Тогда образование молекулы водорода можно показать схемой



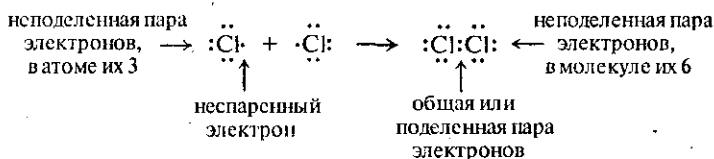
2) с помощью квантовых ячеек (орбиталей), как размещение двух электронов с противоположными спинами в одной молекулярной квантовой ячейке:



Схема, расположенная слева, показывает, что молекулярный энергетический уровень ниже исходных атомных уровней, а значит, молекулярное состояние вещества более устойчиво, чем атомное;

3) часто, особенно в органической химии, ковалентную связь изображают черточкой (штрихом) (например, H—H), которая символизирует пару электронов.

Ковалентная связь в молекуле хлора также осуществляется с помощью двух общих электронов, или электронной пары:



Как видно, каждый атом хлора имеет три *неподеленные пары* и один *неспаренный* электрон. Образование химической связи происходит за счет неспаренных электронов каждого атома. Неспаренные электроны связываются в общую пару электронов, называемую также поделенной парой.

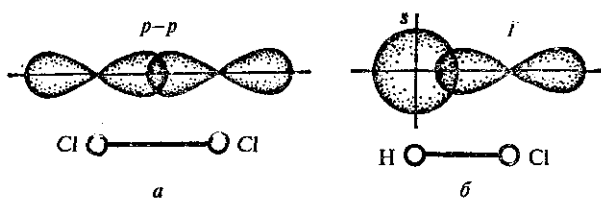


Рис. 3.2. Схема образования химической связи в молекулах хлора Cl_2 (а) и хлороводорода HCl (б)

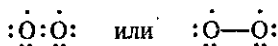
Если между атомами возникла одна ковалентная связь (одна общая электронная пара), то она называется *одинарной*; если больше, то кратной *двойной* (две общие электронные пары), *тройной* (три общие электронные пары).

Одинарная связь изображается одной черточкой (штрихом), двойная — двумя, тройная — тремя. Черточка между двумя атомами показывает, что у них пара электронов обобщена, в результате чего и образовалась химическая связь.

С помощью таких черточек изображают структурные формулы молекул (см. § 3.8).

Итак, в молекуле хлора каждый его атом имеет заверченный внешний уровень из восьми электронов (s^2p^6), причем два из них (*электронная пара*) в одинаковой мере принадлежат обоим атомам. Перекрывание электронных орбиталей при образовании молекулы показано на рис. 3.2.

Несколько по-иному изображают связь в молекуле кислорода O_2 . Экспериментально установлено, что кислород является парамагнитным веществом (втягивается в магнитное поле). В его молекуле имеется два неспаренных электрона. Структуру этой молекулы можно изобразить так:



Однозначное решение об изображении электронной структуры молекулы кислорода еще не найдено*. Однако ее нельзя изображать так:



В молекуле азота N_2 атомы имеют три общие электронные пары:



* Строение молекулы O_2 лучше описывается методом молекулярных орбиталей, который в средних учебных заведениях не изучается.

Очевидно, молекула азота прочнее молекулы кислорода или хлора, чем и обусловлена значительная инертность азота в химических реакциях.

Химическая связь, осуществляемая электронными парами, называется ковалентной*. Это двухэлектронная и двухцентровая (удерживает два ядра) связь. Соединения с ковалентной связью называются гомеополлярными или атомными.

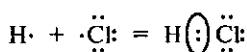
Различают две разновидности ковалентной связи: неполярную и полярную.

В случае *неполярной ковалентной связи* электронное облако, образованное общей парой электронов, или электронное облако связи, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. Примером являются двухатомные молекулы, состоящие из атомов одного элемента: H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , F_2 и др., в которых электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам.

В случае *полярной ковалентной связи* электронное облако связи смещено к атому с большей относительной электроотрицательностью.

Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений: HCl , H_2O , H_2S , NH_3 и др.

Образование молекулы HCl можно представить схемой



Электронная пара смещена к атому хлора, так как относительная электроотрицательность атома хлора (2,83) больше, чем атома водорода (2,1).

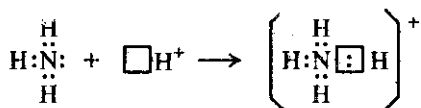
Ковалентная связь образуется не только за счет перекрывания одноэлектронных облаков, — это *обменный* механизм образования ковалентной связи.

Возможен и другой механизм ее образования — *донорно-акцепторный*. В этом случае химическая связь возникает за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого атома. Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона аммония NH_4^+ . В молекуле аммиака атом азота имеет непо-

деленную пару электронов (двухэлектронное облако): $H : \overset{\overset{H}{\vdots}}{\underset{\underset{H}{\vdots}}{N}} :$

* Слово «ковалентная» дословно означает «объединенная». Приставка ко- означает «совместное участие».

У иона водорода свободна (не заполнена) 1s-орбиталь, что можно обозначить как $\square H^+$. При образовании иона аммония двухэлектронное облако азота становится общим для атомов азота и водорода, т.е. оно превращается в молекулярное электронное облако. А значит, возникает четвертая ковалентная связь. Процесс образования иона аммония можно представить схемой



Заряд иона водорода становится общим (он делокализован, т. е. рассредоточен между всеми атомами), а двухэлектронное облако (неподеленная электронная пара), принадлежащее азоту, становится общим с водородом. В схемах изображение ячейки \square часто опускается.

Атом, предоставляющий неподеленную электронную пару, называется *донором*, а атом, принимающий ее (т. е. предоставляющий свободную орбиталь), называется *акцептором*.

Механизм образования ковалентной связи за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется донорно-акцепторным. Образованная таким путем ковалентная связь называется донорно-акцепторной или координационной связью.

Однако это не особый вид связи, а лишь иной механизм (способ) образования ковалентной связи. По свойствам четвертая N—H-связь в ионе аммония ничем не отличается от остальных трех.

§ 3.2. Свойства ковалентной связи

Характерные свойства ковалентной связи — ее длина, энергия, насыщенность и направленность.

Длина связи — это межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина. Однако мерой прочности связи является энергия связи.

Энергия связи определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 моль вещества. Так, согласно опытным данным, длины связи молекул H_2 , Cl_2 и N_2 соответственно составляют 0,074, 0,198 и 0,109 нм (нанометра), а энергии связи соответственно равны 436, 242 и 946 кДж/моль. С увеличением

кратности связи энергия связи увеличивается, а ее длина уменьшается.

Под *насыщаемостью* понимают способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Например, атом водорода (один неспаренный электрон) образует одну связь, атом углерода (четыре неспаренных электрона в возбужденном состоянии) — не более четырех связей. Вследствие насыщенности связей молекулы имеют определенный состав: H_2 , CH_4 , HCl и т. д. Однако и при насыщенных ковалентных связях могут образоваться более сложные молекулы по донорно-акцепторному механизму.

Направленность ковалентной связи обуславливает пространственную структуру молекул, т. е. их геометрию (форму). Рассмотрим это на примере образования молекул HCl , H_2O и NH_3 .

Известно, что ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрытия электронных орбиталей взаимодействующих атомов. При образовании молекул HCl происходит перекрытие s -орбитали атома водорода с p -орбиталью атома хлора. Молекулы такого типа имеют гантелеобразную форму (рис. 3.2, б).

На внешнем уровне атома кислорода имеются два неспаренных электрона. Орбитали их взаимно перпендикулярны, т. е. располагаются относительно друг друга под углом 90° . При образовании молекулы воды орбиталь каждого p -электрона перекрывается орбиталью $1s$ -электрона атома водорода вдоль линии осей координат в месте, обозначенном более густыми точками (рис. 3.3). Химические связи в этом случае должны быть направлены под углом 90° .

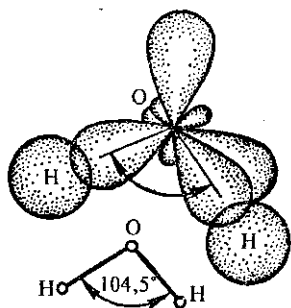


Рис. 3.3. Схема образования химических связей в молекуле H_2O

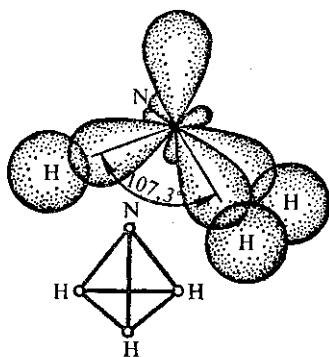


Рис. 3.4. Схема образования химических связей в молекуле NH_3

Экспериментально найдено, что угол между связями в молекуле воды Н—О—Н равен $104,5^\circ$ (ниже, в конце этого параграфа, объяснено это отклонение).

Таким образом, атом кислорода с двумя неспаренными (валентными) p -электронами образует с водородом молекулу воды, которая имеет *угловую форму*. Очевидно, молекулы такой же формы должны образовывать с водородом аналоги кислорода — сера, селен, теллур.

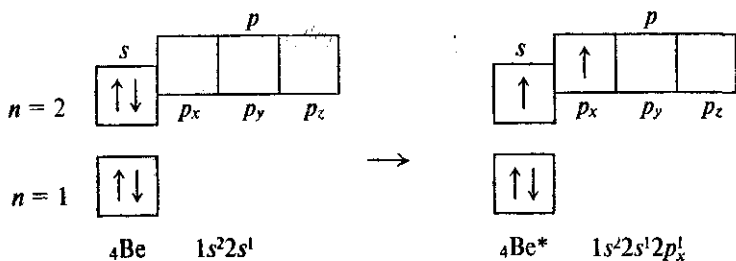
В образовании молекулы NH_3 участвуют три неспаренных p -электрона атома азота, электронные орбитали которых также взаимно перпендикулярны, и $1s$ -электроны трех атомов водорода. Связи располагаются вдоль трех осей p -орбиталей (рис. 3.4). Молекула имеет форму правильной пирамиды: в углах треугольника находятся атомы водорода, в вершине пирамиды — атом азота. Угол между связями Н—N—Н равен $107,3^\circ$. Молекулы такой же формы (но с другим значением угла) образуют с водородом аналоги азота — фосфор, мышьяк, сурьма.

Ковалентные связи, образуемые многовалентными атомами, всегда имеют пространственную направленность. Углы между связями называются *валентными*.

Очень часто электроны, участвующие в образовании ковалентной связи, находятся в различных состояниях, например один в s -, другой в p -орбиталях. Казалось бы, и связи в молекуле по прочности должны быть неравноценными. Однако опыт показывает, что они равнозначны. Это явление объясняется представлением о *гибридизации атомных орбиталей*, введенным Л. Полингом.

Гибридизацию валентных орбиталей рассмотрим на примере образования молекул хлорида бериллия BeCl_2 , хлорида бора BCl_3 и метана CH_4 .

Переход атома бериллия в возбужденное состояние сопровождается разъединением спаренных электронов, т. е. распадом двухэлектронного облака ($2s^2$) на одноэлектронные. Схематически это можно изобразить так:



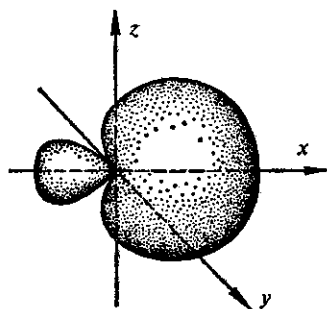


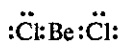
Рис. 3.5. Форма sp -гибридной орбитали

Одинаковая прочность связей объясняется *гибридизацией валентных (внешних) орбиталей*, т. е. смещением их и выравниванием по форме и энергии. В этом случае первоначальная форма и энергия электронных орбиталей атома взаимноизменяются и образуются электронные орбитали одинаковой формы и энергии. Гибридная орбиталь асимметрична и сильно вытянута по одну сторону от ядра (рис. 3.5).

Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, прочнее связи с участием электронов негибридных (чистых) s - и p -орбиталей, так как при гибридации происходит большее перекрывание. Гибридизация осуществляется тогда, когда в образовании связей данного атома участвуют электроны разного типа (в нашем примере s - и p -электроны). При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных.

Таким образом, в образовании химической связи в молекуле BeCl_2 участвуют один s - и один p -электрон центрального атома, т. е. бериллия. В этом случае происходит sp -гибридизация орбиталей (читается: эс-пэ-гибридизация) (рис. 3.6). Две гибридные ор-

Перевод $2s$ -электрона на $2p$ -орбиталь, т. е. переход атома в возбужденное состояние, требует затраты энергии, которая с избытком компенсируется в реакции за счет образования двух связей. В возбужденном состоянии бериллий присоединяет два атома хлора:



Обе связи $\text{Be}-\text{Cl}$ одинаково прочны и расположены под углом 180° .

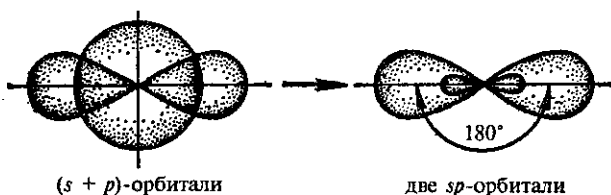


Рис. 3.6. sp -Гибридизация валентных орбиталей



Рис. 3.7. Линейная молекула BeCl_2

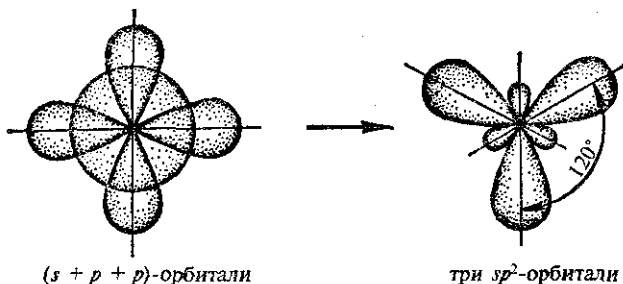


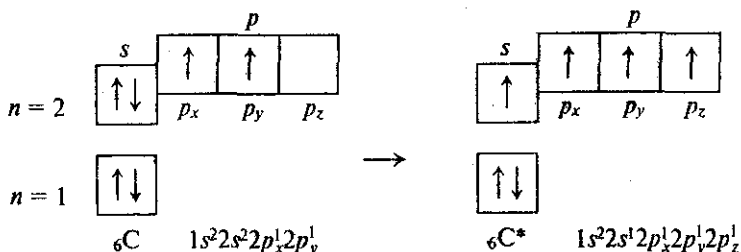
Рис. 3.8. sp^2 -Гибридизация валентных орбиталей

битали ориентируются под углом 180° друг к другу, т. е. молекула BeCl_2 имеет *линейную форму* — все три атома расположены на одной линии (рис. 3.7).

В молекуле хлорида бора BCl_3 осуществляется sp^2 -гибридизация орбиталей центрального атома (читается: эс-пэ-два-гибридизация).

У атома бора (электронная структура $1s^2 2s^2 2p^1$, в возбужденном состоянии $1s^2 2s^1 2p^2$) в гибридации участвуют орбитали одного s - и двух p -электронов, что приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° (рис. 3.8). Молекула BCl_3 имеет форму плоского равностороннего треугольника с атомом В в центре. Угол между осями гибридных орбиталей составляет 120° , все четыре атома лежат в одной плоскости (рис. 3.9).

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся разъединением спаренных $2s$ -электронов, т. е. распадом двухэлектронного облака на одноэлектронные:



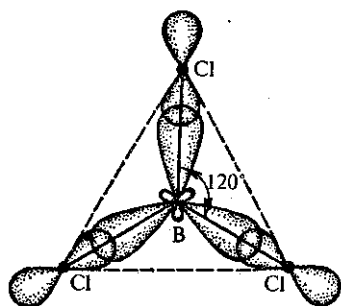
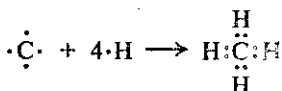


Рис. 3.9. Плоская треугольная молекула BCl_3

Как видно из схемы, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона (двухвалентен), в возбужденном состоянии (обозначено звездочкой) — четыре (четыревалентен) и может присоединить четыре атома водорода:



При образовании молекулы метана у атома углерода подверглись гибридизации орбитали одного s - и трех p -электронов и получились четыре одинаковые гибридные орбитали (рис. 3.10). Такая гибридизация называется sp^3 -гибридизацией (читается эс-пэ-три-гибридизация). Валентный угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^\circ 28'$. В результате перекрывания четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется прочная молекула метана с четырьмя одинаковыми связями (рис. 3.11):

Гибридизацией орбиталей объясняется и тот факт, что валентные углы связей у молекул воды и аммиака меньше тетраэдрического (см. рис. 3.3 и 3.4). Как и в случае образования метана, при образовании молекул воды и аммиака происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей атомов кислорода и азота. Но у атома углерода все четыре sp^3 -орбитали заняты связывающими электронными парами (см. рис. 3.11), тогда как у атома азота

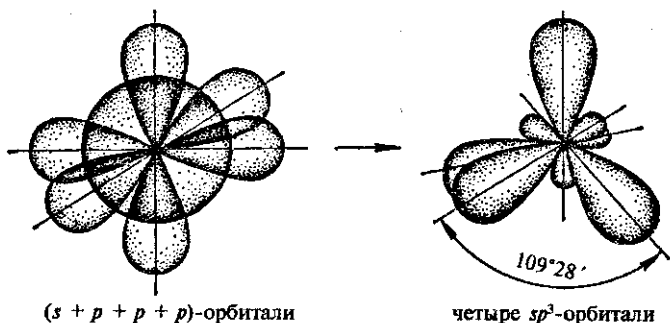


Рис. 3.10. sp^3 -Гибридизация валентных орбиталей

одна sp^3 -орбиталь из четырех занята несвязывающей электронной парой (см. рис. 3.4), а у атома кислорода ими заняты две sp^3 -орбитали (см. рис. 3.3). Таким образом, на изменении угла от тетраэдрического ($109^\circ 28'$) сказывается отталкивающее действие неподеленных (несвязывающих) электронных пар, занимающих sp^3 -гибридные орбитали: у атома азота одна (угол $107,3^\circ$), у атома кислорода их две (угол $104,5^\circ$).

Представление о гибридизации валентных орбиталей широко используется в органической химии (см. ч. III).

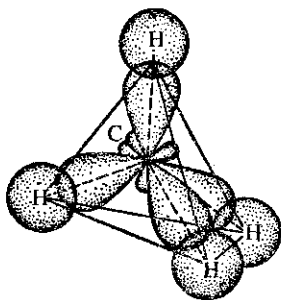
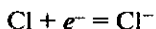
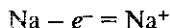


Рис. 3.11. Схема образования химических связей в тетраэдрической молекуле метана

§ 3.3. Ионная связь

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере образования хлорида натрия NaCl . Атомы натрия и хлора, из которых образовалось это соединение, резко отличаются по электроотрицательности: для атома натрия она равна 1,01, для атома хлора 2,83. Как видно из электронных формул $\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и $\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, это атомы с незавершенными внешними электронными уровнями. Для завершения внешнего уровня атому натрия легче отдать 1 электрон, чем присоединить 7, а атому хлора легче присоединить 1 электрон, чем отдать 7. Как показывает опыт, при химических реакциях атом натрия отдает 1 электрон, а атом хлора принимает его. Схематически это можно записать так:



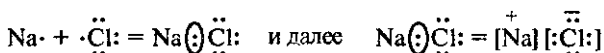
т. е. электронная оболочка атома Na превратилась в устойчивую оболочку атома благородного газа Ne — $1s^2 2s^2 2p^6$ (это натрий-ион Na^+), а оболочка атома Cl — в оболочку атома благородного газа Ar — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (это хлорид-ион Cl^-). Между ионами Na^+ и Cl^- возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение NaCl .

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электровалентной или ионной связью. Соединения, которые образовались путем притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.

Ионные соединения образуют атомы элементов, резко отличающихся по электроотрицательности, например атомы элементов главных подгрупп I и II групп с элементами главных подгрупп VI и VII групп. Ионных соединений сравнительно немного.

Молекулы хлорида натрия NaCl существуют только в парообразном состоянии. В твердом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерных расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют (см. § 3.7).

Ковалентная связь является более общим типом химической связи. Теория связи объясняет возникновение ионной связи из ковалентной предельной односторонней поляризации (смещением) общей электронной пары, когда последняя переходит во владение одного из соединяющихся атомов. Например:



В приведенном примере предельная односторонняя поляризация производится атомом хлора, проявляющим неметаллические свойства (электроотрицательность $\chi_{\text{Cl}} = 2,83$). Молекулярное электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому хлора. Это равносильно переходу электрона от атома натрия к атому хлора.

Очевидно, *полярную ковалентную связь можно определить как разновидность ковалентной связи, которая претерпела лишь незначительную одностороннюю поляризацию (связующее электронное облако сместилось к атому с большей относительной электроотрицательностью)*. Она является промежуточной между ионной и неполярной ковалентной связями.

Таким образом, в механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связей нет принципиального различия. Они различаются лишь степенью поляризации (смещения) общих электронных пар. Природа химической связи едина.

Предсказать полярность связи можно на основании значений относительной электроотрицательности атомов элементов (см. табл. 2.2). Чем больше разность относительных электроотрицательностей связанных атомов (обозначим ее через $\Delta\chi$), тем сильнее выражена полярность. Предельно высокое значение $\Delta\chi$ в соединении CsF ($4,1 - 0,86 = 3,24$).

Итак, химическая связь между атомами ионная вплоть до $\Delta\chi \approx 2$; при $\Delta\chi = 0$ это связь неполярная ковалентная; в промежуточных случаях — полярная ковалентная.

В действительности связи не бывают ионными на 100%. Поэтому говорят о *степени* или *доле ионности* связи. Ее определяют опытным путем. Оказывается, даже в таком соединении, как CsF, ионная связь выражена только на 89%.

Ионная связь в отличие от ковалентной связи характеризуется *ненаправленностью* в пространстве и *ненасыщаемостью*. Ненаправленность связи определяется тем, что каждый ион, представляющий как бы заряженный шар, может притягивать ион противоположного знака по любому направлению. Взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к компенсации силовых полей: способность притягивать ионы противоположного знака у них остается по другим направлениям (ненасыщаемость). Например, в кристалле NaCl каждый ион Na^+ взаимодействует с шестью ионами Cl^- и наоборот (см. рис. 3.16). Таким образом, вследствие ненасыщенности и ненаправленности ионной связи соединения, состоящие из ионов, представляют собой твердые тела с ионной кристаллической решеткой.

§ 3.4. Полярные и неполярные молекулы

Односторонняя поляризация приводит к неравномерному распределению электронной плотности в молекуле. Например, в молекуле HCl электронная плотность около ядра хлора выше, чем около ядра водорода. Электрические центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, а находятся на некотором расстоянии l (рис. 3.12). Молекула при общей нейтральности представляет собой электрический диполь с зарядом q^- у атома хлора и q^+ у атома водорода. Такие связи и молекулы называются *полярными*. Заряды атомов в молекуле q называются *эффективными зарядами* (в молекуле HCl $q_{\text{Cl}} = -0,18$, а $q_{\text{H}} = +0,18$ абсолютного заряда электрона, степень ионности связи 18%).

Мера полярности связи и молекулы — электрический момент диполя μ («мю») — определяется произведением

$$\mu = ql,$$

где q — эффективный заряд; l — длина диполя.

В СИ единица электрического момента диполя выражается значением $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (кулон-метр).

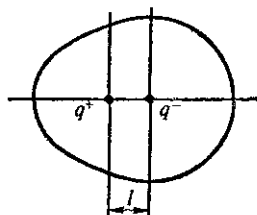


Рис. 3.12. Полярная молекула с постоянным электрическим моментом диполя

Электрический момент диполя — векторная величина. Направление его условно принимают от положительного заряда к отрицательному — в сторону смещения связующего электронного облака.

Электрические моменты диполей экспериментально определены для различных связей и большого числа веществ (они имеют значения от 0 до $36,6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м).

Следует отличать полярность молекулы от полярности связи. Для двухатомных молекул типа АВ эти понятия совпадают, как это уже показано на примере молекулы HCl. В таких молекулах чем больше разность электроотрицательностей элементов, тем больше электрический момент диполя.

В многоатомных молекулах связь между атомами может быть полярной, а сами молекулы в зависимости от пространственного строения могут быть как полярными, так и неполярными. Электрический момент диполя в таких молекулах определяется числом полярных связей и их направленностью. Он равен векторной сумме моментов диполя отдельных связей. Например, электрический момент диполя связи C=O равен $9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, а молекулы CO₂ — нулю. Это объясняется тем, что в линейной молекуле CO₂ векторы связей радиально направлены от центра, а потому результирующий момент μ равен нулю (рис. 3.13, а). В угловой молекуле H₂O связи расположены под углом 104,5° и векторная сумма μ двух связей выражается диагональю параллелограмма (сложение векторов производится по правилу параллелограмма сил, рис. 3.13, б). Для воды $\mu = 6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Если геометрическая результирующая векторов различных электрических моментов диполей не равна нулю, то молекула полярна.

В свою очередь, по значению и направлению μ до некоторой степени можно судить о геометрическом строении молекулы. Например, для молекулы SO₂ $\mu = 5,4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Очевидно, она, как и молекула воды, должна иметь угловое строение.

Молекулы, содержащие неполярную ковалентную связь, называются *неполярными* или *гомополярными*. У таких молекул свя-

зующее электронное облако распределяется симметрично между ядрами обоих атомов и ядра в равной мере действуют на него. Примером могут служить молекулы простых веществ, состоящие из атомов одного элемента: H₂, F₂, Cl₂, O₂ и др. Электрический момент диполя таких молекул равен нулю. Как уже отме-

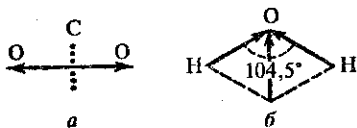


Рис. 3.13. Геометрическое сложение электрических моментов диполей связей в молекулах CO₂ (а) и воды (б)

чалось, неполярными являются и многие симметрично построенные молекулы сложных веществ, хотя связи между атомами у них полярны. Веществ с неполярной ковалентной связью немного.

Способность молекул (и отдельных связей) поляризоваться под влиянием внешнего электрического поля называется *поляризуемостью*. Это может происходить и под влиянием поля, создаваемого приближившейся полярной молекулой. Поэтому поляризуемость имеет большое значение в химических реакциях.

Всегда важно учитывать полярность молекулы и ее электрический момент диполя. С последним связана реакционная способность веществ. Как правило, чем больше электрический момент диполя молекулы, тем выше реакционная способность вещества. С электрическим моментом диполя связана также и растворимость веществ.

Полярные молекулы жидкостей благоприятствуют электролитической диссоциации растворенных в них электролитов.

§ 3.5. Металлическая связь

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Так, по одному электрону содержат 16 элементов, по два — 58, по три — 4 элемента и ни одного — только Pd. Атомы элементов Ge, Sn и Pb имеют на внешнем уровне по 4 электрона, Sb и Bi — по 5 и Po — 6, но эти элементы не являются характерными металлами.

Элементы металлы образуют простые вещества — металлы. В обычных условиях это кристаллические вещества (кроме ртути). На рис. 3.14 представлена схема кристаллической решетки натрия. Как видно, каждый атом натрия окружен восемью соседними. На примере натрия рассмотрим природу химической связи в металлах.

У атома натрия, как и у других металлов, имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. Так, валентный электрон ($3s^1$) может занимать одну из 9 свободных орбиталей — $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов пе-

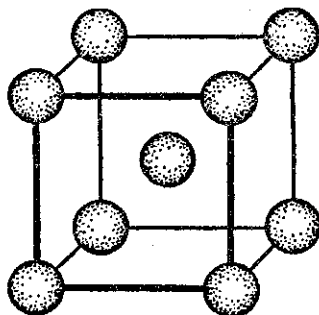


Рис. 3.14. Кристаллическая решетка натрия

рекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется *металлической связью*.

Металлическую связь образуют элементы, атомы которых на внешнем уровне имеют мало валентных электронов по сравнению с общим числом внешних энергетически близких орбиталей, а валентные электроны из-за небольшой энергии ионизации слабо удерживаются в атоме. Химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована, т. е. электроны, осуществляющие связь, обобществлены («электронный газ») и перемещаются по всему куску металла, в целом электронейтрального.

Металлическая связь характерна для металлов в твердом и жидком состоянии. Это свойство агрегатов атомов, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Однако в парообразном состоянии атомы металлов, как и всех веществ, связаны между собой ковалентной связью. Пары металлов состоят из отдельных молекул (одноатомных и двухатомных). Прочность связи в кристалле больше, чем в молекуле металла, а потому процесс образования металлического кристалла протекает с выделением энергии.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку и в ее основе лежит обобщение валентных электронов. Однако электроны, которые осуществляют ковалентную связь, находятся вблизи соединенных атомов и прочно с ними связаны. Электроны же, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической — пластичны, т. е. они изменяют форму при ударе, прокатываются в тонкие листы и вытягиваются в проволоку.

Металлической связью объясняются физические свойства металлов (см. § 12.2).

§ 3.6. Водородная связь

Водородная связь — это своеобразная химическая связь. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент — фтор, кислород, азот, реже хлор, сера. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объе-

§ 3.7. Типы кристаллических решеток

Твердые вещества, как правило, имеют кристаллическое строение. Оно характеризуется правильным расположением частиц в строго определенных точках пространства. При мысленном соединении этих точек пересекающимися прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых размещены частицы, называются *узлами кристаллической решетки*. В узлах воображаемой решетки могут находиться ионы, атомы или молекулы. Они совершают колебательные движения. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает, что проявляется в тепловом расширении тел.

В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: ионные, атомные, молекулярные и металлические.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются *ионными*. Их образуют вещества с ионной связью. Примером может служить кристалл хлорида натрия, в котором, как уже отмечалось, каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион — шестью ионами натрия. Такому расположению соответствует наиболее плотная упаковка, если ионы представить в виде шаров, размещенных в кристалле (рис. 3.15). Очень часто кристаллические решетки изображают, как показано на рис. 3.16, где указывается только взаимное расположение частиц, но не их размеры.

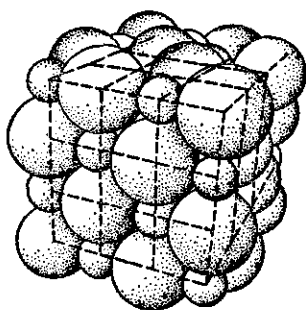


Рис. 3.15. Пространственное расположение ионов в ионной решетке NaCl (мелкие шары — ионы натрия)

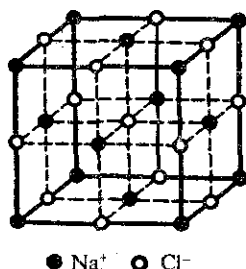


Рис. 3.16. Кристаллическая решетка NaCl

Число ближайших соседних частиц, вплотную примыкающих к данной частице в кристалле или в отдельной молекуле, называется координационным числом.

В решетке хлорида натрия координационные числа обоих ионов равны 6. Итак, в кристалле хлорида натрия нельзя выделить отдельные молекулы соли. Их нет. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую макромолекулу, состоящую из равного числа ионов Na^+ и Cl^- , Na_nCl_n , где n — большое число (см. рис. 3.15). Связи между ионами в таком кристалле весьма прочны. Поэтому вещества с ионной решеткой обладают сравнительно высокой твердостью. Они тугоплавки и малолетучи.

Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и уменьшению прочности связи между ними. Поэтому расплавы их проводят электрический ток. Ионные соединения, как правило, легко растворяются в жидкостях, состоящих из полярных молекул, например в воде.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются *атомными*. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером может служить алмаз — одна из модификаций углерода. Алмаз состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами. Координационное число углерода в алмазе 4. Структура алмаза показана на рис. 11.1. В решетке алмаза, как и в решетке хлорида натрия, молекулы отсутствуют. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую молекулу. В неорганической химии известно большое число веществ с атомной кристаллической решеткой. Они имеют высокие температуры плавления (у алмаза свыше 3500°C), прочны и тверды, практически нерастворимы в жидкостях. Атомная кристаллическая решетка характерна для твердого бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называются *молекулярными*. Молекулы в таких решетках соединены между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления, нерастворимы или малорастворимы в воде, их растворы почти не проводят электрический ток. Число неорганических веществ с молекулярной решеткой невелико. Примерами их являются лед, твердый оксид углерода (IV) («сухой лед»), твердые галогеноводороды, твердые простые вещества, образованные

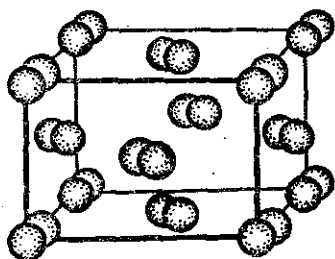


Рис. 3.17. Кристаллическая решетка иода

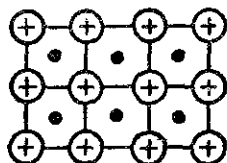


Рис. 3.18. Схематическое изображение металлической решетки

одно- (благородные газы), двух- (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , O_2 , N_2), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S_8) атомными молекулами. Молекулярная кристаллическая решетка иода показана на рис. 3.17. Большинство кристаллических органических соединений имеют молекулярную решетку.

В твердом состоянии металлы образуют *металлические* кристаллические решетки. Последние обычно описывают как сочетание катионов металла, связанных воедино валентными электронами, т. е. отрицательно заряженным «электронным газом». Электроны электростатически притягивают катионы, обеспечивая стабильность решетки. На рис. 3.18 представлено схематическое изображение металлической решетки (свободные электроны показаны точками). Сравните ее с другими типами кристаллических решеток.

§ 3.8. Структурные формулы

Состав соединения изображается в виде химических формул: эмпирических, электронных и структурных. В качестве примера напишем соответствующие формулы молекул водорода, воды, аммиака и метана.

Эмпирические формулы: H_2 H_2O NH_3 CH_4

Электронные формулы: $H:H$ $H:\ddot{O}:H$ $H:\ddot{N}:H$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ H:C:H \\ | \\ H \end{array}$

Структурные формулы: $H-H$ $H-O-H$ $\begin{array}{c} H-N-H \\ | \\ H \end{array}$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$

Эмпирические, или молекулярные, формулы отражают только качественный и количественный состав молекул, т. е. вид и число атомов в соединении.

Электронные формулы состоят из символов элементов, вокруг которых точками обозначены электроны внешнего уровня, а между атомами — связующие электронные пары. Они показывают порядок соединения атомов в молекуле, а также природу химической связи и механизм образования молекулы из атомов, а потому часто применяются для объяснения поведения соединений в различных реакциях. Две точки между атомами в электронных формулах обозначают места перекрывания электронных облаков, а значит, и наибольшую плотность связующего двухэлектронного облака.

Структурные электронные формулы, или формулы строения, — это формулы, в которых каждая связующая электронная пара изображается черточкой (штрихом). Они, как и электронные формулы, показывают порядок соединения атомов в молекуле, их взаимосвязь друг с другом. Для упрощения структурные формулы принято изображать в сокращенном виде, отмечая только связи между атомами, образующими цепь. Например, этан $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$, бутан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Структурная формула не указывает пространственного расположения атомов в молекулах, как правило, довольно сложного. Показать его можно с помощью моделей — шаростержневых и масштабных (рис. 3.19). У первых шарики-атомы соединяются с помощью стержней, символизирующих валентные связи, у вторых пластилиновые шарики вдавлены друг в друга, демонстрируя заполнение пространства молекулы. Обе модели наглядно передают форму молекулы. Модель молекулы метана, где углерод соединен с четырьмя одинаковыми атомами водорода, можно представить в виде тетраэдра (правильного четырехгранника): в центре его находится атом углерода, в вершинах — атомы водорода (см. рис. 3.11). Таким образом, четыре валентности углерода направлены в пространстве к четырем верши-

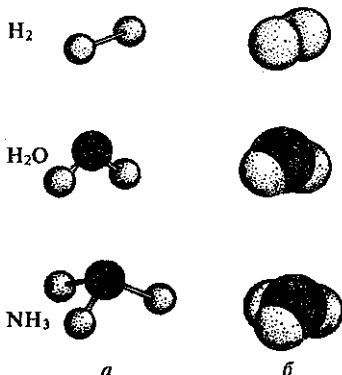


Рис. 3.19. Модели молекул:
а — шаростержневые; б — масштабные

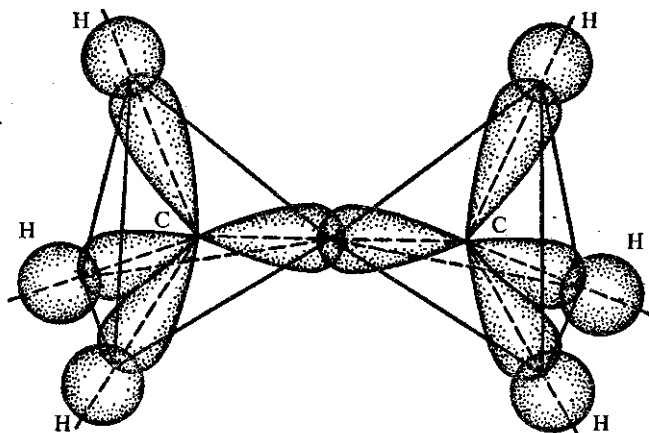


Рис. 3.20. Молекула этана

нам тетраэдра. Эти направления сохраняются и при образовании углеродных цепей. Молекулу этана можно представить фигурой, состоящей из двух тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 3.20), и т. д.

В химии обычно пользуются структурными формулами, памятуя, что атомы имеют пространственное расположение. Эти формулы применяют только для соединений с ковалентной связью, имеющих молекулярные кристаллические решетки. К последним относятся подавляющее большинство органических соединений, многие кислоты и некоторые оксиды неметаллов.

§ 3.9. Степень окисления

Степень окисления атома (элемента) относится к основным понятиям химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении.

При определении этого понятия условно предполагают, что в соединении связующие (валентные) электроны переходят к более электроотрицательным атомам, а потому соединения состоят только из положительно и отрицательно заряженных ионов. В действительности же в большинстве случаев происходит не полная отдача электронов, а только смещение электронной пары или, точнее, связующего электронного облака от одного атома к другому.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из ионов.

Это понятие можно определить и иначе: *степень окисления* — это тот электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в соединении, перешли к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были бы между ними поделены.

Из приведенных определений следует, что степень окисления выражает значение электрического заряда (в единицах заряда электрона) и основывается на предположении о принадлежности электронов каждой связи в молекуле или ионе более электроотрицательным атомам.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно выражают арабскими цифрами со знаком + или — и ставят над символом элемента.

Например: $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-2}{\text{O}}, \overset{0}{\text{Cl}}_2$.

Отрицательное значение степени окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов, т. е. в их сторону смещено связующее электронное облако. Отрицательную степень окисления (–1) имеет атом фтора во всех его соединениях.

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам, т. е. связующее электронное облако оттянуто от них. К таковым относятся металлы в соединениях. Степень окисления щелочных металлов равна +1, а щелочно-земельных +2.

Нулевое значение степени окисления имеют атомы в молекулах простых веществ, например водорода, хлора, азота, так как в этом случае электронное облако в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю.

Степень окисления может представлять собой и дробное число. Например, степень окисления железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна $+8/3$. Дробные степени окисления не имеют смысла при объяснении связи в химических соединениях, но они могут быть использованы для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций (см. § 7.9, задача 2).

У одноатомных ионов степень окисления равна заряду иона: для иона K^+ +1, для иона Ba^{2+} +2, для иона S^{2-} –2 и т. д.

В большинстве соединений атомы водорода имеют степень окисления +1, только в гидридах металлов, например NaNH_2 ,

она равна -1 . Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления -2 , но, например, в соединении с фтором F_2O $+2$, а в пероксидах -1 .

Пользуясь этими сведениями, можно вычислять степень окисления атомов в сложных соединениях, учитывая, что

алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

В качестве примера рассмотрим вычисление степени окисления фосфора в фосфорной кислоте H_3PO_4 . Сумма всех степеней окисления атомов в соединении должна быть равна нулю. Поэтому, обозначив степень окисления фосфора через x и умножив известные нам степени окисления водорода ($+1$) и кислорода (-2) на число их атомов в соединении, составим уравнение

$$(+1) \cdot 3 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ откуда } x = +5.$$

Допустим, требуется найти степень окисления хрома в ионе $Cr_2O_7^{2-}$. Сумма всех степеней окисления атомов в ионе должна быть равна заряду иона. Тогда $2x + (-2) \cdot 7 = -2$, откуда $2x = +12$, а $x = +6$.

Многие атомы (а значит, и элементы) имеют несколько значений степени окисления. В качестве примера можно привести элементы VII группы периодической системы — хлор и марганец. В соляной кислоте степень окисления хлора равна -1 , в свободном состоянии в молекуле Cl_2 равна нулю; в кислотах: хлорноватистой $HClO$, хлористой $HClO_2$, хлорноватой $HClO_3$, хлорной $HClO_4$ — она соответственно равна $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. В соединениях MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , K_2MnO_4 , $KMnO_4$ степень окисления марганца соответственно равна $+2$, $+3$, $+4$, $+8/3$, $+6$, $+7$. У атомов элементов VII группы высшая положительная степень окисления равна $+7$.

У атомов элементов VI группы, например у серы, в соединениях наиболее характерные степени окисления -2 , $+4$, $+6$. Высшая степень окисления элемента равна $+6$.

В V группе азот в соединениях HNO_3 , NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , NH_3 проявляет степени окисления $+5$, $+4$, $+3$, $+2$, $+1$, -3 соответственно. Высшая степень окисления равна $+5$.

В соединениях элементов IV группы высшая степень окисления равна $+4$, у элементов III группы $+3$, у элементов II группы $+2$, а у щелочных металлов $+1$.

Зная степень окисления, составляют формулы бинарных соединений. Так, чтобы написать формулу нитрида кремния, по табл. 2.2 определяем, что у азота большая относительная элек-

троотрицательность, чем у кремния. Число электронов, смешаемых к азоту, равно 4, и степень окисления кремния +4. К атому азота может сместиться 3 электрона (на его *p*-орбиталях 3 незаполненных электрона). Тогда степень окисления азота будет равна -3 , а формула соединения $\overset{+4}{\text{Si}}$ и $\overset{3}{\text{N}}$ будет Si_3N_4 .

Высшая положительная степень окисления проявляется, когда в образовании связи принимают участие все валентные электроны атома. Численно она равна номеру группы периодической системы и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, принято называть *низшей степенью окисления*. Все остальные степени окисления элемента называют *средними* или *промежуточными*. Например, у атома (элемента) серы высшая степень окисления равна +6, низшая -2, промежуточная +4.

Изменение степеней окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом порядкового номера.

Степень окисления весьма удобно применять при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций. Покажем это на нескольких примерах. Определив степень окисления фосфора в кислотах HPO_3 (+5), H_3PO_4 (+5), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (+5) и H_3PO_3 (+3), можно сделать вывод, что первые три являются сходными между собой соединениями, так как в них степень окисления фосфора одинакова и равна +5, и по свойствам отличаются от фосфористой кислоты H_3PO_3 , в которой степень окисления фосфора равна +3.

Второй пример — окисление SO_2 в SO_3 и HSO_3^- в HSO_4^- . В обоих случаях степень окисления серы изменяется от +4 до +6, т. е. происходит один и тот же процесс окисления.

Зная степень окисления элемента в соединении, можно предсказать, окислительные или восстановительные свойства проявит это соединение. Так, сера в серной кислоте H_2SO_4 имеет высшую степень окисления (+6) и, следовательно, больше не может отдавать электронов, а потому серная кислота может быть только окислителем. В сероводороде H_2S сера, наоборот, имеет низшую степень окисления (-2) и больше не может присоединять электронов (образован октет), а потому сероводород может быть только восстановителем. Однако сернистая кислота H_2SO_3 (сера в ней имеет промежуточную степень окисления +4 и может как отдавать, так и присоединять электроны) в зависимости от условий

может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Подобное заключение можно сделать об одноптипных соединениях аналогов серы — селена и теллура. В высшей степени окисления атомы селена и теллура сильно отличаются от атомов со степенью окисления +4 и особенно -2. Это относится к элементам и другим подгрупп периодической системы.

Особенно широко применяется понятие степени окисления при изучении окислительно-восстановительных реакций (см. гл. 7).

§ 3.10. Химическая связь и валентность

Валентность атома (элемента) также относится к основным понятиям химии. Она характеризует способность атомов элементов к образованию химических связей. Ранее ее определяли как число атомов одновалентного элемента, с которым соединяется один атом данного элемента. Так, в соляной кислоте HCl хлор одновалентен, в воде H_2O кислород двухвалентен, в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, в метане CH_4 углерод четырехвалентен, в PCl_5 фосфор пятивалентен, в SF_6 сера шестивалентна, в ReF_7 рений семивалентен, в XeO_4 ксенон восьмивалентен.

Понять физический смысл валентности и структурных формул помогло учение о строении атомов и химической связи. Атомы элементов способны отдавать, присоединять электроны или образовывать общие электронные пары. Электроны, которые участвуют в образовании химических связей между атомами, называются *валентными*. Это наиболее слабо связанные электроны.

У химических элементов общее число валентных электронов в атоме, как правило, равно номеру группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Так, атом серы (элемент VI группы) содержит всего 16 электронов, из них валентных 6.

К валентным относятся прежде всего электроны внешних незавершенных уровней. Однако валентными могут быть и электроны второго снаружи уровня (например, у *d*-элементов), а также электроны третьего снаружи уровня (например, у *f*-элементов).

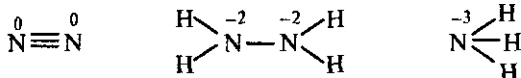
С развитием учения о химической связи изменялось и само понятие валентности. В настоящее время

валентность определяется как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими.

Число же связей, которые может образовывать атом, равно числу его неспаренных электронов. И валентность атома элемента в простейших случаях определяется числом неспаренных элек-

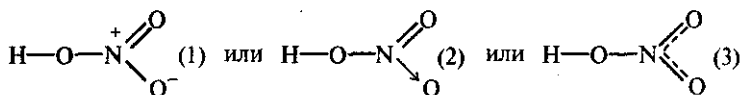
тронов в нем, идущих на образование общих электронных пар. При этом не учитывается полярность образовавшихся связей, а потому валентность не имеет знака. Следует подчеркнуть, что валентность, определяемая как число связей, не может быть ни отрицательной, ни нулевой.

Рассмотрим это положение на примерах азота N_2 , гидразина N_2H_4 , аммиака NH_3 , иона аммония NH_4^+ и азотной кислоты HNO_3 . Схема распределения электронов по квантовым ячейкам атома азота дана в § 2.7. Из нее легко сделать вывод, что поскольку азот имеет три неспаренных электрона, он может образовывать три химические связи и его валентность равна трем. Обозначая каждую электронную пару ковалентной связи черточкой, получим структурные формулы:



Во всех этих соединениях азот трехвалентен. Однако степень окисления азота различна и соответственно равна 0, -2, -3 (цифры над символами). В ионе аммония NH_4^+ азот четырехвалентен (четыре связи, см. § 3.1), но степень окисления азота равна -3. При присоединении протона к молекуле NH_3 валентность азота увеличилась с 3 до 4, но степень окисления не изменилась.

Валентность азота в молекуле азотной кислоты также равна четырем. В настоящее время структурную формулу азотной кислоты изображают так:



При этом имеется в виду, что оба атома кислорода, связанные только с азотом, равноценны; они находятся на одинаковом расстоянии от атома азота и несут каждый по половинному заряду электрона, т. е. четвертая связь азота разделена поровну между двумя атомами кислорода. При этом атомы в молекуле имеют устойчивые электронные конфигурации внешних уровней: у кислорода и азота — восьмиэлектронные, а у водорода — двухэлектронные.

Электронную структуру азотной кислоты последовательно можно вывести так.

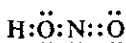
1. Атом водорода связывается с атомом кислорода ковалентной связью:



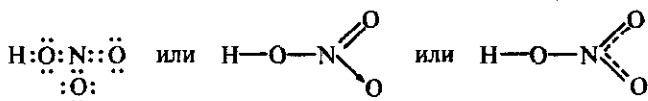
2. За счет неспаренного электрона атом кислорода образует ковалентную связь с атомом азота:



3. Два неспаренных электрона атома азота образуют ковалентную связь со вторым атомом кислорода:



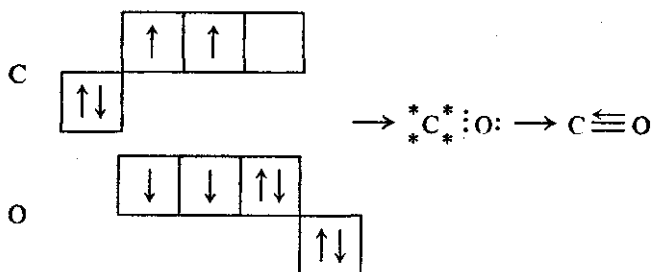
4. Третий атом кислорода, возбуждаясь, образует свободную $2p$ -орбиталь путем спаривания неспаренных электронов (при возбуждении такое спаривание возможно). Взаимодействие неподеленной пары азота со свободной орбиталью третьего атома кислорода приводит к образованию молекулы азотной кислоты:



В азотной кислоте атом азота может отдать один электрон с подуровня $2s$ одному из атомов кислорода и тогда будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным в виде N^+ (первая формула).

Азот не может быть пятивалентным. Высшим пределом является такое значение валентности, которое равно числу возможных орбиталей (квантовых ячеек) на внешнем уровне атома. У атомов элементов второго периода, куда входит и азот, на внешнем уровне имеется четыре орбитали: одна s - и три p -орбитали. А значит, максимальное число ковалентных связей (в том числе и образованных по донорно-акцепторному механизму) 4. С увеличением же номера периода возрастает число образуемых связей, т. е. возрастает валентность элементов. Однако степень окисления азота в азотной кислоте равна +5.

Рассмотрим еще один пример определения валентности атомов. Химическая связь в молекуле CO очень прочна (1071 кДж/моль), а физические свойства оксида углерода (II) близки к свойствам азота. Это объясняется образованием тройной связи в молекуле CO :



Из этой схемы видно, что за счет двух неспаренных электронов атомов углерода и кислорода возникают две ковалентные связи. Третья связь возникает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома кислорода (донора) и свободной орбитали атома углерода (акцептора) (на схеме электроны углерода изображены звездочками). Таким образом, валентность углерода и кислорода в оксиде углерода (II) равна 3, а степень окисления: углерода +2, кислорода -2.

Сопоставим оба понятия. Степень окисления — условное, формальное понятие. Например, эффективный заряд хлора в хлороводороде равен -0,18, а в хлориде натрия -0,87, однако степень окисления хлора равна -1 (учитывается только число принятых или отданных электронов). К тому же далеко не все вещества состоят из ионов (см. определение степени окисления).

Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т. е. не равна валентности данного элемента. Особенно наглядно это видно на примере органических соединений. Известно, что в органических соединениях валентность углерода равна 4 (образует четыре связи), однако степень окисления углерода, как легко подсчитать, в метане CH_4 равна -4, в метаноле CH_3OH -2, в формальдегиде CH_2O 0, в муравьиной кислоте HCOOH +2, в CO_2 +4.

Валентность измеряется только числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному механизму. Нельзя говорить о валентности атомов в соединениях, в которых отсутствуют ковалентные связи, надо говорить о степени окисления. В неорганической химии во многих случаях валентность атома теряет определенность: ее числовое значение зависит от знания химического строения соединения.

По формулам большинства неорганических соединений можно судить лишь о степени окисления элементов, а не о их валентно-

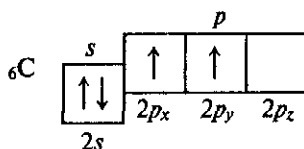
сти. Поэтому в неорганической химии предпочтительнее применять понятие степени окисления, а в органической — валентности (валентность — основное понятие теории строения органических соединений А. М. Бутлерова). Это оправдано тем, что большинство неорганических соединений имеет немолекулярное строение, а большинство органических — молекулярное. И нельзя эти два понятия отождествлять, даже если они численно совпадают.

§ 3.11. Решение типовых задач

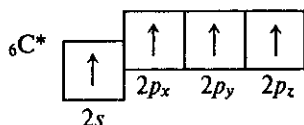
Валентность и степень окисления

Задача 1. Почему углерод в большинстве соединений четырехвалентен?

Решение. У углерода в невозбужденном атоме электроны на внешнем уровне распределяются по орбиталям так:



Согласно этой схеме углерод двухвалентен, так как валентность в простейшем случае определяется числом неспаренных электронов. Но у атома углерода имеется одна свободная $2p$ -орбиталь, и при сравнительно небольшой затрате энергии один $2s$ -электрон переходит в $2p$ -состояние, в результате чего общее число неспаренных электронов увеличивается до четырех:



Энергия же, затрачиваемая для $2s$ - $2p$ -перехода электрона, с избытком компенсируется энергией, которая выделяется при возникновении двух дополнительных связей.

Задача 2. Определите степень окисления азота в молекулах и ионе: а) N_2O_4 ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; в) NO_2^- .

Решение. а) Степень окисления азота x , кислорода -2 . Исходя из нейтральности молекулы, составляем уравнение:

$$2x + 4(-2) = 0,$$

откуда $x = +4$, т. е. степень окисления азота в N_2O_4 равна $+4$.

б) Степень окисления водорода равна $+1$, кислорода -2 , углерода в карбонатах (соли угольной кислоты H_2CO_3) $+4$, азота x . Составляем уравнение:

$$2x + 2 \cdot 4(+1) + (+4) + 3(-2) = 0,$$

откуда $x = -3$, т. е. степень окисления азота в $(NH_4)_2CO_3$ равна -3 .

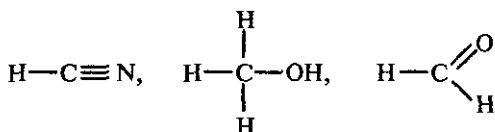
в) Степень окисления кислорода и азота равны соответственно -2 и x . Учитывая, что заряд иона NO_2^- равен -1 , составляем уравнение:

$$x + 2(-2) = -1.$$

Отсюда $x = +3$, т. е. степень окисления азота в ионе NO_2^- равна $+3$.

Задача 3. Определите валентность и степень окисления углерода в соединениях HCN , CH_3OH , $HCOH$.

Решение. Из структурных формул этих соединений



следует, что углерод в этих соединениях четырехвалентен, а степень окисления его будет равна:

$$\text{в } HCN: \quad 1 + x + (-3) = 0, \quad x = +2;$$

$$\text{в } CH_3OH: \quad x + 3(+1) + (-2) + 1 = 0, \quad x = -2;$$

$$\text{в } HCOH: \quad 1 + x + (-2) + 1 = 0, \quad x = 0.$$

Химическая связь

Задача 1. Определите, как изменяется прочность соединений в ряду: HF , HCl , HBr , HI .

Решение. У этих двухатомных молекул прочность связи зависит от длины связи. А поскольку радиус атома при переходе от фтора к иоду возрастает, то длина связи $H - \text{галоген}$ в этом направлении возрастает, т. е. прочность соединений при переходе от фтора к иоду уменьшается.

Задача 2. *Сера образует химические связи с калием, водородом, бромом и углеродом. Какие из связей наиболее и наименее полярны? Укажите, в сторону какого атома происходит смещение электронного облака связи.*

Решение. Используя значения относительных электроотрицательностей атомов (см. табл. 2.2), находим разности относительных электроотрицательностей серы и атомов, образующих с нею химическую связь (величину $\Delta\chi$):

$\Delta\chi_{S-K} = 2,6 - 0,91 = 1,69$, смещение в сторону атома серы S;

$\Delta\chi_{S-H} = 2,6 - 2,1 = 0,5$, смещение в сторону атома серы S;

$\Delta\chi_{S-Br} = 2,6 - 2,74 = -0,14$, смещение в сторону атома брома Br;

$\Delta\chi_{S-C} = 2,6 - 2,50 = 0,1$, смещение в сторону атома серы S.

Чем больше по абсолютной величине $\Delta\chi$, тем более полярна связь. В данном примере наиболее полярной является связь сера — калий S—K.

Глава 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 4.1. Скорость химических реакций

Сущность химических реакций сводится к разрыву связей в исходных веществах и возникновению новых связей в продуктах реакции. При этом общее число атомов каждого элемента до и после реакции остается постоянным. Поскольку образование связей происходит с выделением, а разрыв связей — с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Очевидно, если разрушаемые связи в исходных веществах менее прочны, чем образующиеся в продуктах реакции, то энергия выделяется, и наоборот. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты.

Со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется *химической кинетикой*.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществе идет речь: все они связаны между собой уравнением реакции, и по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентраций всех остальных. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время — в секундах или минутах. Если, например, исходная концентрация одного из реагирующих веществ составляла 1 моль/л, а через 4 с от начала реакции она стала 0,6 моль/л, то средняя скорость реакции будет равна $(1 - 0,6)/4 = 0,1$ моль/(л · с).

Рассмотрим в общем виде скорость реакции, протекающей по уравнению



По мере расходования вещества А скорость реакции уменьшается (как это показано на рис. 4.1). Отсюда следует, что скорость реакции может быть определена лишь для некоторого промежутка времени. Так как концентрация вещества А в момент времени t_1 измеряется величиной c_1 , а в момент t_2 — величиной c_2 , то за промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ изменение концентрации вещества составит $\Delta c = c_2 - c_1$, откуда определится средняя скорость реакции (\bar{v}):

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (4.1)$$

Знак минус ставится потому, что, несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $c_2 - c_1$, скорость реакции может быть только положительной величиной. Можно также следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции — веществ С или D; она в ходе реакции будет возрастать, и потому в правой части уравнения нужно ставить знак плюс. Поскольку скорость реакции все время изменяется, то в химической кинетике рассматривают только *истинную скорость* реакции v , т. е. скорость в данный момент времени.

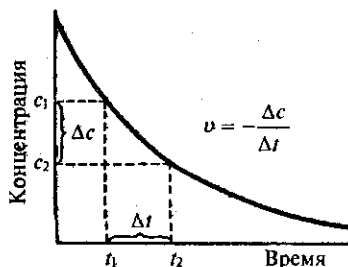


Рис. 4.1. Изменение концентрации реагирующего вещества во времени

§ 4.2. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации c , температуры t , присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления — для газовых реакций, от измельчения — для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

Влияние концентраций реагирующих веществ. Чтобы осуществлялось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ:

скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции (I) этот закон выразится уравнением

$$v = k c_A \cdot c_B, \quad (4.2)$$

где c_A и c_B — концентрации веществ А и В, моль/л; k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*. Основной закон химической кинетики часто называют *законом действующих масс*.

Из уравнения (4.2) нетрудно установить физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций.

Уравнение (4.2), связывающее скорость реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением реакции*. Если опытным путем определено кинетическое уравнение реакции, то с его помощью можно вычислять скорости при других концентрациях тех же реагирующих веществ.

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящиеся в твердом состоянии, ибо их концентрации постоянны и они реагируют лишь на поверхности. Так, например, для реакции горения угля: $C + O_2 = CO_2$ кинетическое уравнение реакции имеет вид: $v = k c_C \cdot S_{CO_2}$, где k — константа скорости, c_C — концентрация твердого вещества; S —

площадь поверхности. Это величины постоянные. Обозначив произведение постоянных величин через k' , получим $v = k'c_{O_2}$, т. е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа:

при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2—4 раза.

Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.3)$$

где v_{t_1} , v_{t_2} — скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, а γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10° .

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции. Температура влияет на скорость химической реакции, увеличивая константу скорости.

§ 4.3. Энергия активации

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Согласно этой теории в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию, — этот процесс называется активацией. Один из способов активации — увеличение температуры: при повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации.

Ее определяют опытным путем, обозначают буквой E_a и обычно выражают в кДж/моль. Так, например, для соединения водорода и иода ($H_2 + I_2 = 2HI$) $E_a = 167,4$ кДж/моль, а для распада иодоводорода ($2HI = H_2 + I_2$) $E_a = 186,2$ кДж/моль.

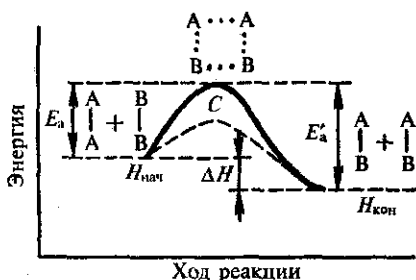


Рис. 4.2. Изменение энергии реагирующей системы:

$H_{нач}$ — энергия исходного состояния (исходные вещества); $H_{кон}$ — энергия конечного состояния (продукты реакции); E_a — энергия активации прямой реакции; E'_a — энергия активации обратной реакции; $\begin{matrix} A \cdots A \\ \vdots \\ B \cdots B \end{matrix}$ — активированный комплекс; ΔH — тепловой эффект реакции

энергии активации E_a , на значение которой возрастает энергия системы. При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая *переходным состоянием* или *активированным комплексом* (в точке C), последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта AB . Механизм реакции можно изобразить схемой



Если при распаде активированного комплекса выделяется больше энергии, чем это необходимо для активации частиц, то реакция экзотермическая. Примером эндотермической реакции служит обратный процесс — образование из вещества AB веществ A_2 и B_2 : $2AB = A_2 + B_2$. В этом случае процесс протекает также через образование активированного комплекса A_2B_2 , однако энергия активации больше, чем для прямого процесса: $E'_a = E_a + \Delta H$

(ΔH — тепловой эффект реакции). Для протекания эндотермических реакций требуется подвод энергии извне.

Как видно из рис. 4.2, разность энергий конечного состояния системы ($H_{\text{кон}}$) и начального ($H_{\text{нач}}$) равна тепловому эффекту реакции (см. § 1.8):

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$$

Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации: если она мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно.

При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью (практически мгновенно).

§ 4.4. Понятие о катализе и катализаторах

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более, что ее повышение далеко не всегда возможно.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций.

Одни катализаторы сильно ускоряют реакцию — положительный катализ, или просто катализ, другие — замедляют — отрицательный катализ. Примерами положительного катализа могут служить получение серной кислоты, окисление аммиака в азотную кислоту с помощью платинового катализатора и др. Примерами отрицательного катализа являются замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта или уменьшение скорости разложения пероксида водорода в присутствии небольших количеств серной кислоты (0,0001 мас. частей) и др. Отрицательный катализ часто называют ингибированием, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции, — ингибиторами (механизм действия последних отличен от действия катализаторов).

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называют каталитическими.

Каталитическое воздействие может быть оказано на большинство химических реакций. Число катализаторов очень ве-

лико, а их каталитическая активность весьма различна. Она определяется изменением скорости реакции, вызываемым катализатором.

Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

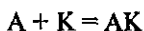
Различают два вида катализа — *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный) катализ.

При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему — газовую или жидкую, между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Например, каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии раствора солей (жидкая фаза). Для гомогенного катализа установлено, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора.

При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор — твердое вещество, а реагирующие вещества — газы или жидкости. Примерами могут служить окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложение пероксида водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или оксида марганца (IV) (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Поэтому активность твердого катализатора зависит и от свойств его поверхности (размера, химического состава, строения и состояния).

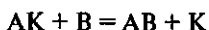
Действие положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции, другими словами, — к снижению высоты энергетического барьера (см. рис. 4.2, пунктирная кривая). При этом образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии и скорость реакции сильно возрастает.

Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ. Так, если медленно протекающую реакцию $A + B = AB$ вести в присутствии катализатора K , то катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочное промежуточное соединение:

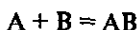


Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточное соединение AK взаимодей-

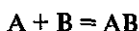
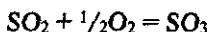
ствует с другим исходным веществом, при этом катализатор высвобождается:



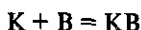
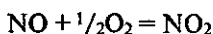
Энергия активации этого процесса также мала, а потому реакция протекает с достаточной скоростью. Если теперь оба процесса, протекающие одновременно, суммировать, то получим окончательное уравнение быстро протекающей реакции:



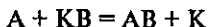
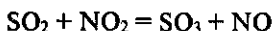
Приведем конкретный пример — окисление SO_2 в SO_3 с участием катализатора NO :



Эта реакция протекает медленно. Но при введении катализатора образуется промежуточное соединение:



и далее:



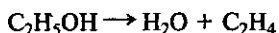
Поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются так называемые *активные центры*, на которых главным образом и протекают каталитические реакции. Реагирующие вещества адсорбируются на этих центрах, в результате чего увеличивается концентрация их на поверхности катализатора. А это отчасти приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабевают связи между атомами, и они становятся более реакционноспособными. И в этом случае реакция ускоряется благодаря снижению энергии активации (в том числе за счет образования поверхностных промежуточных соединений).

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердого катализатора. Такие вещества называются *каталитическими ядами*. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы.

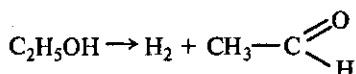
В производственных условиях реагирующие вещества подвергаются очистке от каталитических ядов, а уже отравленные катализаторы регенерируют.

Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действие катализаторов данной реакции, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются *проторами* (промотирование платиновых катализаторов добавками железа, алюминия и др.).

Следует особо отметить, что действие катализаторов избирательно, поэтому, применяя разные катализаторы, можно получить из одного и того же вещества разные продукты. Так, например, в присутствии катализатора оксида алюминия Al_2O_3 при 300°C из этилового спирта получают воду и этилен:



При той же температуре, но в присутствии мелко раздробленной меди, из этилового спирта образуются водород и уксусный альдегид:



Опыт показывает, что для каждой реакции имеется свой оптимальный катализатор.

Роль катализаторов в химическом производстве исключительно велика. Получение серной кислоты, синтез аммиака, получение из твердого угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, получение искусственного каучука, пластмасс, гидрогенизация жиров — вот далеко не полный перечень важнейших производств, где применяются катализаторы. Очевидно, поиски новых, все более совершенных катализаторов будут способствовать повышению производительности труда и снижению себестоимости продукции.

Особую роль играют биологические катализаторы — *ферменты*. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

§ 4.5. Необратимые и обратимые реакции

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми.

Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



Реакция прекратится тогда, когда весь хлорат калия превратится в хлорид калия и кислород. Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми.

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

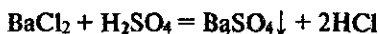
В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака из водорода и азота:



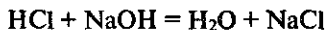
В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

Необратимыми называются такие реакции, при протекании которых:

1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции — выпадают в виде осадка, выделяются в виде газа, например:



2) образуется малодиссоциированное (см. § 5.10) соединение, например вода:



3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например горение магния:



В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка.

§ 4.6. Химическое равновесие

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением *химического равновесия*. Например, в реакции синтеза аммиака (§ 10.4) равновесие наступает тогда, когда в едини-

цу времени образуется столько же молекул аммиака, сколько их распадается на азот и водород. Следовательно,

химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прерываются. Поэтому такое равновесие называется подвижным или динамическим равновесием. И поскольку действие обеих реакций взаимно уничтожается, то в реагирующей смеси видимых изменений не происходит: концентрации всех реагирующих веществ — как исходных, так и образующихся — остаются строго постоянными. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются *равновесными*. Они обычно обозначаются формулами реагирующих веществ, заключенными в квадратные скобки, например $[H_2]$, $[N_2]$, $[NH_3]$, тогда как неравновесные концентрации обозначают так: c_{H_2} , c_{N_2} , c_{NH_3} .

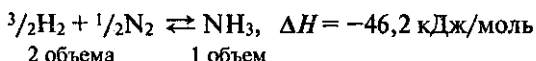
На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ — и давление. При изменении одного из этих параметров равновесие нарушается, и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением* (или *сдвигом*) *химического равновесия*. Если при изменении условий увеличивается концентрация конечных веществ, то говорят о смещении равновесия в сторону продуктов реакции. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то равновесие смещается в сторону их образования.

§ 4.7. Принцип Ле Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием *принципа подвижного равновесия* или *принципа Ле Шателье*:

если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.

Поясним это на примере реакции синтеза аммиака:

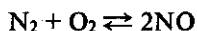


Если внешнее воздействие выражается в увеличении концентрации азота или водорода, то оно благоприятствует реакции, вызывающей уменьшение концентрации этих веществ, и, следовательно, равновесие сместится в сторону образования аммиака. Соответственно увеличение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону исходных веществ.

Поскольку прямая реакция, как видно из уравнения, протекает с выделением теплоты, повышение температуры смеси благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, и равновесие сместится в сторону исходных веществ; понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону продукта реакции.

Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержится две молекулы, а в правой — одна. Поскольку увеличение давления должно благоприятствовать процессу, ведущему к уменьшению числа молекул, то в данном случае равновесие сместится в сторону продукта реакции. Очевидно, уменьшение давления сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в левой части равно числу молекул в правой части, например



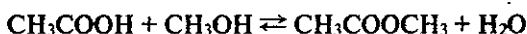
то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Следует заметить, что все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

Способы смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле Шателье, играют огромную роль в химии. Синтез аммиака и многие другие промышленные процессы были освоены благодаря применению способов смещения равновесия в направлении, обеспечивающем высокий выход получаемого вещества.

Во многих процессах смещение химического равновесия в сторону продуктов реакции достигается путем вывода образующих-

ся веществ из сферы реакции. Так, например, чтобы сместить равновесие в реакции этерификации



в сторону образования метилацетата, в систему вводят серную кислоту, поглощающую воду.

О смещении равновесия между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации см. § 5.9.

§ 4.8. Решение типовых задач

Задача 1. Реакция при температуре 50 °С протекает за 2 мин 15 с. За сколько времени закончится эта реакция при температуре 70 °С, если в данном температурном интервале температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

Решение. При увеличении температуры с 50 до 70 °С скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает:

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где $t_2 = 70$ °С, $t_1 = 50$ °С, а $v(t_2)$ и $v(t_1)$ — скорости реакции при данных температурах. Получаем:

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = 3^{\frac{70 - 50}{10}} = 3^2 = 9,$$

т. е. скорость реакции увеличивается в 9 раз.

В соответствии с определением скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции, следовательно,

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = \frac{\tau(t_1)}{\tau(t_2)},$$

где $\tau(t_1)$ и $\tau(t_2)$ — время реакции при температурах t_1 и t_2 .

Отсюда получаем:

$$\tau(t_2) = \tau(t_1) \frac{v(t_1)}{v(t_2)}.$$

Учитывая, что $\tau(t_1) = 135$ с (2 мин 15 с), определяем время реакции при температуре t_2 :

$$\tau(t_2) = 135 \cdot \frac{1}{9} \text{ с} = 15 \text{ с}.$$

Задача 2. В системе



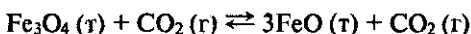
где А, В и С — газы, установилось равновесие. Какое влияние на равновесную концентрацию вещества С окажут: а) увеличение давления; б) увеличение концентрации вещества А; в) повышение температуры?

Решение. а) При протекании реакции общее количество газообразных веществ уменьшается с 2 до 1. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления приведет к смещению равновесия в сторону меньшего количества газообразных веществ (т. е. в сторону образования вещества С), следовательно, [С] увеличится.

б) Увеличение концентрации вещества А приведет к смещению равновесия в сторону образования продукта С, т. е. [С] увеличится.

в) Так как $\Delta H^\circ < 0$, теплота выделяется, реакция — экзотермическая. Обратная реакция обязательно будет эндотермической. Повышение температуры всегда благоприятствует протеканию реакции с поглощением теплоты, т. е. равновесие сместится в сторону веществ А и В и [С] уменьшится.

Задача 3. Как повлияет увеличение давления на химическое равновесие в обратимой системе



Решение. Запишем выражения для скорости прямой ($v_{\text{пр}}$) и обратной ($v_{\text{обр}}$) реакций:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{CO}]; \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{CO}_2].$$

Скорости прямой и обратной реакций не зависят от концентрации твердых веществ. При увеличении давления в 2 раза в такое же число раз увеличится концентрация СО и СО₂. Следовательно, скорости прямой и обратной реакций увеличатся в одинаковое число раз и равновесие в системе не сместится.

Глава 5. РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

§ 5.1. Численное выражение состава растворов

В природе и технике растворы имеют огромное значение. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи свя-

зано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды являются растворами. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости — кровь, лимфа и др. Многие химические реакции протекают в растворах.

Растворы — это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия.

Так, например, раствор серной кислоты состоит из растворителя — воды (первый компонент), растворенного вещества — кислоты (второй компонент) и продуктов их взаимодействия — гидратированных ионов: H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ; раствор гидроксида калия — из воды, гидроксида калия и гидратированных ионов K^+ и OH^- (см. § 5.7).

По агрегатному состоянию растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Примером жидких растворов могут быть растворы солей в воде; примером твердых — сплав никеля и меди (из которых делают разменную монету) или сплав серебра и золота; примером газообразных — смеси газов, воздух. Наибольшее значение имеют жидкие (водные) растворы.

Важной характеристикой любого раствора является его состав.

Существуют различные способы численного выражения состава растворов: массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация и др.

Массовая доля растворенного вещества — это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора, т. е.

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (5.1)$$

где w_B — массовая доля растворенного вещества; m_B — масса растворенного вещества и m — общая масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества w_B обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества — серной кислоты в воде равна 0,05, или 5%. Это означает, что в растворе серной кислоты массой 100 г содержится серная кислота массой 5 г и вода массой 95 г.

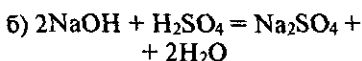
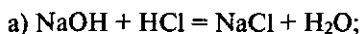
Молярная концентрация или молярность — это величина, равная отношению количества растворенного вещества к объему раствора, т. е.

$$c(X) = \frac{n(X)}{V}, \quad (5.2)$$

где $c(X)$ — молярная концентрация частиц X ; $n(X)$ — количество вещества частиц X , содержащихся в растворе, V — объем раствора. Основной единицей молярной концентрации является моль/л. Примеры записи молярной концентрации: $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5$ моль/л, $c(\text{NH}_4^+) = 10$ моль/л, $c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным.

Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль вещества, то он называется децимолярным, 0,01 моль — сантимольным, 0,001 моль — миллимольным. Молярность раствора обычно обозначается буквой M . Например, 1 M NaOH — молярный раствор гидроксида натрия, 1 л такого раствора содержит 1 моль вещества или 1 моль \cdot 40 г/моль = 40 г NaOH ; 0,01 M NaOH — сантимольный раствор, 1 л его содержит 0,01 моль, т. е. $0,01 \cdot 40 \text{ г} = 0,4 \text{ г}$ NaOH , и т. д. Чтобы приготовить, например, децимолярный раствор гидроксида натрия, надо отвесить 4 г его, внести в литровую мерную колбу, на горлышке которой отмечен объем, точно равный 1 л (рис. 5.1, *а*), добавить дистиллированной воды до полного растворения вещества и затем раствор довести до метки [нижняя часть мениска должна касаться метки (рис. 5.1, *б*)]. Пользоваться молярной концентрацией удобно, так как известно количество вещества, содержащееся в определенном объеме раствора. Например, для нейтрализации 1 л 1 M раствора NaOH необходимы в соответствии с уравнениями реакций:



следующие объемы растворов кислот: 1 л 1 M HCl или 0,5 л 1 M H_2SO_4 . Очевидно, на нейтрализацию 0,5 л 2 M раствора NaOH потребуется 0,5 л 2 M HCl , или 0,5 л 1 M H_2SO_4 , или 0,25 л 2 M H_2SO_4 и т. д.

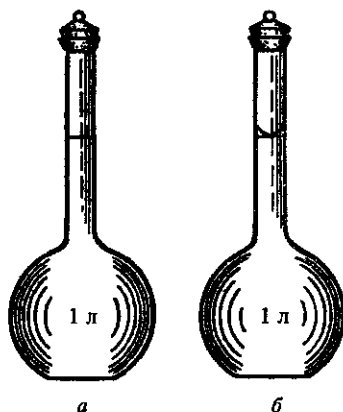


Рис. 5.1. Приготовление 1 M раствора:

а — мерная колба; *б* — раствор

§ 5.2. Растворимость веществ в воде

Растворимость — это свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе. В воде могут растворяться твердые, жидкие и газообразные вещества.

По растворимости в воде все вещества делятся на три группы: 1) хорошо растворимые, 2) мало растворимые и 3) практически нерастворимые. Последние называют также нерастворимыми веществами. Однако следует отметить, что абсолютно нерастворимых веществ нет. Если опустить в воду стеклянную палочку или кусочек золота или серебра, то они в ничтожно малых количествах все же растворяются в воде. Как известно, растворы серебра или золота в воде убивают микробов.

Стекло, серебро, золото — это примеры практически нерастворимых в воде веществ (твердые вещества). К ним следует также отнести керосин, растительное масло (жидкие вещества), благородные газы (газообразные вещества). Примером малорастворимых в воде веществ могут служить гипс, сульфат свинца (твердые вещества), диэтиловый эфир, бензол (жидкие вещества), метан, азот, кислород (газообразные вещества). Многие вещества в воде растворяются весьма хорошо. Примером таких веществ могут служить сахар, медный купорос, гидроксид натрия (твердые вещества), спирт, ацетон (жидкие вещества), хлороводород, аммиак (газообразные вещества).

Из приведенных примеров следует, что растворимость прежде всего зависит от природы веществ. Кроме того, она зависит также от температуры и давления. Сам процесс растворения обусловлен взаимодействием частиц растворимого вещества и растворителя; это самопроизвольный процесс.

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях можно представить так: под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества постепенно отрываются отдельные ионы или молекулы и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Если растворитель соприкасается с большим количеством вещества, то через некоторое время раствор становится насыщенным.

Насыщенным называется такой раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Чтобы приготовить насыщенный раствор, надо в воду при данной температуре добавлять при перемешивании вещество до тех пор, пока не образуется осадок, т. е. избыток вещества останется нерастворенным. В этом случае наступит *динамическое равновесие*

между раствором и избытком растворяемого вещества: сколько частиц вещества будет переходить в раствор, столько их будет выделяться (кристаллизоваться) из раствора. В насыщенном растворе при данной температуре содержится максимально возможное количество растворенного вещества.

В *ненасыщенном* растворе содержится меньше вещества, а в *пересыщенном* — больше, чем в насыщенном. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы. Легкое сотрясение сосуда или введение в раствор кристалла соли вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества. Пересыщенные растворы образуют сахараза, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

Часто малорастворимые и практически нерастворимые вещества объединяют одним названием — малорастворимые. Тогда говорят только о растворимых и малорастворимых веществах.

Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора. Чаще всего ее выражают максимальным числом граммов вещества, которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Это количество иногда называют *коэффициентом растворимости* или просто *растворимостью* вещества. Так, например, при 18°C в 100 г воды растворяется 51,7 г соли нитрата свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (т. е. растворимость этой соли при 18°C равна 51,7). Если при той же температуре сверх этого количества добавить еще соли нитрата свинца (II), то она не растворится, а выпадет в виде осадка.

Говоря о растворимости вещества, следует указывать температуру при растворении. Чаще всего растворимость твердых веществ с увеличением температуры возрастает. Это наглядно изображается с помощью кривых растворимости (рис. 5.2). По оси абсцисс откладывают температуру, а по оси ординат — коэффициент растворимости. Однако растворимость некоторых веществ при увеличении температуры возрастает незначительно (например, NaCl , AlCl_3) или даже уменьшается [например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

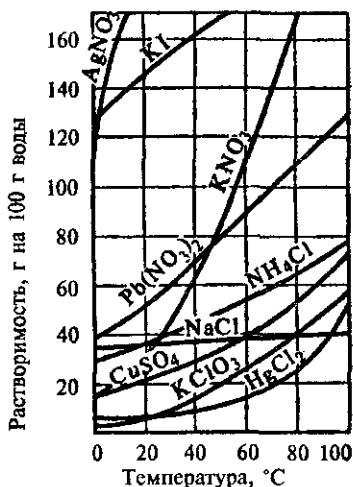


Рис. 5.2. Кривые растворимости твердых веществ

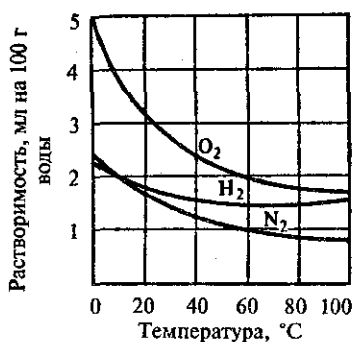


Рис. 5.3. Кривые растворимости газов

кривой растворимости (см. рис. 5.2), должно выпасть 60 г кристаллов соли. По кривым растворимости легко определяют коэффициент растворимости веществ при разных температурах.

Выделение вещества из раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. Если в растворе содержались примеси, то при кристаллизации вещество всегда получается чистым, так как по отношению к примесям раствор остается ненасыщенным даже при понижении температуры и примеси не выпадают в осадок. На этом основан метод очистки веществ, называемый *перекристаллизацией*.

При растворении газов в воде выделяется теплота. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов уменьшается, а при понижении — увеличивается (рис. 5.3). Растворимость газов увеличивается при повышении давления. Так как объем газа, растворяющийся в данном объеме воды, не зависит от давления, то растворимость газа обычно выражают в мл, растворяющихся в 100 г растворителя (рис. 5.3).

§ 5.3. Тепловые явления при растворении

Растворение веществ сопровождается тепловым эффектом: выделением или поглощением теплоты — в зависимости от природы вещества. При растворении в воде, например, гидроксида калия, серной кислоты наблюдается сильное разогревание раствора, т. е. выделение теплоты, а при растворении нитрата аммония — сильное охлаждение раствора, т. е. поглощение теплоты. В первом случае осуществляется *экзотермический* процесс

Li_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. На коэффициент растворимости твердого тела в воде давление влияет весьма незначительно, так как при растворении не происходит заметного изменения объема системы.

С помощью кривых растворимости легко рассчитать, сколько соли выпадет из раствора при его охлаждении. Например, если взять 100 г воды и приготовить при 45 °C насыщенный раствор нитрата калия, а затем его охладить до 0 °C, то, как следует из

($\Delta H < 0$), во втором — *эндотермический* ($\Delta H > 0$). Теплота растворения ΔH — это количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при растворении 1 моль вещества. Так, для гидроксида калия $\Delta H^\circ = -55,65$ кДж/моль, а для нитрата аммония $\Delta H^\circ = +26,48$ кДж/моль.

В результате химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем образуются соединения, которые называют *сольватами* (или *гидратами*, если растворителем является вода). Образование таких соединений роднит растворы с химическими соединениями.

Великий русский химик Д. И. Менделеев создал химическую теорию растворов, которую он обосновал многочисленными экспериментальными данными, изложенными в его книге «Исследования водных растворов по их удельному весу», вышедшей в 1887 г. «Растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом», — писал он в своей книге. Теперь известна природа этих сил. Сольваты (гидраты) образуются за счет донорно-акцепторного, ион-дипольного взаимодействия, за счет водородных связей, а также дисперсионного взаимодействия (в случае растворов родственных веществ, например бензола и толуола).

Особенно склонны к гидратации (соединению с водой) ионы. Ионы присоединяют полярные молекулы воды, в результате образуются гидратированные ионы (см. § 5.4); поэтому, например, в растворе ион меди (II) голубой, в безводном сульфате меди он бесцветный. Многие из таких соединений непрочны и легко разлагаются при выделении их в свободном виде, однако в ряде случаев образуются прочные соединения, которые можно легко выделить из раствора кристаллизацией. При этом выпадают кристаллы, содержащие молекулы воды.

Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются *кристаллогидратами*, а вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется *кристаллизационной*. Кристаллогидратами являются многие природные минералы. Ряд веществ (в том числе и органические) получают в чистом виде только в форме кристаллогидратов. Д. И. Менделеев доказал существование гидратов серной кислоты, а также ряда других веществ*.

Таким образом, растворение — не только физический, но и химический процесс. Растворы образуются путем взаимодействия

* В химических формулах гидратов и кристаллогидратов формулу воды пишут отдельно (через точку), например $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и т. д.

частиц растворенного вещества с частицами растворителя. Ученый Д. И. Менделеев Д. П. Коновалов всегда подчеркивал, что между химическими соединениями и растворами нет границ.

Жидкие растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Как и химические соединения, они однородны и характеризуются тепловыми явлениями, а также часто наблюдающейся концентрацией — сокращением объема при смешивании жидкостей. С другой стороны, в отличие от химических соединений растворы не подчиняются закону постоянства состава. Они, как и смеси, могут быть легко разделены на составные части. Процесс растворения есть физико-химический процесс, а растворы — физико-химические системы.

Много внимания изучению растворов уделял М. В. Ломоносов. Он провел исследования по установлению зависимости растворимости веществ от температуры, изучал выделение и поглощение теплоты при растворении и открыл охлаждающие смеси. М. В. Ломоносов впервые установил, что растворы замерзают (кристаллизуются) при более низкой температуре, чем растворитель. Он же дал молекулярно-кинетическое объяснение растворению, близкое к современному, полагая, что частицы растворенного вещества равномерно распределяются среди частиц растворителя.

Около 40 лет научной работы посвятил изучению растворов Д. И. Менделеев. Его химическая теория растворов оказалась исключительно плодотворной. На ее основе возникли новые научные дисциплины — такие, как физико-химический анализ, химия комплексных соединений, электрохимия неводных растворов. Ныне эта теория общепризнана.

Большой вклад в развитие химической теории растворов сделали известные русские ученые Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков.

§ 5.4. Электролиты и неэлектролиты

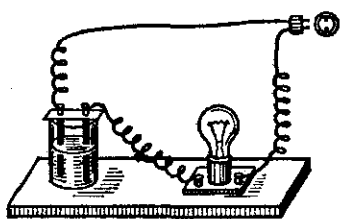


Рис. 5.4. Прибор для определения электрической проводимости растворов

Хорошо известно, что одни вещества в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток, другие в тех же условиях ток не проводят. Это можно наблюдать с помощью простого прибора (рис. 5.4). Он состоит из угольных стержней (электродов), присоединенных проводами к электрической сети. В цепь включена электрическая

лампочка, которая показывает присутствие или отсутствие тока в цепи. Если опустить электроды в раствор сахара, то лампочка не загорается. Но она ярко загорится, если их опустить в раствор хлорида натрия.

Вещества, распадающиеся на ионы в растворах или расплавах и потому проводящие электрический ток, называются электролитами.

Вещества, которые в тех же условиях на ионы не распадаются и электрический ток не проводят, называются неэлектролитами.

К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли, к неэлектролитам — большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи. Электролиты — проводники второго рода. В растворе или расплаве они распадаются на ионы, благодаря чему и протекает ток. Очевидно, чем больше ионов в растворе, тем лучше он проводит электрический ток. Чистая вода электрический ток проводит очень плохо.

Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется электролитической диссоциацией.

Так, хлорид натрия NaCl при растворении в воде полностью распадается на ионы натрия Na^+ и хлорид-ионы Cl^- . Вода образует ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- лишь в очень незначительных количествах.

§ 5.5. Теория электролитической диссоциации

Для объяснения особенностей водных растворов электролитов шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации. В дальнейшем она была развита многими учеными на основе учения о строении атомов и химической связи. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям:

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы — положительные и отрицательные.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома — это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т. д.) — или из нескольких атомов — это сложные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т. д.). Многие ионы окрашены. Например, ион MnO_4^- имеет малиновый цвет, ион CrO_4^{2-} — желтый, ионы Na^+ и Cl^- бесцветны. Само название «ион» в пере-

воде с греческого означает «странствующий». В растворе ионы беспорядочно передвигаются («странствуют») в различных направлениях.

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные — к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые — анионами.

Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.

3. Диссоциация — обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости. Например, уравнение диссоциации молекулы электролита КА на катион K^+ и анион A^- в общем виде записывается так:



Теория электролитической диссоциации является одной из основных теорий в неорганической химии и полностью согласуется с атомно-молекулярным учением и теорией строения атома.

§ 5.6. Механизм диссоциации

Существенным является вопрос о механизме электролитической диссоциации. В самом деле, почему электролиты диссоциируют на ионы? Учение о химической связи атомов помогает ответить на этот вопрос.

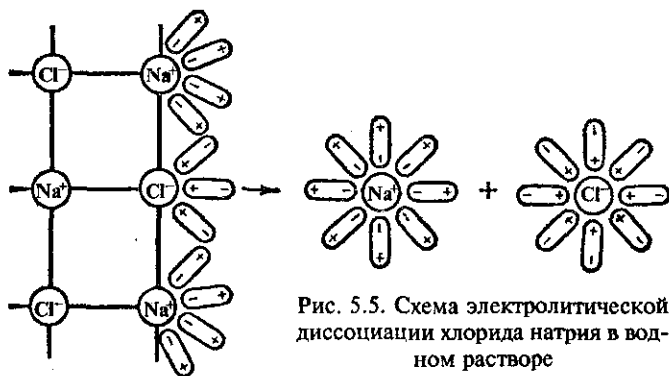


Рис. 5.5. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия в водном растворе

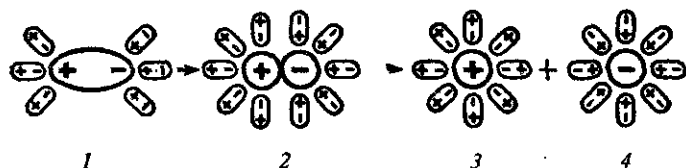


Рис. 5.6. Схема электролитической диссоциации полярной молекулы в водном растворе:

1 — полярная молекула в начале гидратации; 2 — переход полярной структуры в ионную под действием диполей воды; 3 — гидратированный катион; 4 — гидратированный анион

Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью. Как известно, эти вещества состоят из ионов (см. § 3.3). При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом, как показано на рис. 5.5, образуются *гидратированные ионы*, т. е. ионы, химически связанные с молекулами воды.

Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества также ориентируются диполи воды, которые своими отрицательными полюсами притягиваются к положительному полюсу молекулы, а положительными полюсами — к отрицательному полюсу. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, полярная молекула превращается в ионную и затем легко образуются гидратированные ионы (рис. 5.6). Диссоциация полярных молекул может быть полной или частичной.

Таким образом, электролитами являются соединения с ионной или полярной связью — соли, кислоты и основания. И диссоциировать на ионы они могут в полярных растворителях.

§ 5.7. Гидратация ионов

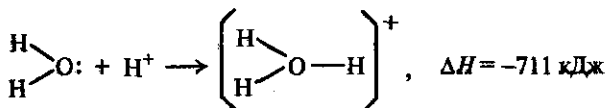
Известный русский химик И. А. Каблуков показал, что электролитическую диссоциацию нельзя объяснить без химической теории растворов Д. И. Менделеева. Как известно, Д. И. Менделеев экспериментально обосновал образование химических соединений при взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Действительно, при растворении происходит химическое

взаимодействие растворенного вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы (см. рис. 5.6). Эти ионы связаны с молекулами воды, т. е. гидратированы. И. А. Каблуков полагал, что в водном растворе содержатся только гидратированные ионы. В настоящее время это представление общепринято.

Итак, гидратация ионов (в общем случае сольватация*) — основная причина диссоциации. Она отчасти затрудняет их обратное соединение (ассоциацию).

Гидратированные ионы содержат как постоянное, так и переменное число молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ион водорода H^+ , удерживающий одну молекулу воды, — это гидратированный протон $H^+(H_2O)$. В научной литературе его изображают формулой H_3O^+ (или OH_3^+) и называют *ионом гидроксония*.

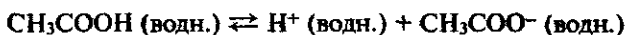
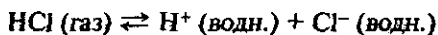
Следует помнить, что в растворах нет иона H^+ , а есть ион H_3O^+ , который иногда для простоты условно обозначают символом H^+ . Говоря об ионе водорода в растворах, всегда имеют в виду ион гидроксония. Механизм возникновения прочной ковалентной связи в ионе H_3O^+ донорно-акцепторный:



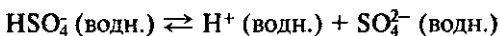
Молекула воды — донор, протон — акцептор.

Однако мнения химиков разделились. Одни полагают, что в растворе существуют только ионы гидроксония H_3O^+ , а другие считают, что помимо H_3O^+ имеются также ионы $H_9O_4^+$ (который можно представить как $H^+ \cdot 4H_2O$ или $H_3O^+ \cdot 3H_2O$) и $H_7O_3^+$ ($H^+ \cdot 3H_2O$ или $H_3O^+ \cdot 2H_2O$). Ни то, ни другое предположение экспериментально не подтверждено. Большинство других ионов также образуют гидраты переменного состава. Поэтому лучше изображать ион водорода как H^+ (водн.), что означает гидратированный ион водорода. Аналогично следует поступать и при написании других гидратированных ионов.

Например:



* Сольватация — химическая связь ионов с молекулами неводного растворителя.



Но обычно для простоты написания указания в скобках опускают.

§ 5.8. Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах

С помощью теории электролитической диссоциации дают определения и описывают свойства кислот, оснований и солей.

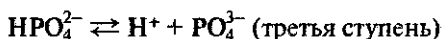
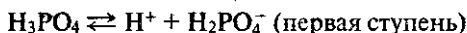
Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода.

Например:



Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Так, HCl, HNO₃ — одноосновные кислоты — образуется один катион водорода; H₂S, H₂CO₃, H₂SO₄ — двухосновные, а H₃PO₄, H₃AsO₄ — трехосновные, так как образуются соответственно два и три катиона водорода. Из четырех атомов водорода, содержащихся в молекуле уксусной кислоты CH₃COOH, только один, входящий в карбоксильную группу, — COOH, способен отщепляться в виде катиона H⁺, — уксусная кислота одноосновная.

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно). Например:



Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени, в меньшей степени по второй и лишь в незначительной степени — по третьей. Поэтому в водном растворе, например, фосфорной кислоты наряду с молекулами H₃PO₄ имеются ионы (в последовательно уменьшающихся количествах) H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ и PO₄³⁻.

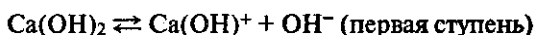
Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

Например:

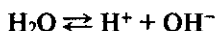


Основания, растворимые в воде, называются щелочами. Их немного. Это основания щелочных и щелочно-земельных металлов: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH и Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂, а также NH₄OH. Большинство оснований в воде малорастворимо.

Кислотность основания определяется числом его гидроксильных групп (гидроксогрупп). Например, NH₄OH — однокислотное основание, Ca(OH)₂ — двухкислотное, Fe(OH)₃ — трехкислотное и т. д. Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато

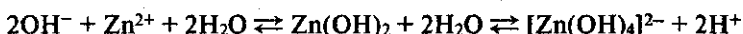


Однако имеются электролиты, которые при диссоциации одновременно образуют катионы водорода, и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются *амфотерными* или *амфолитами*. К ним относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома и ряд других веществ. Вода, например, диссоциирует на ионы H⁺ и OH⁻ (в незначительных количествах):



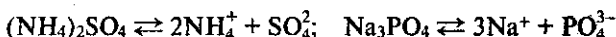
Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием катионов водорода H⁺, и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH⁻.

Диссоциацию амфотерного гидроксида цинка Zn(OH)₂ можно выразить уравнением

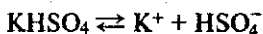


Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (а также катион аммония NH₄⁺) и анионы кислотных остатков.

Например:



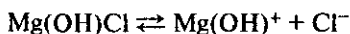
Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли диссоциируют ступенчато. У кислых солей вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода. Например:



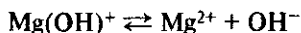
и далее



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы. Например:



и далее



§ 5.9. Степень диссоциации

Поскольку электролитическая диссоциация — процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью *диссоциации* (обозначается греческой буквой α — альфа).

Степень диссоциации — это отношение числа распавшихся на ионы молекул N' к общему числу растворенных молекул N :

$$\alpha = \frac{N'}{N}. \quad (5.3)$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$ или 100%, то электролит полностью распадается на ионы*. Если же $\alpha = 20\%$, то это означает, что из 100 молекул данного электролита 20 распалось на ионы.

Различные электролиты имеют различную степень диссоциации. Опыт показывает, что она зависит от концентрации электролита и от температуры. С уменьшением концентрации электролита, т. е. при разбавлении его водой, степень диссоциации всегда увеличивается. Как правило, увеличивает степень диссоциации и повышение температуры. По степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые (см. ниже).

Рассмотрим смещение равновесия, устанавливающегося между недиссоциированными молекулами и ионами при электролитической диссоциации слабого электролита — уксусной кислоты:



При разбавлении раствора уксусной кислоты водой равновесие сместится в сторону образования ионов, — степень диссоци-

* Так диссоциируют сильные электролиты (см. § 5.10).

ации кислоты возрастает. Наоборот, при упаривании раствора равновесие смещается в сторону образования молекул кислоты — степень диссоциации уменьшается.

§ 5.10. Сильные и слабые электролиты

Различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы.

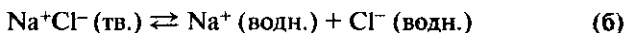
К ним относятся:

- 1) почти все соли;
- 2) многие минеральные кислоты, например H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_3 , HClO_4 ;
- 3) основания щелочных и щелочно-земельных металлов.

Диссоциация сильного электролита, например NaCl , обычно изображается уравнением



Как отмечалось выше, в кристалле хлорида натрия отсутствуют молекулы NaCl . При растворении кристаллическая структура разрушается, гидратированные ионы переходят в раствор. Молекулы в растворе также отсутствуют. Поэтому о недиссоциированных молекулах в растворах сильных электролитов можно говорить лишь условно. Их скорее можно представлять как ионные пары: (Na^+Cl^-) , т. е. находящиеся близко друг около друга противоположно заряженные ионы (сблизившиеся до расстояния, равного сумме радиусов ионов). Это *якобы* недиссоциированные молекулы или, как их называют, *квазимолекулы*. Тогда уравнение реакции (а) следовало бы записать так:



Однако для простоты его пишут как уравнение (а), под символом NaCl понимая ионную пару (квазимолекулу). Концентрация квазимолекул в растворе всегда очень мала, а концентрация ионов велика.

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы.

К ним относятся:

- 1) почти все органические кислоты;
- 2) некоторые минеральные кислоты, например H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO , H_2SiO_3 ;

3) многие основания металлов (кроме оснований щелочных и щелочно-земельных металлов), а также NH_4OH , который можно изображать как гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. § 10.3). К слабым электролитам относится вода. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

§ 5.11. Реакции ионного обмена

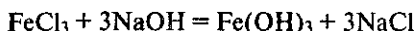
Согласно теории электролитической диссоциации все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций — *ионными уравнениями*. Они проще уравнений реакций, записанных в молекулярной форме, и имеют более общий характер. При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, мало-растворимые (выпадающие в осадок) и газообразные записываются в молекулярной форме. Знак \downarrow , стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество уходит из сферы реакции в виде осадка; знак \uparrow обозначает, что вещество удаляется из сферы реакции в виде газа. Сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Для закрепления этих положений рассмотрим два примера.

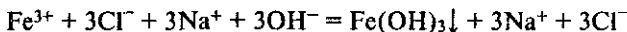
Пример 1. *Напишите уравнения реакций между растворами хлорида железа (III) и гидроксида натрия в молекулярной и ионной формах.*

Разобьем решение задачи на четыре этапа.

1. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:

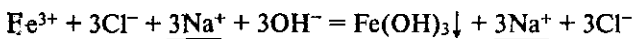


2. Перепишем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов:

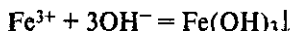


Это ионное уравнение реакции.

3. Исключим из обеих частей ионного уравнения одинаковые ионы, т. е. ионы, не участвующие в реакции (они подчеркнуты):



4. Запишем уравнение реакции в окончательном виде:

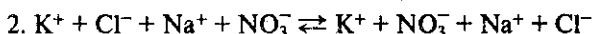
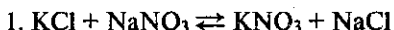


Это сокращенное ионное уравнение реакции. Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- , в результате чего образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом вовсе не имеет значения, в состав каких электролитов входили эти ионы до их взаимодействия.

Пример 2. *Напишите уравнения реакций между растворами хлорида калия и нитрата натрия.*

Так как продукты взаимодействия хорошо растворимы в воде и не уходят из сферы реакции, то данная реакция обратима.

Как и в примере 1, записываем по этапам:



Уравнения для следующих этапов написать нельзя, так как с точки зрения теории электролитической диссоциации реакция не происходит. Однако если выпаривать этот раствор, то будут возникать новые химические связи между ионами и получится смесь четырех солей: KCl , NaNO_3 , NaCl , KNO_3 .

Ионными уравнениями могут быть изображены любые реакции, протекающие в растворах между электролитами. Если при таких реакциях не происходит изменения зарядов ионов (не изменяется степень окисления), то они называются *ионообменными*.

§ 5.12. Диссоциация воды. pH

Вода как слабый электролит в незначительной степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами:



Концентрацию ионов обычно выражают в молях ионов в 1 л. Как видно из уравнения диссоциации воды, в ней величины $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ одинаковы. Опытным путем установлено, что в одном литре воды при комнатной температуре (22°C) диссоциации подвергается лишь 10^{-7} моль воды и при этом образуется 10^{-7} моль/л ионов H^+ и 10^{-7} моль/л ионов OH^- .

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется *ионным произведением воды* (обозначается K_w). При определенной температуре K_w — величина постоянная, численно равная при 22°C 10^{-14} :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}. \quad (5.4)$$

Постоянство произведения $[H^+][OH^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация гидроксид-ионов не может быть равна нулю. Иными словами, любой водный раствор кислоты, основания или соли содержит как H^+ -, так и OH^- -ионы. Действительно, для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Если в нее добавить кислоту, то $[H^+]$ станет больше 10^{-7} , а $[OH^-]$ меньше 10^{-7} моль/л. И наоборот, если к воде добавить щелочи, то $[H^+]$ становится меньше 10^{-7} , а $[OH^-]$ — больше 10^{-7} моль/л.

Из постоянства произведения $[H^+][OH^-]$ следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислить концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация OH^- -ионов, и наоборот. Например, если в водном растворе $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л, то $[OH^-]$ определится так:

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выразить через концентрацию либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . На практике пользуются первым способом. Тогда для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$, для кислого $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель, обозначаемый символом рН (читается «пэ-аш»).

Водородным показателем рН называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+] \quad (5.5)$$

или

$$[H^+] = 10^{-pH}, \quad (5.6)$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, моль/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком Сёренсенем в 1909 г.: латинская буква р — начальная буква датского слова *potenz* — математическая степень, буква Н — символ водорода.

С помощью рН реакция растворов характеризуется так: нейтральная — рН 7, кислая — рН < 7, щелочная — рН > 7. На-

глядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой



Из схемы видно, что чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т. е. выше кислотность среды, и наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т. е. выше щелочность среды.

Приведем значения рН некоторых наиболее известных растворов и укажем соответствующую им реакцию среды: желудочный сок — рН 1,7 (сильнокислая реакция), торфяная вода — рН 4 (слабокислая), дождевая вода — рН 6 (слабокислая), водопроводная вода рН 7,5 (слабощелочная), кровь — рН 7,4 (слабощелочная), слюна — рН 6,9 (слабокислая), слезы — рН 7 (нейтральная).

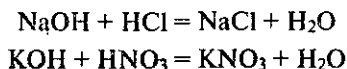
Исключительно велика роль рН в самых различных явлениях и процессах — и в природе, и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают лишь при определенной реакции среды. Столь же необходима для нормального развития сельскохозяйственных культур и получения высоких урожаев и определенная реакция почвенного раствора. В зависимости от значения рН почвенного раствора почвы подразделяются на сильнокислые (рН 3—4), кислые (рН 4—5), слабокислые (рН 5—6), нейтральные (рН 6—7), слабощелочные (рН 7—8), щелочные (рН 8—9) и, наконец, сильнощелочные (рН 9—11).

Чаще всего растения страдают от повышенной кислотности, для устранения которой применяется известкование почв — внесение в них известняков — карбонатов кальция или магния. Если же почвы отличаются повышенной щелочностью (солонцеватые и солончаковые почвы), то для ее устранения производят гипсование — внесение размолотого гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

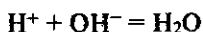
Необходимость в известковании или гипсовании почв устанавливается с учетом водородного показателя раствора (солевой вытяжки); в зависимости от величины рН устанавливается по таблицам и доза вносимых веществ.

§ 5.13. Протолитическая теория кислот и оснований

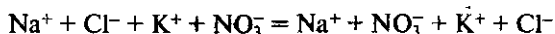
Теория электролитической диссоциации объяснила многочисленные явления и процессы, протекающие в водных растворах электролитов. Так, например, в разных реакциях нейтрализации



одно и то же значение теплового эффекта (57,3 кДж/моль) объясняется образованием малодиссоциированных молекул воды из H^+ - и OH^- -ионов:



При смешении растворов NaCl и KNO_3



тепловой эффект не наблюдается. Это объясняется тем, что химического взаимодействия между ионами Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- не происходит, как это видно из ионного уравнения. Электролитическая диссоциация явилась основой успешного развития теории растворов и изучения процессов, протекающих в них. В этом заключается ее большое значение в химии. Однако эта теория не объясняет процессов, протекающих в неводных растворах. Так, например, если хлорид аммония в водном растворе ведет себя как соль (диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^-), то в жидком аммиаке он проявляет свойства кислоты, — растворяет металлы с выделением водорода. Как основание ведет себя азотная кислота, растворенная в жидком фтороводороде или в безводной серной кислоте. Эти факты не согласуются с теорией электролитической диссоциации. Их объясняет *протолитическая теория кислот и оснований*, предложенная в 1923 г. независимо датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури.

Согласно этой теории

кислотами являются вещества, молекулы или ионы, отщепляющие при данной реакции протоны. Основаниями являются вещества, молекулы или ионы, присоединяющие протоны. Как те, так и другие получили общее название протолитов.

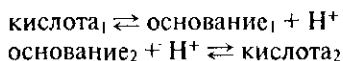
Реакция отщепления протона изображается уравнением



Кислота и основание такого процесса называются *сопряженными*. Это кислотно-основная пара. Например, ион H_3O^+ — кис-

лота, сопряженная основанию H_2O , а хлорид-ион Cl^- — основание, сопряженное кислоте HCl .

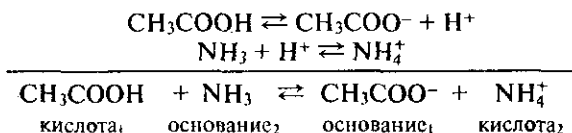
Свободные протоны в растворах самостоятельно не существуют. Они переходят от кислоты к какому-либо основанию. Поэтому в растворе всегда протекают два процесса:



и равновесие между ними изображают уравнением

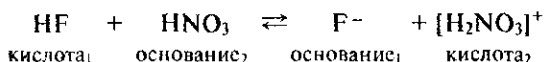


Например, реакцию нейтрализации уксусной кислоты аммиаком можно представить так:



Здесь уксусная кислота является кислотой (отдает протоны H^+), аммиак — основанием (принимает протоны), ионы CH_3COO^- играют роль основания (в этом обратимом процессе они могут принять протоны и превратиться обратно в уксусную кислоту), а ионы аммония NH_4^+ играют роль кислоты (могут отдать протоны).

Аналогично можно изобразить проявление основных свойств азотной кислоты, растворенной в жидком фтороводороде:



Таким образом, из кислоты и основания всегда получаются новые сопряженные кислота и основание. Протолитическая теория рассматривает реакцию нейтрализации как переход протона кислоты к основанию.

Как видно, протолитическая теория расширила круг кислот и оснований по сравнению с представлениями теории электролитической диссоциации: ими могут быть и ионы. Одно и то же вещество в зависимости от того, с чем оно реагирует, может быть или кислотой, или основанием. Теория вскрыла относительность понятий о кислотах и основаниях и показала, что продукты их взаимодействия следует рассматривать как новые кислоты и основания. Протолитическая теория является современной и более общей теорией кислот и оснований.

§ 5.14. Решение типовых задач

Массовая доля растворенного вещества

Задача 1. Требуется приготовить раствор массой 320 г с массовой долей хлорида калия 3%. Рассчитайте массу KCl и массу воды, которые необходимы для приготовления раствора.

Решение. Определяем массу хлорида калия, которая требуется для приготовления раствора:

$$m(\text{KCl}) = \frac{m \cdot w(\text{KCl})}{100}; \quad m(\text{KCl}) = \frac{320 \cdot 3}{100} \text{ г} = 9,6 \text{ г},$$

где m — масса раствора; $w(\text{KCl})$ — массовая доля хлорида калия.

Вычисляем массу воды, которая необходима для приготовления раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m - m(\text{KCl}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = (320 - 9,6) \text{ г} = 310,4 \text{ г}.$$

Задача 2. Нитрат калия массой 10 г растворили в воде объемом 150 мл. Плотность воды равна 1 г/мл. Рассчитайте массовую долю соли в растворе.

Решение. Массу растворителя (воды) определяем, умножая его объем $V(\text{H}_2\text{O})$ на плотность $\rho(\text{H}_2\text{O})$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 150 \cdot 1 \text{ г} = 150 \text{ г}.$$

Вычисляем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{KNO}_3); \quad m = (150 + 10) \text{ г} = 160 \text{ г}.$$

Рассчитываем массовую долю нитрата калия в растворе:

$$w(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_3) \cdot 100}{m}; \quad w(\text{KNO}_3) = \frac{10 \cdot 100}{160} \% = 6,25\%.$$

Задача 3. В воде массой 100 г при температуре 25 °С растворяется фосфат калия K_3PO_4 массой 106 г. Рассчитайте массу фосфата калия, необходимую для приготовления 20 г раствора K_3PO_4 , насыщенного при температуре 25 °С.

Решение. Масса насыщенного при температуре 25 °С раствора K_3PO_4 , которая содержится в 100 г воды, равна

$$m = m(\text{K}_3\text{PO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m = (106 + 100) \text{ г} = 206 \text{ г}.$$

Вычисляем массовую долю фосфата калия в насыщенном при температуре 25 °С растворе:

$$w(\text{K}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{K}_3\text{PO}_4)}{m}; \quad w(\text{K}_3\text{PO}_4) = \frac{106}{206} = 0,515.$$

Рассчитываем массу фосфата калия, которая необходима для приготовления насыщенного раствора массой 20 г:

$$m'(\text{K}_3\text{PO}_4) = m' \cdot w(\text{K}_3\text{PO}_4); \quad m'(\text{K}_3\text{PO}_4) = 20 \cdot 0,515 \text{ г} = 10,3 \text{ г}.$$

Задача 4. Кристаллогидрат нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 60,6 г растворили в воде массой 250 г. Определите массовую долю нитрата железа (III) в полученном растворе.

Решение. Масса полученного раствора составляет:

$$m = m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m = (60,6 + 250) \text{ г} = 310,6 \text{ г}.$$

Определяем количество вещества кристаллогидрата, растворенного в воде:

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})};$$

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{60,6}{404} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль}.$$

Из формулы кристаллогидрата следует:

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,15 \text{ моль}.$$

Находим массу нитрата железа (III), которая содержится в растворе:

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3);$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,15 \cdot 242 \text{ г} = 36,3 \text{ г}.$$

Рассчитываем массовую долю нитрата железа (III) в растворе:

$$w(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = \frac{m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)}{m}; \quad w(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = \frac{36,3}{310,6} \approx 0,117, \text{ или } 11,7\%.$$

Задача 5. В лаборатории имеется раствор с массовой долей гидроксида натрия 25%, плотность которого равна 1,27 г/мл. Рассчитайте его объем, который надо смешать с водой, чтобы получить 500 мл раствора с массовой долей NaOH 8% (плотность 1,09 г/мл).

Решение. При решении задачи будем обозначать величины, относящиеся к исходному раствору, индексом «1» (например, m_1 — масса исходного раствора); величины, относящиеся к раствору, который надо приготовить, — индексом «2» (m_2 — масса раствора, который надо приготовить); величины, одинаковые для обоих растворов, индекса иметь не будут.

Рассчитываем массу раствора NaOH, который требуется приготовить:

$$m_2 = V_2 \cdot \rho_2; \quad m_2 = 500 \cdot 1,09 \text{ г} = 545 \text{ г}.$$

Определяем массу NaOH, которая будет содержаться в растворе (такая же масса гидроксида натрия должна содержаться и в исходном растворе, который будет разбавлен водой):

$$m(\text{NaOH}) = \frac{m_2 \cdot w_2(\text{NaOH})}{100}; \quad m(\text{NaOH}) = \frac{545 \cdot 8}{100} = 43,6 \text{ г.}$$

Вычисляем массу раствора с $w_1(\text{NaOH}) = 25\%$, в котором содержится гидроксид натрия массой 43,6 г:

$$m_1 = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{w_1(\text{NaOH})}; \quad m_1 = \frac{43,6 \cdot 100}{25} \text{ г} = 174,4 \text{ г.}$$

Рассчитываем объем исходного раствора NaOH, который надо разбавить водой:

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1}; \quad V_1 = \frac{174,4}{1,27} \text{ мл} \approx 137,3 \text{ мл.}$$

Задача 6. К раствору хлорида натрия (объем 120 мл, массовая доля NaCl 16%, плотность 1,12 г/мл) прилили воду объемом 80 мл (плотность воды 1 г/мл). Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в полученном растворе.

Решение. Вычисляем массу исходного раствора m_1 и массу добавленной воды $m(\text{H}_2\text{O})$:

$$m_1 = V_1 \rho_1; \quad m_1 = 120 \cdot 1,12 \text{ г} = 134,4 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 80 \cdot 1 \text{ г} = 80 \text{ г.}$$

Рассчитываем массу полученного раствора:

$$m_2 = m_1 + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m_2 = (134,4 + 80) \text{ г} = 214,4 \text{ г.}$$

Определяем массу хлорида натрия, которая содержалась в исходном растворе:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{m_1 \cdot w_1(\text{NaCl})}{100}; \quad m(\text{NaCl}) = \frac{134,4 \cdot 16}{100} \text{ г} \approx 21,5 \text{ г.}$$

Масса NaCl в растворе после добавления воды также будет равна 21,5 г.

Находим массовую долю хлорида натрия в полученном растворе:

$$w_2(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_2}; \quad w_2(\text{NaCl}) = \frac{21,5}{214,4} \approx 0,10, \text{ или } 10\%.$$

Задача 7. Сероводород объемом 14 мл растворили в воде массой 500 г (нормальные условия). Вычислите массовую долю сероводорода в растворе.

Решение. Определяем количество вещества сероводорода, растворенного в воде:

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V_m}; \quad n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,014}{22,4} \text{ моль} = 0,000625 \text{ моль.}$$

Масса растворенного сероводорода равна

$$m(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S}); \quad m(\text{H}_2\text{S}) = 0,000625 \cdot 34 \text{ г} = 0,02125 \text{ г.}$$

Находим массу раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{S}); \quad m = (500 + 0,02125) \text{ г} \approx 500,02 \text{ г.}$$

Рассчитываем массовую долю сероводорода в полученном растворе:

$$w(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S}) \cdot 100}{m}; \quad w(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,02125 \cdot 100}{500,02} \approx 0,00425\%.$$

Задача 8. В стакан налили 200 мл воды (плотность 1 г/мл). Определите объем раствора сульфата натрия (массовая доля 12%, плотность 1,11 г/мл), который надо долить в стакан, чтобы получить раствор с массовой долей Na_2SO_4 2%.

Решение. Введем обозначения: m_1 — масса исходного раствора сульфата натрия, в котором $w_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 12\%$. Масса Na_2SO_4 , содержащаяся в этом растворе, составляет

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1 \cdot w_1(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{100}; \quad m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1 \cdot 12}{100} \text{ г} = 0,12 m_1.$$

Находим массу воды в стакане:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \cdot 1 \text{ г} = 200 \text{ г.}$$

Вычисляем массу раствора m_2 после добавления в воду исходного раствора сульфата натрия:

$$m_2 = m_1 + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m_2 = (m_1 + 200) \text{ г.}$$

Таким образом, в растворе, имеющем массу $m_2 = (m_1 + 200)$ г, содержится Na_2SO_4 массой $0,12 m_1$.

Массовая доля Na_2SO_4 в этом растворе равна

$$w_2(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 100}{m_2} \quad \text{или} \quad 2 = \frac{0,12 m_1 \cdot 100}{m_1 + 200}.$$

Решая полученное уравнение, находим, что $m_1 = 40$ г. Объем раствора, который надо добавить в стакан с водой, составляет

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_1}; \quad V_1 = \frac{40}{1,11} \text{ мл} \approx 36 \text{ мл.}$$

Молярная концентрация

Задача 1. Определите молярную концентрацию раствора, полученную при растворении сульфата натрия массой 21,3 г в воде массой 150 г, если плотность полученного раствора равна 1,12 г/мл.

Решение. Определяем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m = (21,3 + 150) \text{ г} = 171,3 \text{ г.}$$

Вычисляем объем раствора:

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{171,3}{1,12} \text{ мл} \approx 153 \text{ мл} = 0,153 \text{ л.}$$

Количество вещества растворенного сульфата натрия равно

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}; \quad n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{21,3}{142} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль.}$$

Молярная концентрация раствора $c(\text{B})$ — это отношение количества растворенного вещества В к объему раствора:

$$c(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V}.$$

Рассчитываем молярную концентрацию раствора сульфата натрия:

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V}; \quad c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,15}{0,153} \text{ моль/л} \approx 0,98 \text{ моль/л.}$$

Задача 2. В лаборатории имеется раствор с массовой долей серной кислоты 5,5% (плотность 1,035 г/мл). Определите объем этого раствора, который потребуется для приготовления раствора 0,25 М H_2SO_4 объемом 300 мл.

Решение. Рассчитываем количество вещества серной кислоты (100%-ной), которое потребуется для приготовления раствора 0,25 М H_2SO_4 объемом 0,3 л:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V; \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \cdot 0,3 \text{ моль} = 0,075 \text{ моль.}$$

Масса H_2SO_4 составляет

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4); \quad m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,075 \cdot 98 \text{ г} = 7,35 \text{ г.}$$

Вычисляем массу раствора с массовой долей серной кислоты 5,5%, в котором содержится H_2SO_4 массой 7,35 г:

$$m = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100}{w(\text{H}_2\text{SO}_4)}; \quad m = \frac{7,35 \cdot 100}{5,5} \text{ г} \approx 133,6 \text{ г.}$$

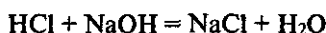
Определяем объем требуемого раствора:

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{133,6}{1,035} \text{ мл} \approx 129,1 \text{ мл.}$$

Расчеты по уравнениям реакций, протекающих в растворах

Задача 1. *Какая масса раствора с массовой долей гидроксида натрия 4% потребуется для полной нейтрализации соляной кислоты массой 30 г с массовой долей HCl 5%?*

Решение. Составляем уравнение реакции, протекающей в растворе:



Определяем массу и количество вещества хлороводорода, содержащегося в растворе соляной кислоты:

$$m(\text{HCl}) = mw(\text{HCl}); \quad m(\text{HCl}) = 30 \cdot 0,05 \text{ г} = 1,5 \text{ г;}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}; \quad n(\text{HCl}) = \frac{1,5}{36,6} \text{ моль} = 0,0411 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}); \quad n(\text{NaOH}) = 0,0411 \text{ моль.}$$

0,0411 моль — количество вещества гидроксида натрия, которое потребуется для реакции.

Вычисляем массу требуемого гидроксида натрия:

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH});$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,0411 \cdot 40 \text{ г} = 1,644 \text{ г.}$$

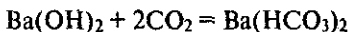
Определяем необходимую массу m' раствора гидроксида натрия с $w(\text{NaOH}) = 0,04$ (4%):

$$m' = \frac{m(\text{NaOH})}{w(\text{NaOH})}; \quad m' = \frac{1,644}{0,04} \text{ г} = 41,1 \text{ г.}$$

Задача 2. *Какой минимальный объем оксида углерода (IV) необходимо пропустить при нормальных условиях через раствор массой*

80 г с массовой долей гидроксида бария 5% для получения гидрокарбоната бария?

Решение. Записываем уравнение реакции между гидроксидом бария и избытком оксида углерода (IV):



Определяем массу гидроксида бария, содержащегося в растворе:

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = mw(\text{Ba}(\text{OH})_2); \quad m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 80 \cdot 0,05 \text{ г} = 4 \text{ г}.$$

Количество вещества гидроксида бария составляет:

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)};$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{4}{171} \text{ моль} = 0,0234 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует:

$$\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = \frac{2}{1}; \quad n(\text{CO}_2) = 2n(\text{Ba}(\text{OH})_2);$$

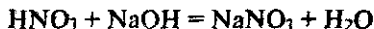
$$n(\text{CO}_2) = 2 \cdot 0,0234 \text{ моль} = 0,0468 \text{ моль}.$$

Определяем объем газа при нормальных условиях:

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot V_m; \quad V(\text{CO}_2) = 0,0468 \cdot 22,4 \text{ л} = 1,05 \text{ л}.$$

Задача 3. Определите массовую долю соли, полученной при смешении раствора объемом 40 мл с массовой долей азотной кислоты 0,2 и плотностью 1,12 г/мл с раствором объемом 36 мл с массовой долей гидроксида натрия 0,15 и плотностью 1,17 г/мл.

Решение. Введем обозначения: m_1 — масса; V_1 — объем; ρ_1 — плотность раствора азотной кислоты; m_2 — масса, V_2 — объем, ρ_2 — плотность раствора гидроксида натрия; m_3 — масса полученного раствора. Записываем уравнение реакции:



Определяем массу и количество вещества HNO_3 в растворе:

$$m_1 = V_1 \rho_1; \quad m_1 = 40 \cdot 1,12 \text{ г} = 44,8 \text{ г};$$

$$m(\text{HNO}_3) = m_1 w(\text{HNO}_3); \quad m(\text{HNO}_3) = 44,8 \cdot 0,2 \text{ г} = 8,96 \text{ г};$$

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{M(\text{HNO}_3)}; \quad n(\text{HNO}_3) = \frac{8,96}{63} \text{ моль} = 0,142 \text{ моль}.$$

Аналогично находим массу и количество вещества гидроксида натрия в растворе:

$$m_2 = V_2 \rho_2; \quad m_2 = 36 \cdot 1,17 \text{ г} = 42,1 \text{ г};$$

$$m(\text{NaOH}) = m_1 w(\text{NaOH}); \quad m(\text{NaOH}) = 42,1 \cdot 0,15 \text{ г} = 6,32 \text{ г};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}; \quad n(\text{NaOH}) = \frac{6,32}{40} \text{ моль} = 0,158 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует, что с азотной кислотой количеством вещества 0,142 моль будет реагировать гидроксид натрия количеством вещества 0,142 моль, следовательно, NaOH взят в избытке.

На основании уравнения реакции записываем:

$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{HNO}_3); \quad n(\text{NaNO}_3) = 0,142 \text{ моль}.$$

Определяем массу образующейся соли:

$$m(\text{NaNO}_3) = n(\text{NaNO}_3) \cdot M(\text{NaNO}_3);$$

$$m(\text{NaNO}_3) = 0,142 \cdot 85 \text{ г} = 12,1 \text{ г}.$$

Масса полученного раствора составляет:

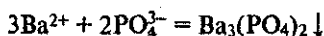
$$m_3 = m_1 + m_2; \quad m_3 = (44,8 + 42,1) \text{ г} = 86,9 \text{ г}.$$

Определяем массовую долю соли в полученном растворе:

$$w(\text{NaNO}_3) = \frac{m(\text{NaNO}_3)}{m_3}; \quad w(\text{NaNO}_3) = \frac{12,1}{86,9} = 0,139, \text{ или } 13,9\%.$$

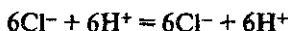
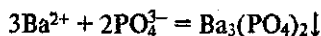
Реакции обмена в растворах электролитов

Задача 1. Реакция протекает по уравнению

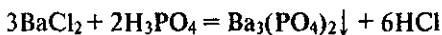


Напишите два разных уравнения в молекулярной форме, соответствующих этой реакции.

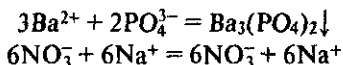
Решение. К ионам в левой части исходного уравнения допишем ионы с противоположным значением заряда с таким коэффициентом, чтобы можно было составить формулы веществ. При этом учитываем, что исходные вещества должны быть достаточно хорошо растворимы в воде. Затем те же ионы с теми же коэффициентами пишем в правой части уравнения:



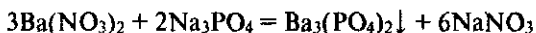
Объединяя ионы обоих равенств в молекулы, получим уравнение реакции в молекулярной форме:



Аналогично подбираем и другие подходящие ионы:

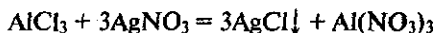


Получаем второе уравнение в молекулярной форме:

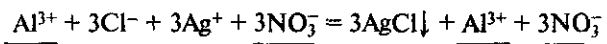


Задача 2. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций между хлоридом алюминия и нитратом серебра. Приведите пример другой реакции, сущность которой выражается тем же ионным уравнением, что и первой.

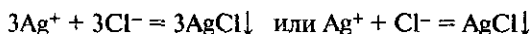
Решение. Составляем уравнение реакции в молекулярной форме:



Изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов, получим ионное уравнение реакции:

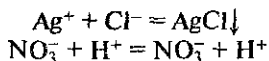


Исключаем из обеих частей равенства одинаковые ионы, т. е. ионы, не участвующие в реакции (они подчеркнуты). Записываем сокращенное ионное уравнение реакции:

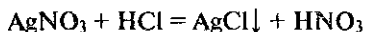


С точки зрения теории электролитической диссоциации сущность реакции, отображаемая сокращенным ионным уравнением, сводится к взаимодействию ионов серебра с хлорид-ионами. Остальные ионы участия в реакции не принимают.

Пример другой реакции, выражаемой тем же уравнением в сокращенной ионной форме:



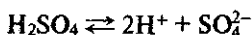
Уравнение в молекулярной форме:



Водородный показатель

Задача 1. Принимая, что серная кислота диссоциирует полностью, определите pH ее 0,012 М раствора.

Решение. Запишем уравнение полной диссоциации серной кислоты на ионы:



Как видим, из 1 моль кислоты образуется 2 моль H^+ . Соответственно из 0,012 моль кислоты образуется 0,024 моль H^+ . Концентрация ионов водорода в растворе будет равна 0,024 моль/л. Отсюда

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg 0,024 = 1,62.$$

Задача 2. Определите pH 0,005 М раствора гидроксида натрия.

Решение. В растворе сильный электролит — гидроксид натрия — полностью диссоциирует на ионы:



Из 1 моль NaOH образуется 1 моль OH^- , а из 0,005 моль NaOH — 0,005 моль OH^- . Следовательно, концентрация ионов OH^- равна 0,005 моль/л.

Зная величину ионного произведения воды $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, находим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,005} \text{ моль/л} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Получаем

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pH} = -\lg (2 \cdot 10^{-12}) = 11,7.$$

Задача 3. Водородный показатель раствора соляной кислоты равен 2,1. Определите концентрацию соляной кислоты в растворе.

Решение. Обозначим концентрацию ионов водорода в растворе x . Тогда $-\lg x = 2,1$ или $\lg x = -2,1$. Преобразуем логарифм таким образом, чтобы его характеристика была отрицательной, а мантисса — положительной (отнимаем 1 и прибавляем 1): $\text{pH} = -2,1 = (-2 - 1) + (-0,1 + 1) = -3 + 0,9$; $-3 = \lg 10^{-3}$, а $0,9 = \lg 8$. Отсюда: $\lg x = \lg 8 + \lg 10^{-3} = \lg (8 \cdot 10^{-3})$ и $x = 8 \cdot 10^{-3}$, т. е. $[\text{H}^+] = 8 \cdot 10^{-3} = 0,008$ моль/л.

В растворе сильная соляная кислота полностью диссоциирует на ионы:



1 моль ионов H^+ образуется из 1 моль HCl, а 0,008 моль ионов H^+ образуется из 0,008 моль HCl. Следовательно, концентрация соляной кислоты в растворе равна 0,008 моль/л.

Глава 6. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 6.1. Оксиды

Классификация веществ облегчает их изучение. Зная особенности классов соединений, можно охарактеризовать свойства отдельных их представителей. Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, кислоты, основания, соли.

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

Почти все химические элементы образуют оксиды. До настоящего времени еще не получены оксиды трех элементов — благородных газов гелия, неона и аргона.

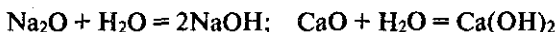
Названия оксидов. Согласно международной номенклатуре* названия оксидов образуют из латинского корня названия элемента с большей относительной электроотрицательностью с окончанием *-ид* и русского названия элемента с меньшей относительной электроотрицательностью (см. табл. 2.2) в родительном падеже. Если же элемент образует несколько оксидов, то в их названиях указывается степень окисления элемента римской цифрой в скобках сразу после названия. Например, H_2O — оксид водорода (вода), FeO — оксид железа (II), Fe_2O_3 — оксид железа (III), P_2O_3 — оксид фосфора (III), P_2O_5 — оксид фосфора (V), P_4O_6 — гексаоксид тетрафосфора, P_4O_{10} — декаоксид тетрафосфора, Cu_2O — оксид меди (I) или оксид димеди.

Особую группу кислородных соединений элементов составляют *пероксиды*. Обычно их рассматривают как соли пероксида водорода H_2O_2 , проявляющего слабые кислотные свойства. У пероксидов атомы кислорода химически связаны не только с атомами других элементов, но и между собой (образуют *пероксидную группу* —O—O—). Например, пероксид натрия Na_2O_2 (пероксо- — название группы —O—O—). Надо уметь правильно определять степень окисления элементов в пероксидах. Так, в пероксиде бария BaO_2 степень окисления бария равна +2, а кислорода —1.

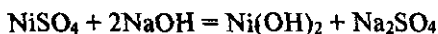
* В России номенклатура неорганических соединений, т. е. система их наименований, в последние годы подверглась сильным изменениям. Ныне за основу ее принята номенклатура, разработанная Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и адаптированная к традициям русского языка.

По химическим свойствам оксиды делятся на три группы: основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды. Основными называются такие оксиды, которым соответствуют основания. Например, Na_2O , CaO , FeO , NiO являются основными оксидами, так как им соответствуют основания NaOH , Ca(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Ni(OH)_2 . Некоторые основные оксиды при взаимодействии с водой образуют основания. Например:

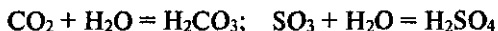


Другие основные оксиды непосредственно с водой не взаимодействуют, а соответствующие им основания получают из солей. Например:



Основные оксиды образуются только металлами.

Кислотные оксиды. Кислотными оксидами называются такие оксиды, которым соответствуют кислоты. Например, CO_2 , P_2O_5 , SO_2 , SO_3 — кислотные оксиды, так как им соответствуют кислоты H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2SO_4 . Большинство кислотных оксидов образуют кислоты при взаимодействии с водой, например:

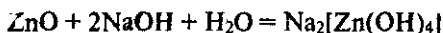


Некоторые же кислотные оксиды с водой не взаимодействуют. Однако сами они могут быть получены из соответствующей кислоты. Например:

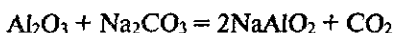
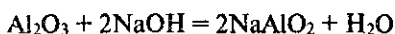


Кислотные оксиды образуются неметаллами и некоторыми металлами, проявляющими высокие степени окисления (например, оксиду Mn_2O_7 отвечает марганцовая кислота HMnO_4).

Амфотерные оксиды. Амфотерными называются такие оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, т. е. обладают двойственными свойствами. К ним относятся некоторые оксиды металлов: ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др. Амфотерные оксиды с водой непосредственно не соединяются, но они реагируют и с кислотами, и с основаниями. Например:



При сплавлении Al_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются метаалюминаты (безводные алюминаты):



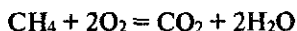
Удобно рассматривать свойства оксидов, пользуясь периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Так, свойства оксидов элементов третьего периода Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 закономерно изменяются в соответствии со строением их атомов (§ 2.6) от основных (Na_2O , MgO) через амфотерные (Al_2O_3) к кислотным (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7). Такой переход справедлив для оксидов элементов всех периодов, кроме первого и седьмого. Основные, кислотные и амфотерные оксиды являются *солеобразующими*, т. е. обладают способностью образовывать соли (при взаимодействии с кислотами или основаниями). Имеется небольшая группа оксидов, которые не проявляют ни основных, ни кислотных свойств и не образуют солей. Такие оксиды называются *безразличными* или *индифферентными*. К ним, например, относятся оксид углерода (II) CO , оксид азота (I) N_2O , оксид азота (II) NO и оксид кремния (II) SiO .

Получение оксидов. Способы получения оксидов различны. Основными являются три способа.

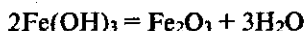
1. Непосредственное соединение простого вещества с кислородом (при различных условиях). Например:



2. Горение сложных веществ. Например:



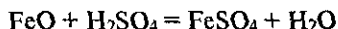
3. Разложение при нагревании кислородных соединений: карбонатов, нитратов, гидроксидов. Например:



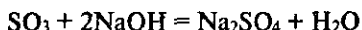
Разнообразны физические свойства оксидов. Одни из них являются газообразными веществами (CO_2 , SO_2 , NO и др.), другие — жидкостями (N_2O_3 , N_2O_4 , Cl_2O_7 и др.), третьи — твердыми (все основные и амфотерные оксиды, некоторые кислотные оксиды — P_2O_5 , SiO_2 и др.).

Химические свойства. Важнейшие химические свойства оксидов обуславливаются их отношением к кислотам и основаниям.

1. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду. Например:



2. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, образуя также соль и воду. Например:

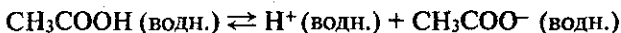


3. Взаимодействие основных и кислотных оксидов приводит к образованию солей. Например:



§ 6.2. Кислоты

Определение класса кислот с точки зрения теории электролитической диссоциации см. § 5.8. Приведенные там примеры уравнений их диссоциации можно записать более точно, с учетом гидратации ионов:



Как видно, кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки — анионы. Никаких других катионов, кроме ионов водорода, кислоты не образуют. Механизм диссоциации кислот был представлен на рис. 5.6: вокруг полярных молекул ориентируются диполи воды и в результате взаимодействия полярные молекулы превращаются в ионные, а последние — в гидратированные ионы.

Числом ионов водорода, образуемых каждой молекулой кислоты при диссоциации, определяется заряд кислотного остатка (аниона). Соляная и азотная кислоты образуют только однозарядные кислотные остатки (Cl^- , NO_3^-); молекула серной кислоты (H_2SO_4) может образовать два кислотных остатка: однозарядный (HSO_4^-) и двухзарядный (SO_4^{2-}); молекула фосфорной кислоты может дать три кислотных остатка: однозарядный, двухзарядный и трехзарядный (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}).

Различают *кислородные* и *бескислородные* кислоты. Как показывает само название, первые содержат кислород (например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), вторые его не содержат (например, HCl , HBr , HI , H_2S).

Названия кислот. Названия кислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*,

если степень окисления его соответствует номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*:

$\overset{+7}{\text{HClO}_4}$ — хлорная кислота	$\overset{+5}{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ — мышьяковая кислота
$\overset{+5}{\text{HClO}_3}$ — хлорноватая кислота	$\overset{+5}{\text{HNO}_3}$ — азотная кислота
$\overset{+3}{\text{HClO}_2}$ — хлористая кислота	$\overset{+3}{\text{HNO}_2}$ — азотистая кислота
$\overset{+1}{\text{HClO}}$ — хлорноватистая кислота	$\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — серная кислота
	$\overset{+4}{\text{H}_2\text{SO}_3}$ — сернистая кислота

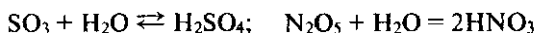
Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим содержанием кислородных атомов добавляется префикс *мета-*, а с большим — *орто-*:

HBO_2 — метаборная кислота
$\text{H}_{2n}(\text{SiO}_3)_n$ — полиметакремниевая кислота
H_3BO_3 — ортоборная кислота
H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота

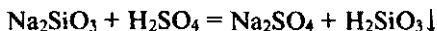
Названия бескислородных кислот образуются путем прибавления к названию неметалла слова *водородная* при помощи соединительной гласной *о*:

HF — фтороводородная, или плавиковая, кислота
HCl — хлороводородная, или соляная, кислота
HBr — бромоводородная кислота
HI — иодоводородная кислота
H_2S — сероводородная кислота

Получение. Большинство кислородных кислот получают при взаимодействии оксидов неметаллов (в высокой степени окисления) с водой. Например:



Если такие оксиды нерастворимы в воде, то соответствующие им кислоты получают косвенным путем, а именно действием другой кислоты (чаще всего серной) на соответствующую соль. Например:



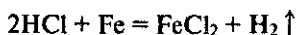
Бескислородные кислоты получают путем соединения водорода с неметаллом с последующим растворением водородного соединения в воде. Таковы HF , HCl , HBr , HI , H_2S .

Способы получения кислот, имеющих наибольшее значение в технике и народном хозяйстве, рассматриваются в ч. II.

Свойства. Кислоты представляют собой жидкости (H_2SO_4 , HNO_3 и др.) или твердые вещества (H_3PO_4 и др.). Многие кислоты хорошо растворимы в воде. Растворы их имеют кислый вкус, разъедают растительные и животные ткани, изменяют синий цвет лакмуса на красный.

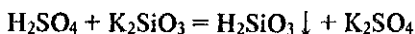
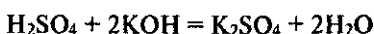
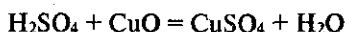
Важнейшими химическими свойствами кислот являются:

1. Взаимодействие с металлами (с образованием соли и выделением водорода). Например:



При этом атомы металлов окисляются, а ионы водорода восстанавливаются. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов (см. §12.5) правее водорода, из кислот его не вытесняют. Не выделяется водород и при взаимодействии металлов с концентрированными азотной и серной кислотами. В этом случае восстанавливаются (понижают степень окисления) азот N и сера S .

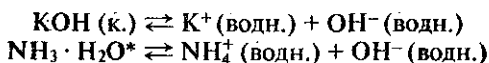
2. Взаимодействие с основными оксидами, основаниями и солями:



С точки зрения теории электролитической диссоциации, все общие характерные свойства кислот (кислый вкус, изменение цвета индикатора, взаимодействие с основаниями, основными оксидами, солями) обусловлены ионами водорода H^+ , точнее, ионами гидроксония H_3O^+ .

§ 6.3. Основания

Определение класса оснований см. § 5.8. Приведенные там примеры диссоциации оснований более точно, с учетом гидратации ионов, следует писать так:



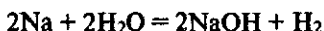
* Это соединение часто записывают как NH_4OH и называют гидроксидом аммония.

Основания в воде диссоциируют на ионы металла (аммония в случае гидрата аммиака) и гидроксид-ионы. Никаких других анионов, кроме гидроксид-ионов, основания не образуют.

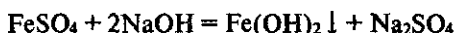
Названия оснований. Согласно международной номенклатуре названия оснований составляются из слова *гидроксид* и названия металла. Например, NaOH — гидроксид натрия, KOH — гидроксид калия, Ca(OH)_2 — гидроксид кальция. Если элемент образует несколько оснований, то в названиях указывается степень его окисления римской цифрой в скобках: Fe(OH)_2 — гидроксид железа (II), Fe(OH)_3 — гидроксид железа (III).

Помимо этих названий, для некоторых наиболее важных оснований применяются и другие, в основном традиционные русские названия. Например, гидроксид натрия NaOH называют *едкий натр*; гидроксид калия KOH — *едкое кали*; гидроксид кальция Ca(OH)_2 — *гашеная известь*; гидроксид бария Ba(OH)_2 — *едкий барит*.

Получение. Растворимые в воде основания, т. е. щелочи, получают при взаимодействии металлов или их оксидов с водой:

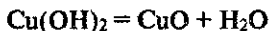


Промышленный способ получения NaOH и KOH см. § 13.3. Малорастворимые в воде основания получают косвенным путем, а именно действием щелочей на водные растворы соответствующих солей:



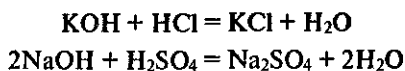
Свойства. Растворы щелочей мыльные на ощупь. Изменяют окраску индикаторов: красного лакмуса — в синий цвет, бесцветного фенолфталеина — в малиновый цвет.

Щелочи NaOH и KOH очень устойчивы к нагреванию. Например, NaOH кипит при температуре 1400°C без разложения. Однако большинство оснований при нагревании разлагается. Например:



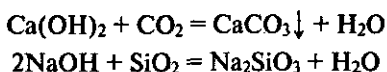
Важнейшие химические свойства оснований обуславливаются их отношением к кислотам, кислотным оксидам и солям.

I. При взаимодействиях оснований с кислотами в эквивалентных количествах образуются соль и вода:



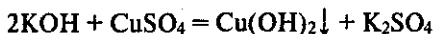
Взаимодействие оснований с кислотами называется *реакцией нейтрализации*. Любая реакция нейтрализации сводится к взаимодействию ионов OH^- и H^+ с образованием малодиссоциированного электролита — воды.

2. Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами:



Последняя реакция протекает лишь при нагревании.

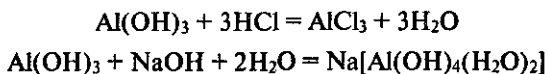
3. Щелочи взаимодействуют с растворами различных солей. Например:



С точки зрения теории электролитической диссоциации все общие щелочные свойства растворов (мыльность на ощупь, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, кислотными оксидами, солями) обусловлены гидроксид-ионами OH^- .

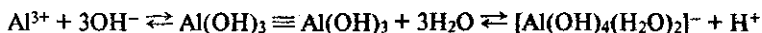
Амфотерные гидроксиды. Амфотерными называются такие гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы водорода H^+ , и гидроксид-ионы OH^- . Такими являются $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и др.

Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с растворами кислот, так и с растворами щелочей. Например:



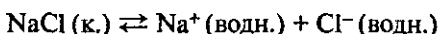
В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксоослей (гидроксокомплексов). Экспериментально доказано существование гидроксокомплексов многих металлов: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и т. д. Наиболее прочны гидроксокомплексы алюминия, а из них — $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Такой подход не меняет сделанных выводов: у амфотерного гидроксида, например у $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ему подобных, в кислой среде равновесие смещается в сторону образования солей алюминия, в щелочной — в сторону образования гидроксокомплексов. Очевидно, в водном растворе существует равновесие, которое более точно описывается уравнением:



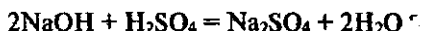
§ 6.4. Соли

Определение класса солей см. § 5.8. Уравнения диссоциации их, с учетом гидратации ионов, следует записывать так:

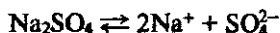


В зависимости от состава различают следующие типы солей: средние, кислые, основные, двойные и комплексные.

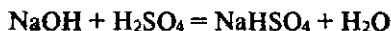
Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания и кислоты, т. е. реакции нейтрализации. Например:



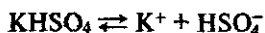
Уравнение диссоциации средней соли Na_2SO_4 можно записать так:



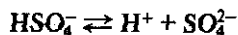
Если основания взято меньше, чем требуется для полной нейтрализации серной кислоты, то при упаривании будут выпадать кристаллы кислой соли:



Диссоциацию кислой соли можно выразить уравнением



Анион кислой соли подвергается вторичной диссоциации как слабый электролит:



Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

Основные соли можно представить как продукт неполного замещения гидроксогрупп основания на кислотные остатки. Например:



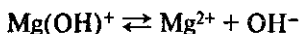
или в ионной форме:



Диссоциацию основной соли можно выразить уравнением

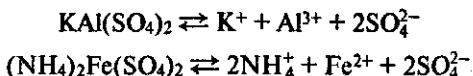


Катион основной соли в незначительной степени подвергается дальнейшей диссоциации:



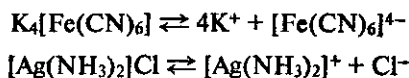
Итак, основные соли образуются многокислотными (двух и более) основаниями. Однокислотные основания основных солей не образуют.

Двойные соли состоят из ионов двух разных металлов и кислотного остатка. Например, $\text{KAl(SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$. Диссоциацию таких солей можно выразить уравнениями:

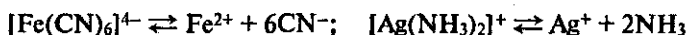


Двойные соли диссоциируют на ионы металлов и кислотного остатка.

В состав комплексных солей входят сложные (комплексные) ионы (в формулах они заключаются в квадратные скобки), которые и отщепляются при диссоциации. Например:



В свою очередь, сложные (комплексные) ионы в очень малой степени подвергаются дальнейшей диссоциации:



Таким образом, комплексные соли при диссоциации сначала отщепляют комплексные ионы, которые затем подвергаются вторичной диссоциации как слабые электролиты.

Названия солей. Наиболее распространены международные названия солей. Они состоят из двух слов — названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Число анионов и катионов, как правило, не указывается. Но если один и тот же металл проявляет различную степень окисления, то ее указывают в скобках римской цифрой. Например, KNO_3 — нитрат калия, FeSO_4 — сульфат железа (II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III), NaCl — хлорид натрия.

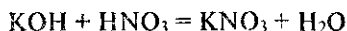
Названия кислых солей образуют добавлением к названию аниона приставки *гидро-*, а если необходимо, то с соответствующими числительными: NaHSO_4 — гидросульфат натрия, KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия.

Названия основных солей образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей средней соли приставки *гидроксо-*:

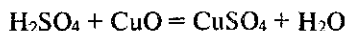
$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ — гидроксосульфат алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид алюминия.

Получение. Соли получают при химическом взаимодействии соединений различных классов и простых веществ. Отметим важнейшие способы получения солей.

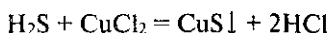
1. Реакция нейтрализации:



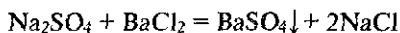
2. Взаимодействие кислот с основными оксидами:



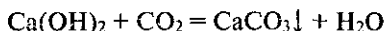
3. Взаимодействие кислот с солями:



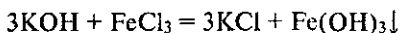
4. Взаимодействие двух различных солей:



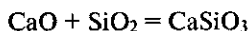
5. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:



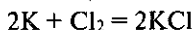
6. Взаимодействие щелочей с солями:



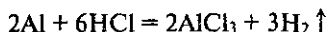
7. Взаимодействие основных оксидов с кислотными:



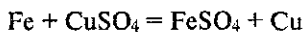
8. Взаимодействие металлов с неметаллами:



9. Взаимодействие металлов с кислотами:



10. Взаимодействие металлов с солями:

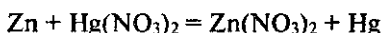


Существуют и другие способы получения солей.

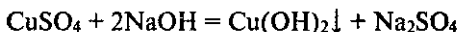
Свойства. Соли, за небольшим исключением, являются твердыми кристаллическими веществами. По растворимости в воде их можно разделить на растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые. Все соли азотной и уксусной кислот растворимы в воде. Растворимы в воде соли соляной кислоты, кроме AgCl , Hg_2Cl_2 . Химические свойства солей обуславливаются их отношением к металлам, кислотам и солям.

1. В ряду стандартных электродных потенциалов каждый пре-

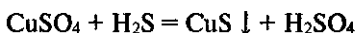
дыдущий металл вытесняет последующие из растворов их солей.
Например:



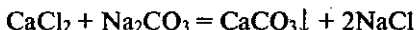
2. Соли взаимодействуют со щелочами:



3. Соли взаимодействуют с кислотами:



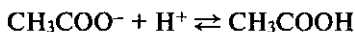
4. Многие соли взаимодействуют между собой:



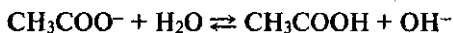
При проведении реакций 1—4 обычно берутся растворы солей. Реакции протекают до конца лишь в том случае, если один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции, т. е. выпадает в виде осадка, уходит в виде газа или представляет собой малодиссоциированное соединение.

§ 6.5. Гидролиз солей

Определение. Опыт показывает, что растворы средних солей имеют щелочную, кислую или нейтральную реакции, хотя они и не содержат ни водородных, ни гидроксильных ионов. Объяснение этому факту следует искать во взаимодействии солей с водой. Рассмотрим, например, раствор ацетата натрия CH_3COONa , имеющий щелочную реакцию. Ацетат натрия как сильный электролит при растворении в воде полностью диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Последние взаимодействуют с H^+ и OH^- -ионами воды. При этом ионы Na^+ не могут связать ионы OH^- в молекулы, так как NaOH является сильным электролитом и существует в растворе только в виде ионов. В то же время ацетат-ионы связывают ионы H^+ с образованием молекул слабого электролита — уксусной кислоты, в результате чего новые молекулы H_2O диссоциируют на H^+ - и OH^- -ионы. Эти процессы протекают до тех пор, пока не установится равновесие:



Суммарное уравнение одновременно протекающих процессов имеет вид



Это уравнение показывает, что в результате образования слабого электролита (уксусной кислоты) смещается ионное равновесие диссоциации воды и создается избыток OH^- -ионов, а потому раствор приобретает щелочную реакцию.

Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется гидролизом соли.

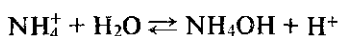
Как показано в примере, раствор стал щелочным в результате гидролиза соли CH_3COONa .

Случай гидролиза солей. Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. Так, ацетат натрия CH_3COONa образован слабой кислотой CH_3COOH и сильным основанием NaOH , хлорид аммония NH_4Cl — слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — слабой кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH , а NaCl — сильным основанием NaOH и сильной кислотой HCl .

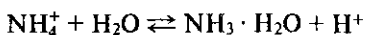
1. Все соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу. Они сообщают раствору щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

2. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, также подвергаются гидролизу. Они сообщают раствору кислую реакцию, как это имеет место в растворе хлорида аммония NH_4Cl . В этом случае образуется слабый электролит NH_4OH . В результате часть ионов OH^- связывается ионами NH_4^+ , а ионы H^+ остаются в избытке.

Следовательно, в результате гидролиза NH_4Cl раствор этой соли приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$). Уравнение гидролиза* можно записать так:



или, точнее,



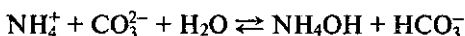
3. Еще легче подвергаются гидролизу соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Например: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ионы этой соли одновременно связывают ионы H^+ и OH^- , смещая равновесие диссоциации воды:



* Уравнение гидролиза лучше записать в сокращенной ионной форме. Вместо формулы гидроксида аммония NH_4OH можно записывать формулу гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. § 19.3)

В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза — кислоты и основания; если преобладают ионы OH^- , она щелочная, а если ионы H^+ — кислая, если же их число одинаково — нейтральная. Поскольку в рассматриваемом примере степени диссоциации CH_3COOH и NH_4OH , образующихся в результате гидролиза, примерно равны, то раствор соли будет нейтральным.

Однако реакция водного раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — тоже соли слабой кислоты и слабого основания — слабощелочная:



так как степень диссоциации NH_4OH больше степени диссоциации иона HCO_3^- .

4. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Ионы таких солей не могут образовывать с водой слабых электролитов. В этом случае ионы соли практически в реакции не участвуют и равновесие диссоциации воды не нарушается, концентрация H^+ - и OH^- -ионов остается такой же, как у чистой воды, а значит, раствор будет иметь нейтральную реакцию (рН 7)*.

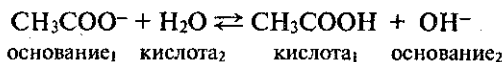
Гидролиз солей всегда происходит в тех случаях, когда их ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации, способны образовывать с водой слабые (малодиссоциированные) электролиты.

Для большинства солей гидролиз — процесс обратимый. Когда продукты гидролиза уходят из сферы реакции, гидролиз протекает необратимо, например:

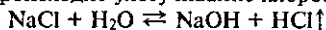


(в уравнениях необратимого гидролиза ставится знак равенства).

Гидролиз рассматривается протолитической теорией как реакция перехода протона от кислоты к основанию, поскольку вода может играть роль и кислоты и основания. Так, ацетат-ион, являющийся акцептором протона, реагирует с водой, как с кислотой:

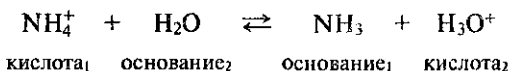


* При высокой температуре гидролизу могут подвергаться и соли этого типа; в примере происходит улетучивание хлороводорода:



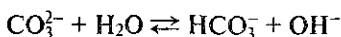
и рН раствора возрастает.

Катион же аммония NH_4^+ , являющийся донором протона, реагирует с водой, как с основанием:

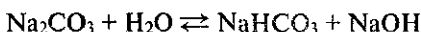


Составление уравнений гидролиза солей. Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато (соответственно обратному процессу — ступенчатой диссоциации), и при этом получаются кислые соли (точнее, анионы кислых солей). Так, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 может быть выражен уравнениями:

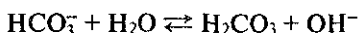
1) первая ступень:



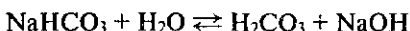
или



2) вторая ступень:



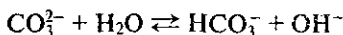
или



Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью: ионы CO_3^{2-} связывают ионы H^+ воды, образуется сначала ионы HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . И лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

Для составления уравнений гидролиза Na_2CO_3 исходим из следующего положения. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому ион CO_3^{2-} (анион слабой кислоты) будет связывать ионы водорода воды. Так как ионы CO_3^{2-} содержат два заряда, то следует рассматривать две ступени гидролиза и для каждой ступени записывать три уравнения: а) в сокращенной ионной форме, б) в ионной форме и в) в молекулярной форме. При этом должны быть учтены правила написания ионных уравнений реакций обмена (§ 5.11).

Первая ступень: а) уравнение гидролиза в сокращенной ионной форме:



б) уравнение гидролиза в ионной форме:

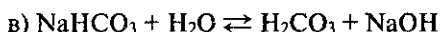
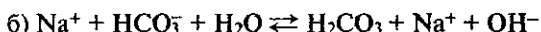


в) уравнение гидролиза в молекулярной форме:



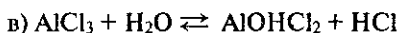
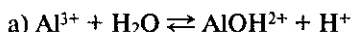
Таким образом, чтобы перейти от уравнения в сокращенной ионной форме к уравнению в ионной форме, надо к ионам первого уравнения (а) приписать ионы противоположного знака (б). Объединяя ионы уравнения (б) в молекулы, получим уравнение гидролиза в молекулярной форме (в):

Вторая ступень:

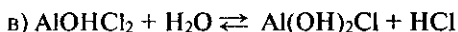
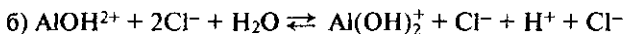
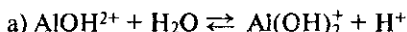


Аналогично при гидролизе солей, образованных многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, получают основные соли (точнее, катионы основных солей). Гидролиз протекает главным образом по первой ступени. Рассмотрим в качестве примера соль AlCl_3 . При составлении уравнений ее гидролиза исходим из того, что эта соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Ион Al^{3+} (катион слабого основания) будет связывать гидроксид-ионы воды. Но поскольку Al^{3+} имеет три заряда, гидролиз будет протекать по трем ступеням. Уравнения составим так же, как и в предыдущем примере.

Первая ступень:



Вторая ступень:

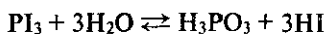
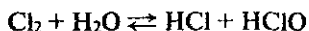
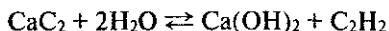
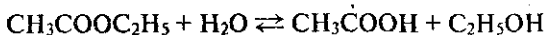


Третья ступень — реакция практически не протекает, ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ. Однако разбавление раствора и повышение температуры усиливают гидролиз. В этом случае можно записать уравнения гидролиза и по третьей ступени.

Гидролиз вообще. Гидролиз солей — один из важных примеров гидролиза веществ, который хорошо изучен.

Гидролиз вообще, в широком смысле, — это реакция обменного разложения между различными веществами и водой.

Такое определение охватывает и гидролиз органических соединений — сложных эфиров, жиров, углеводов, белков — и гидролиз неорганических веществ — солей, галогенов, галогенидов, неметаллов и т. д. Например:



В результате гидролиза минералов — алюмосиликатов — происходит разрушение горных пород. Гидролиз солей (например, Na_2CO_3 , Na_3PO_4) применяется для очистки воды и уменьшения ее жесткости. В больших масштабах осуществляется гидролиз древесины. Растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкозу, твердый оксид углерода (IV), фурфурол, метиловый спирт, лигнин и многие другие. В живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, белков и других органических соединений.

§ 6.6. Связь между классами неорганических соединений

Между простыми веществами, оксидами, кислотами, основаниями и солями существует генетическая связь, а именно — возможность их взаимного перехода. Так, например, простое вещество — металл кальций — в результате соединения его с кислородом превращается в оксид кальция. Оксид кальция при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция, а последний при взаимодействии с кислотой превращается в соль. Эти превращения можно представить схемой

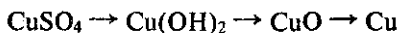


К тому же продукту можно прийти исходя из неметалла, например серы:



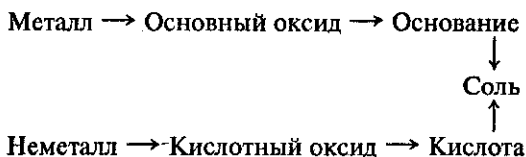
Итак, различными путями получена одна и та же соль.

Возможен и обратный переход — от соли к другим классам неорганических соединений и простым веществам. Например, от сульфата меди путем его взаимодействия со щелочью можно перейти к гидроксиду меди (II), от него с помощью прокаливания — к оксиду меди (II), а из последнего посредством восстановления водородом при нагревании получить простое вещество — медь:



Подобная связь между классами неорганических соединений, основанная на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется *генетической*. Однако следует иметь в виду, что часто получение веществ осуществляется не прямым, а косвенным путем. Например, гидроксид меди (II) нельзя получить реакцией взаимодействия оксида меди (II) с водой, так как в этом случае взаимодействие отсутствует. Тогда применяют косвенный путь: на оксид меди (II) действуют кислотой, получают соль, а из соли действием раствора щелочи получают гидроксид меди (II).

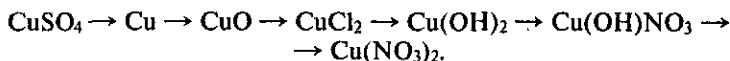
Генетическую связь между классами неорганических соединений можно выразить схемой



§ 6.7. Решение типовых задач

Оксиды, кислоты, основания, соли

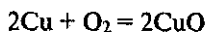
Задача 1. *Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:*



Решение. 1) Медь можно получить из соли меди (II) по реакции замещения:



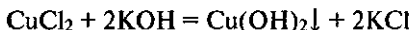
2) Оксид меди (II) получим, сжигая медь в кислороде:



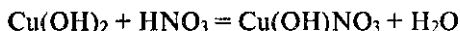
3) Оксид меди (II) растворяется в соляной кислоте, образуя хлорид меди (II):



4) Гидроксид меди (II) можно получить, добавив к раствору хлорида меди (II) раствор щелочи:



5) Основная соль — гидроксонитрат меди (II) — получится при обработке гидроксида меди (II) азотной кислотой, взятой в количестве, достаточном для замещения одной гидроксогруппы, т. е. 1 моль HNO_3 на 1 моль Cu(OH)_2 :

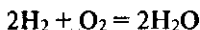


6) При действии избытка азотной кислоты на гидроксонитрат меди (II) получается нитрат меди (II):



Задача 2. *Напишите уравнения реакций, при помощи которых, исходя из натрия, серы, кислорода и водорода, можно получить три средние соли, три кислые соли и три кислоты.*

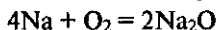
Решение. Из кислорода и водорода можно получить воду:



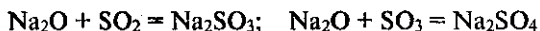
Из серы и кислорода можно получить оксид серы (IV), дальнейшим окислением которого — оксид серы (VI):



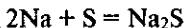
Натрий, взаимодействуя с кислородом, образует оксид:



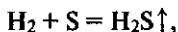
Основный оксид натрия с кислотными оксидами серы (IV) и серы (VI) образует соответственно сульфит и сульфат натрия (две средние соли):



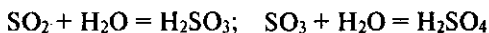
Еще одна средняя соль — сульфид натрия — может быть получена непосредственным взаимодействием натрия и серы:



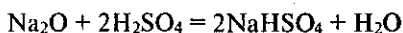
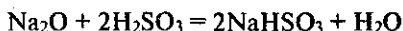
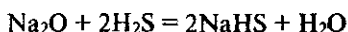
Водород с серой образуют сероводород:



раствор которого в воде — сероводородная кислота. Оксид серы (IV) и серы (VI) взаимодействует с водой, образуя сернистую и серную кислоты:



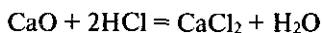
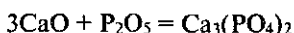
Наконец, три кислые соли можно получить, если провести реакции между оксидом натрия и тремя полученными кислотами, взяв их в избытке:



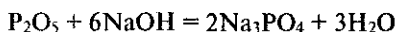
Задача 3. *Напишите уравнения всех возможных реакций между следующими веществами, взятыми попарно: оксид кальция, оксид фосфора (V), хлороводородная кислота, гидроксид натрия, сульфат меди (II), сульфид калия.*

Решение. Определяем, к каким классам неорганических соединений относятся названные в условиях задачи вещества: CaO — основной оксид, P₄O₁₀ (или P₂O₅) — кислотный оксид, HCl (раствор) — кислота, NaOH — основание (щелочь), CuSO₄ и K₂S — средние соли.

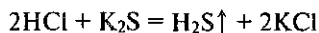
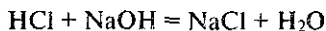
Основной оксид CaO взаимодействует с кислотным оксидом и кислотой:



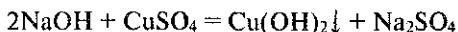
Кислотный оксид P₂O₅ реагирует, кроме того, со щелочью:



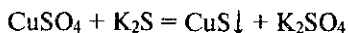
Хлороводородная кислота взаимодействует с гидроксидом натрия и сульфидом калия:



Гидроксид натрия вступает в реакцию обмена с сульфатом меди (II):



Наконец, сульфат меди (II) реагирует с сульфидом калия:



Гидролиз солей

Задача 1. Составьте уравнения реакций гидролиза солей Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KCl . Как изменится водородный показатель при растворении в воде этих солей?

Решение. 1) Гидролиз Na_3PO_4 протекает ступенчато (в три степени), причем главным образом по первой ступени. В результате реакции по первой и второй ступеням образуются кислые соли.

Первая ступень: а) уравнение гидролиза в сокращенной ионной форме:



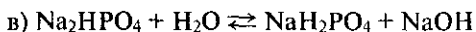
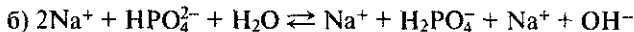
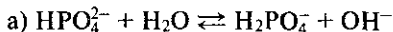
б) уравнение гидролиза в ионной форме:



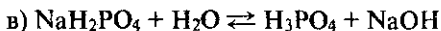
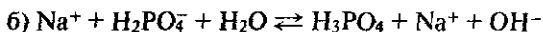
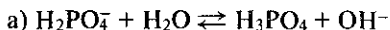
в) уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Вторая ступень:



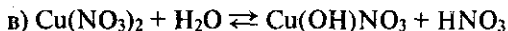
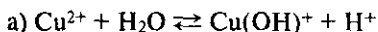
Третья ступень:



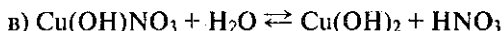
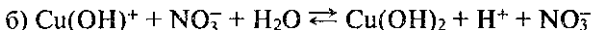
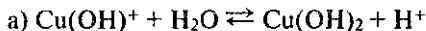
В результате реакции гидролиза концентрация гидроксид-ионов в растворе превышает концентрацию ионов водорода, следовательно, $\text{pH} > 7$.

2) Гидролиз $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ протекает ступенчато и главным образом по первой ступени, причем образуется основная соль.

Первая ступень:



Вторая ступень:

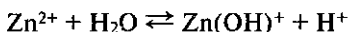
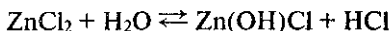


В результате гидролиза концентрация ионов водорода в растворе превышает концентрацию гидроксид-ионов, следовательно, $\text{pH} < 7$.

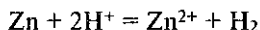
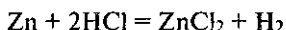
3) Соль KCl , образованная сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается, $\text{pH} 7$.

Задача 2. Пробирку с раствором хлорида цинка нагрели и поместили в нее предварительно зачищенный кусочек цинка. Какой газ выделяется при этом? Напишите уравнения реакций.

Решение. Нагревание приводит к смещению равновесия в растворе в сторону продуктов гидролиза:



Образующиеся ионы водорода взаимодействуют с металлическим цинком:

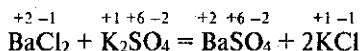
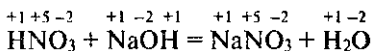


Увеличение концентрации ионов цинка приводит к смещению равновесия в реакции гидролиза в сторону продуктов.

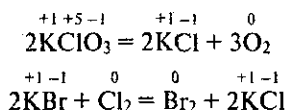
Глава 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

§ 7.1. Теория окислительно-восстановительных реакций

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:



Как видно, степень окисления каждого из атомов до и после реакции осталась без изменения. Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ. Например:



Здесь в первой реакции атомы хлора и кислорода, а во второй — атомы брома и хлора изменяют степень окисления.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

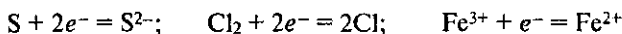
Изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов. Окислительно-восстановительные реакции — самые распространенные и играют большую роль в природе и технике. Они являются основой жизнедеятельности. С ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе. С их помощью получают аммиак, щелочи, азотную, соляную и серную кислоты и многие другие ценные продукты. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую — в гальванических элементах и аккумуляторах. Они же лежат в основе мероприятий по охране природы. Поэтому эти реакции преобладают и в школьном курсе неорганической химии. Рассмотрим основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.

1. *Окислением называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом.* Например:



При окислении степень окисления повышается.

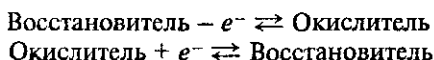
2. *Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.* Например:



При восстановлении степень окисления понижается.

3. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются окислителями. Во время реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы и ионы входят в состав определенных веществ, то и эти вещества соответственно называются восстановителями или окислителями.

4. Окисление всегда сопровождается восстановлением, и наоборот, восстановление всегда связано с окислением, что можно выразить уравнениями:



Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — окисления и восстановления.

Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

При этом, независимо от того, переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или же лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов. Процессы окисления и восстановления можно физически отделить друг от друга и осуществить перенос электронов по внешней электрической цепи. Пусть в стакан 2 налит раствор иодида калия KI (рис. 7.1), а в стакан 4 — раствор хлорида железа (III) FeCl₃. Растворы соединены между собой так называемым «электролитическим ключом» 3, U-образной трубкой, заполненной раствором хлорида калия KCl, обеспечивающим

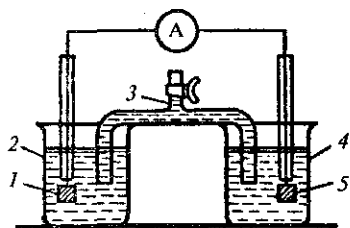
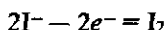


Рис. 7.1. Схема гальванического элемента, построенного на основе окислительно-восстановительной реакции

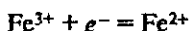
ионную проводимость. В растворы опущены платиновые электроды 1 и 5. Если замкнуть цепь, включив в нее чувствительный амперметр, то по отклонению стрелки можно будет наблюдать прохождение электрического тока и его направление. Электроны перемещаются от электрода с раствором иодида калия к электроду с раствором хлорида железа (III), т. е. от восстановителя — ионов I⁻ — к окислителю —

ионам Fe^{3+} . При этом I^- окисляются до молекул иода I_2 , а ионы Fe^{3+} восстанавливаются до ионов железа (II) Fe^{2+} . Через некоторое время продукты реакций можно обнаружить характерными реакциями: иод — раствором крахмала, а ионы Fe^{2+} — раствором гексациано-(II)феррата калия (красной кровяной соли) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

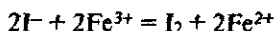
Приведенная на рис. 7.1 схема представляет собой *гальванический элемент*, построенный на основе окислительно-восстановительной реакции. Он состоит из двух *полуэлементов*: в первом протекает процесс окисления восстановителя:



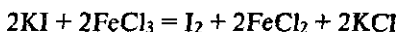
а во втором — процесс восстановления окислителя:



Поскольку эти процессы протекают одновременно, то, умножив последнее уравнение на коэффициент 2 (для уравнивания числа отданных и присоединенных электронов) и суммируя почленно приведенные уравнения, получим уравнение реакции:



или



Всякая окислительно-восстановительная реакция может служить источником электрического тока, если она протекает в гальваническом элементе.

§ 7.2. Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители и окислители могут быть как простыми веществами, т. е. состоящими из одного элемента, так и сложными.

В соответствии с их местом в периодической системе элементов, атомы большинства металлов содержат на внешнем энергетическом уровне 1—2 электрона. Поэтому в химических реакциях они отдают валентные электроны, т. е. окисляются. Металлы обладают восстановительными свойствами.

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Так, например, в восьмом периоде натрия — самый активный в

периоде восстановитель, а хлор — самый активный в периоде окислитель.

У элементов главных подгрупп с повышением порядкового номера усиливаются восстановительные свойства и ослабевают окислительные. Лучшие восстановители — щелочные металлы, а наиболее активные из них Fg и Cs. Лучшие окислители — галогены. Элементы главных подгрупп IV—VII групп (неметаллы) могут как отдавать, так и принимать электроны и проявлять восстановительные и окислительные свойства. Исключение составляет фтор. Он проявляет только окислительные свойства, так как обладает наибольшей относительной электроотрицательностью (см. табл. 2.2).

Элементы побочных подгрупп (четных рядов больших периодов) имеют металлический характер, так как на внешнем уровне их атомов содержится 1—2 электрона. Поэтому их простые вещества являются восстановителями. Таким образом, в отличие от простых веществ металлов, выступающих в роли восстановителей, простые вещества — неметаллы проявляют себя и как окислители, и как восстановители.

Окислительные или восстановительные свойства сложных веществ зависят от степени окисления атома данного элемента. Например, $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$, $\overset{+2}{\text{MnSO}_4}$. В первом соединении марганец имеет максимальную степень окисления и не может ее больше повышать. Он может только принимать электроны, а значит, KMnO_4 может быть только окислителем. В третьем соединении у марганца низшая степень окисления — оно может быть только восстановителем. Во втором соединении марганец с промежуточной степенью окисления (+4), а потому оно может быть и восстановителем и окислителем; все зависит от условий протекания реакции и веществ, с которыми будет взаимодействовать MnO_2 .

Сложные анионы, содержащие атомы с высокой степенью окисления, также являются окислителями. Например, $\overset{+5}{\text{NO}_3^-}$, $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$, $\overset{+6}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $\overset{+5}{\text{ClO}_3^-}$, $\overset{+7}{\text{ClO}_4^-}$ и др. Окислительные свойства обуславливает не атом с высокой степенью окисления, а весь анион, например, не Mn, а весь анион MnO_4^- . Элементарные анионы проявляют только восстановительные свойства. Например, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.

Важнейшие восстановители и окислители приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Важнейшие восстановители и окислители

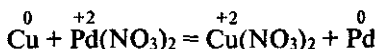
Восстановители	Окислители
<p>Металлы, водород, уголь Оксид углерода (II) CO Сероводород H₂S, оксид серы(IV) SO₂, сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли Иодоводородная кислота HI, бромоводородная кислота HBr, соляная кислота HCl Хлорид олова (II) SnCl₂, сульфат железа (II) FeSO₄, сульфат марганца (II) MnSO₄, сульфат хрома (III) Cr₂(SO₄)₃ Азотистая кислота HNO₂, аммиак NH₃, гидразин N₂H₄, оксид азота (II) NO Фосфористая кислота H₃PO₃ Альдегиды, спирты, муравьиная и шавелевая кислоты, глюкоза Катод при электролизе</p>	<p>Галогены Перманганат калия KMnO₄, манганат калия K₂MnO₄, оксид марганца (IV) MnO₂ Дихромат калия K₂Cr₂O₇, хромат калия K₂CrO₄ Азотная кислота HNO₃ Кислород O₂, озон O₃, пероксид водорода H₂O₂ Серная кислота H₂SO₄ (конц.), селеновая кислота H₂SeO₄ Оксид меди (II) CuO, оксид серебра (I) Ag₂O, оксид свинца (IV) PbO₂ Ионы благородных металлов (Ag⁺, Au³⁺ и др.) Хлорид железа (III) FeCl₃ Гипохлориты, хлораты и перхлораты Царская водка, смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот Анод при электролизе</p>

§ 7.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

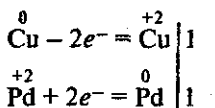
Применяются два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций — метод электронного баланса и метод полуреакций.

Метод электронного баланса. В этом методе сравнивают степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, руководствуясь правилом: число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Последние определяются либо опытным путем, либо на основе известных свойств элементов. Рассмотрим применение этого метода на примерах.

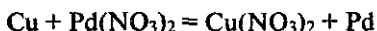
Пример 1. Составление уравнения реакции меди с раствором нитрата палладия (II). Запишем формулы исходных и конечных веществ реакции и покажем изменения степеней окисления:



Медь, образуя ион меди, отдает два электрона, ее степень окисления повышается от 0 до +2. Медь — восстановитель. Ион палладия, присоединяя два электрона, изменяет степень окисления от +2 до 0. Нитрат палладия (II) — окислитель. Эти изменения можно выразить электронными уравнениями



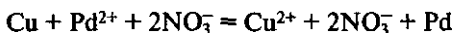
из которых следует, что при восстановителе и окислителе коэффициенты равны 1. Окончательное уравнение реакции:



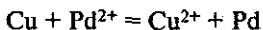
Как видно, в суммарном уравнении реакции электроны не фигурируют.

Чтобы проверить правильность составленного уравнения, подсчитываем число атомов каждого элемента в его правой и левой частях. Например, в правой части 6 атомов кислорода, в левой также 6 атомов; палладия 1 и 1; меди тоже 1 и 1. Значит, уравнение составлено правильно.

Переписываем это уравнение в ионной форме:

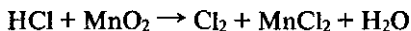


И после сокращения одинаковых ионов получим

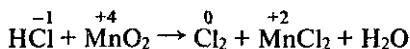


Пример 2. Составление уравнения реакции взаимодействия оксида марганца (IV) с концентрированной соляной кислотой (с помощью этой реакции в лабораторных условиях получают хлор).

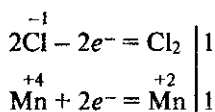
Запишем формулы исходных и конечных веществ реакции:



Покажем изменение степеней окисления атомов до и после реакции:



Эта реакция окислительно-восстановительная, так как изменяются степени окисления атомов хлора и марганца. HCl — восстановитель, MnO_2 — окислитель. Составляем электронные уравнения:



и находим коэффициенты при восстановителе и окислителе. Они соответственно равны 2 и 1. Коэффициент 2 (а не 1) ставится потому, что 2 атома хлора со степенью окисления -1 отдают 2 электрона. Этот коэффициент уже стоит в электронном уравнении:

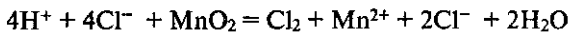


Находим коэффициенты для других реагирующих веществ. Из электронных уравнений видно, что на 2 моль HCl приходится 1 моль MnO_2 . Однако, учитывая, что для связывания образующегося двухзарядного иона марганца нужно еще 2 моль кислоты, перед восстановителем следует поставить коэффициент 4. Тогда воды получится 2 моль. Окончательное уравнение имеет вид

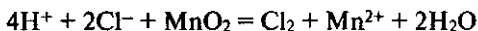


Проверку правильности написания уравнения можно ограничить подсчетом числа атомов одного какого-либо элемента, например хлора: в левой части 4 и в правой $2 + 2 = 4$.

Поскольку в методе электронного баланса изображаются уравнения реакций в молекулярной форме, то после составления и проверки их следует написать в ионной форме. Перепишем составленное уравнение в ионной форме:

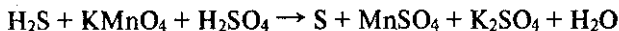


и после сокращения одинаковых ионов в обеих частях уравнения (они подчеркнуты) получим

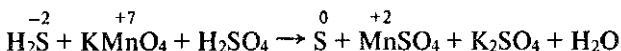


Пример 3. Составление уравнения реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

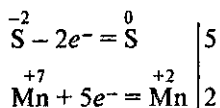
Напишем схему реакции — формулы исходных и полученных веществ:



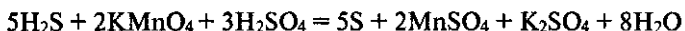
Затем покажем изменение степеней окисления атомов до и после реакции:



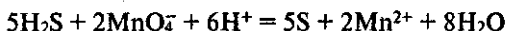
Изменяются степени окисления у атомов серы и марганца (H_2S — восстановитель, KMnO_4 — окислитель). Составляем электронные уравнения, т. е. изображаем процессы отдачи и присоединения электронов:



И наконец, находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 моль H_2S и 2 моль KMnO_4 , тогда получим 5 моль атомов S и 2 моль MnSO_4 . Кроме того, из сопоставления атомов в левой и правой частях уравнения, найдем, что образуется также 1 моль K_2SO_4 и 8 моль воды. Окончательное уравнение реакции будет иметь вид



Правильность написания уравнения подтверждается подсчетом атомов одного элемента, например кислорода; в левой части их $2 \cdot 4 + 3 \cdot 4 = 20$ и в правой части $2 \cdot 4 + 4 + 8 = 20$. Переписываем уравнение в ионной форме:



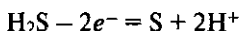
Известно, что правильно написанное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Должны сохраняться и заряды. Сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

Метод полуреакций, или ионно-электронный метод. Как показывает само название, этот метод основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. В качестве примера составим уравнение той же реакции, которую использовали при объяснении метода электронного баланса (см. пример 3). При пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия KMnO_4 малиновая окраска

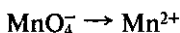
исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит в результате образования элементарной серы, т. е. протекания процесса



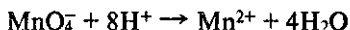
Эта схема уравнена по числу атомов. Для уравнивания по числу зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона, после чего можно стрелку заменить на знак равенства:



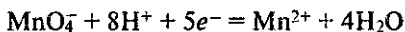
Это первая полуреакция — процесс окисления восстановителя H_2S . Обесцвечивание раствора связано с переходом иона MnO_4^- (он имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (практически бесцветный и лишь при большой концентрации имеет слабо-розовую окраску), что можно выразить схемой



В кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода в конечном итоге образует воду. Поэтому процесс перехода записываем так:

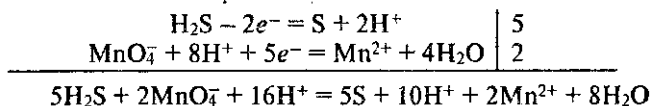


Чтобы стрелку заменить на знак равенства, надо уравнивать и заряды. Поскольку исходные вещества имеют семь положительных зарядов ($7+$), а конечные — два положительных ($2+$), то для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:

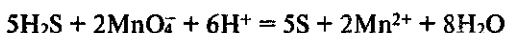


Это вторая полуреакция — процесс восстановления окислителя, т. е. перманганат-иона MnO_4^- .

Для составления общего уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно сложить, предварительно уравнив числа отданных и полученных электронов. В этом случае по правилам нахождения наименьшего кратного определяют соответствующие множители, на которые умножаются уравнения полуреакций. Сокращенно запись проводится так:

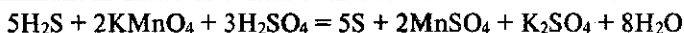
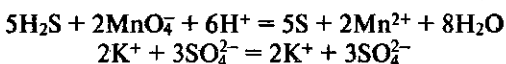


И, сократив на 10H^+ , окончательно получим:



Проверяем правильность составленного в ионной форме уравнения: число атомов кислорода в левой части 8, в правой 8; число зарядов: в левой части $(2-) + (6+) = 4+$, в правой $2(2+) = 4+$. Уравнение составлено правильно, так как атомы и заряды уравнены.

Методом полуреакций составляется уравнение реакции в ионной форме. Чтобы от него перейти к уравнению в молекулярной форме, поступаем так: в левой части ионного уравнения к каждому аниону подбираем соответствующий катион, а к каждому катиону — анион. Затем те же ионы в таком же числе записываем в правую часть уравнения, после чего ионы объединяем в молекулы:



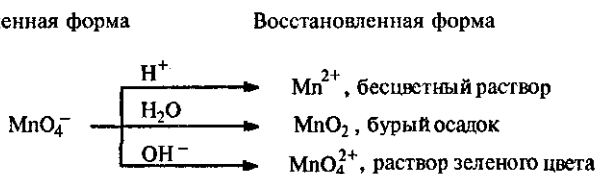
Таким образом, составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода полуреакций приводит к тому же результату, что и метод электронного баланса.

Сопоставим оба метода. Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса в том, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. В самом деле, в растворе нет ионов Mn^{+7} , Cr^{+6} , S^{+6} , S^{+4} , а есть ионы MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} . При методе полуреакций не нужно знать степень окисления атомов. Написание отдельных ионных уравнений полуреакций необходимо для понимания химических процессов в гальваническом элементе и при электролизе. При этом методе видна роль среды как активного участника всего процесса (см. § 7.4). Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при выводе его. Поэтому методу полуреакций следует отдать предпочтение и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.

§ 7.4. Влияние среды на характер протекания реакций

Реакции окисления — восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H^+ -ионов), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид-ионов OH^-). В зависимости от

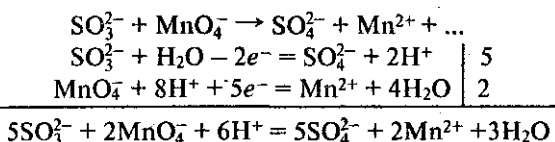
среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Так, например, ион MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной — до MnO_2 , а в щелочной — до MnO_4^{2-} . Схематически эти изменения можно представить так:



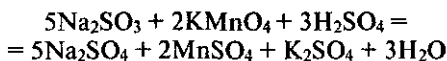
Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоту применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяются растворы гидроксидов калия или натрия.

Руководствуясь приведенной схемой, составим методом полуреакций уравнения реакции взаимодействия сульфита натрия Na_2SO_3 (восстановитель) с перманганатом калия $KMnO_4$ (окислитель) в различных средах (примеры 1–3).

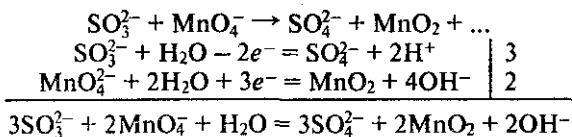
Пример 1. В кислой среде:



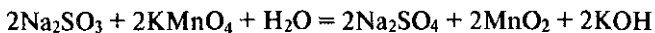
или



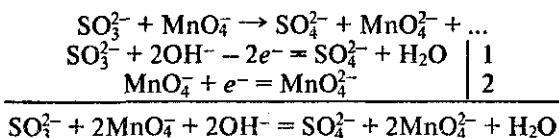
Пример 2. В нейтральной или слабощелочной среде:



или



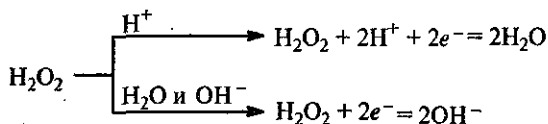
Пример 3. В сильнощелочной среде:



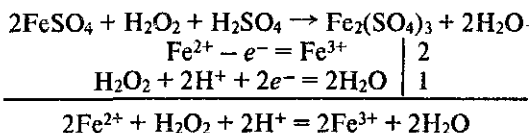
или



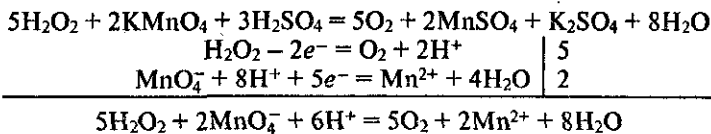
Пероксид водорода в зависимости от среды восстанавливается согласно схеме:



Здесь H_2O_2 выступает как окислитель. Например:



Однако, встречаясь с очень сильным окислителем, таким, как KMnO_4 , пероксид водорода выступает как восстановитель. Например:

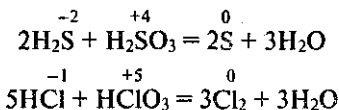


§ 7.5. Классификация окислительно-восстановительных реакций

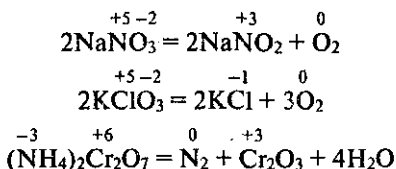
Обычно различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

К межмолекулярным относятся реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Рассмотренные в § 7.3 и 7.4 реакции относятся к этому типу. Сюда же

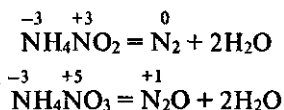
следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различные степени окисления:



К *внутримолекулярным* относятся такие реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в одном и том же веществе. В этом случае атом с более положительной степенью окисления окисляет атом с меньшей степенью окисления. Такими реакциями являются реакции термического разложения. Например:



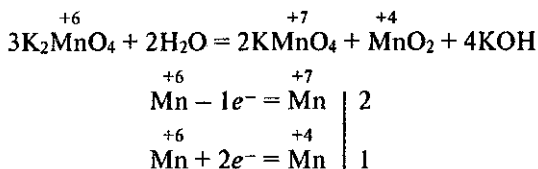
Сюда же следует отнести и разложение веществ, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



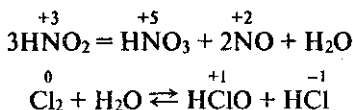
Протекание реакций *диспропорционирования** сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атомы с более высокой, а другое с более низкими степенями окисления. Очевидно, эти реакции возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления. Примером может служить превращение манганата калия K_2MnO_4 , в котором марганец имеет промежуточную степень окисления +6 (в примере между +7 и +4). Раствор этой соли имеет красивый темно-зеленый цвет (цвет иона

* Диспропорция — отсутствие пропорциональности, несоразмерность.

MnO_4^{2-}), однако цвет раствора превращается в бурый. Это выпадает осадок MnO_2 и образуется ион MnO_4^- . Протекает реакция:



К реакциям диспропорционирования относятся и такие часто встречающиеся реакции, как



Раньше реакции диспропорционирования называли реакциями самоокисления — самовосстановления, сейчас это название почти не употребляется.

§ 7.6. Сущность электролиза

В растворах и расплавах электролитов имеются разноименные по знаку ионы (катионы и анионы), которые, подобно всем частицам жидкости, находятся в хаотическом движении. Если в такой раствор или расплав электролита, например в расплав хлорида натрия (NaCl плавится при 801°C), погрузить инертные (угольные) электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам: катионы Na^+ — к катоду, анионы Cl^- — к аноду (рис. 7.2). Ионы натрия Na^+ , достигнув катода, принимают от него электроны и восстанавливаются:

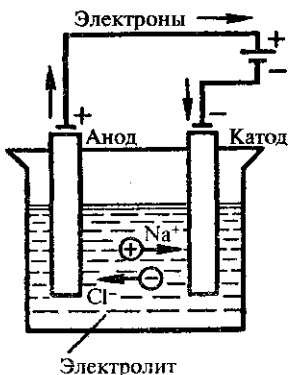
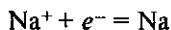
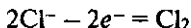


Рис. 7.2. Схема электролиза расплава NaCl

а хлорид-ионы Cl^- , отдав электроны аноду, окисляются:



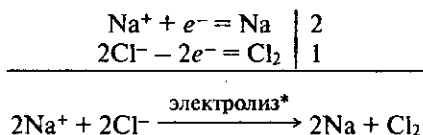
а хлорид-ионы Cl^- , отдав электроны аноду, окисляются:



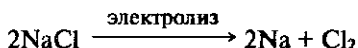
В итоге на катоде выделяется металлический натрий, а на аноде — хлор.

Если теперь почленно сложить уравнения этих двух электродных ре-

акций (предварительно умножив первое на 2), то получим общее, или суммарное, уравнение электролиза хлорида натрия:



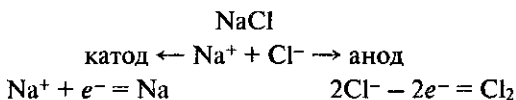
или



Эта реакция является окислительно-восстановительной: на аноде протекает процесс окисления, на катоде — процесс восстановления.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций — восстановления на катоде и окисления на аноде. При этом катод отдает электроны катионам, а анод принимает электроны от анионов. Восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей. Так, ни один химический окислитель не может отнять у фторид-иона F^- его электрон. Поэтому долгое время фтор не могли получить в свободном состоянии, хотя его соединения широко распространены в природе. Отнять электрон у фторид-иона удалось лишь при электролизе раствора фторида калия во фтороводородной кислоте. В этом случае на аноде выделяется фтор ($2\text{F}^- - 2e^- = \text{F}_2$), а на катоде — водород ($2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$). Сущность электролиза удобно изображать с помощью схемы, которая показывает диссоциацию электролита, направление движения ионов, процессы на электродах и выделяющиеся вещества. Схема электролиза расплава хлорида натрия выглядит так:

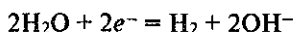


* Слово «электролиз» над стрелкой указывает, что процесс протекает при пропускании электрического тока.

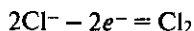
Для проведения электролиза электроды погружают в расплав или раствор электролита и соединяют их с источником постоянного тока. Прибор, в котором проводят электролиз, называют *электролизером* или электролитической ванной (рис. 7.2).

§ 7.7. Электролиз водных растворов электролитов

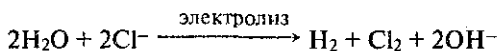
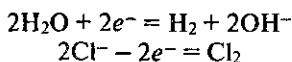
Надо различать электролиз расплавленных электролитов и их растворов. В последнем случае в процессах могут участвовать молекулы воды. В качестве примера рассмотрим электролиз концентрированного водного раствора хлорида натрия (электроды угольные). В этом случае в растворе находятся гидратированные ионы Na^+ и Cl^- , а также молекулы воды. При прохождении тока через раствор катионы Na^+ движутся к катоду, а хлорид-ионы Cl^- — к аноду. Однако реакции, протекающие на электродах, существенно отличаются от реакций, идущих в расплаве соли. Так, на катоде вместо ионов натрия восстанавливаются молекулы воды:



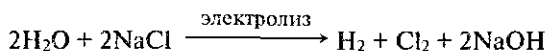
а на аноде окисляются хлорид-ионы:



В итоге на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, а в растворе (вблизи катода) накапливается гидроксид натрия NaOH (отрицательные заряды ионов OH^- компенсируются положительными зарядами ионов Na^+). Общее уравнение электролиза водного раствора NaCl в ионной форме имеет вид

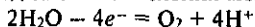


или в молекулярной форме*:



Катодные и анодные процессы. Как же протекает восстановительный процесс на катоде в водных растворах?

* В очень разбавленных растворах на аноде наряду с хлором может выделяться и кислород за счет окисления молекул воды:



Ответ можно получить с помощью ряда стандартных электродных потенциалов (см. табл. 12.1). Здесь возможны три случая:

1) катионы металлов, имеющих больший стандартный электродный потенциал, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде;

2) катионы металлов, имеющих малый стандартный электродный потенциал (от Li^+ до Al^{3+} включительно), не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды;

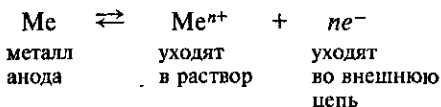
3) катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал, меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Al^{3+} до H^+), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения алгебраической величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($E^\circ = +0,80 \text{ В}$), затем катионы меди ($E^\circ = +0,34 \text{ В}$) и последними — катионы железа ($E^\circ = -0,44 \text{ В}$).

Характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. Обычно аноды подразделяются на нерастворимые и растворимые. Первые изготавливаются из угля, графита, платины, иридия; вторые — из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и других металлов.

На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (например, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды с выделением кислорода.

Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению, т. е. посылает электроны во внешнюю цепь. При отдаче электронов смещается равновесие между электродом и раствором:



и анод растворяется.

Примеры электролиза водных растворов электролитов приведены в § 7.9.

§ 7.8. Применение электролиза

Электролиз находит весьма широкое применение. Для защиты металлических изделий от коррозии на их поверхность наносится тончайший слой другого металла — хрома, серебра, золота, меди, никеля и т. д. Иногда применяют многослойное покрытие. Например, внешние детали автомобиля сначала покрывают тонким слоем меди, на медь наносят тончайший слой никеля, а на него — слой хрома.

Нанесенные на металлы электролизом покрытия получают ровными по толщине, прочными, служат долго и, кроме того, таким способом можно покрывать изделия любой формы. Эту отрасль прикладной электрохимии называют *гальваностегией*. Защищая от коррозии, гальванические покрытия придают к тому же предметам красивый декоративный вид.

Другая отрасль электрохимии, близкая по принципу к гальваностегии, названа *гальванопластикой*. Это получение точных металлических копий с различных предметов. Предмет, с которого хотят изготовить копию, покрывают воском, дают воску застыть и получают восковую матрицу, на которой все углубления копируемого предмета будут выпуклостями. Внутреннюю поверхность матрицы покрывают тонким слоем графита, проводящим электрический ток. Этот графитовый катод опускают в ванну с раствором сульфата меди; анодом служит медь. При электролизе медный анод растворяется, а на катоде осаждается медь. Таким образом получается точная медная копия предмета. С помощью гальванопластики изготавливают клише для печати, грампластинки, металлизуют различные предметы. Гальванопластика открыта русским ученым Б. С. Якоби (1838).

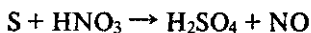
Электролиз используется для получения многих металлов — щелочных, щелочно-земельных, алюминия, лантаноидов и др., а также для очистки некоторых металлов от примесей.

В дальнейшем при изучении химии вы встретитесь с другими важными областями применения электролиза в технике, искусстве и быту.

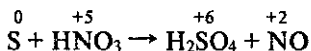
§ 7.9. Решение типовых задач

Окислительно-восстановительные реакции

Задача 1. *Подберите коэффициенты в схеме окислительно-восстановительной реакции*

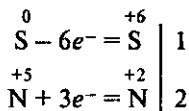


Решение. Коэффициенты находим методом электронного баланса. Покажем степень окисления элементов, которые ее меняют:

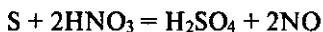


Здесь S — восстановитель, HNO₃ — окислитель.

Составляем электронные уравнения и находим коэффициенты при окислителе, восстановителе и продуктах их восстановления и окисления:



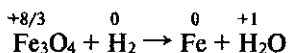
Подставляем полученные коэффициенты в схему реакции:



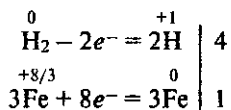
Проверяем правильность написания уравнения реакции. Число атомов каждого элемента в левой части уравнения равно числу тех же атомов в правой части уравнения. Следовательно, уравнение составлено правильно.

Задача 2. Составьте уравнение реакции восстановления Fe₃O₄ водородом.

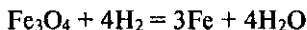
Решение. Запишем схему процесса с указанием изменения степеней окисления элементов:



Составляем электронные уравнения:



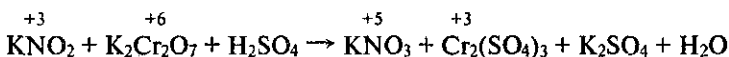
Найденные коэффициенты проставляем в схему процесса, заменяя стрелку на знак равенства:



Задача 3. Подберите коэффициенты в схеме окислительно-восстановительной реакции:

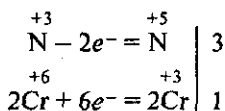


Решение 1. Находим коэффициенты методом электронного баланса. Записываем схему реакции с указанием степени окисления элементов, которые ее меняют:

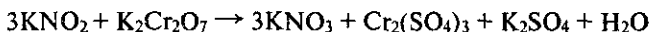


Здесь KNO_2 является восстановителем, а дихромат калия — окислителем.

Составляем электронные уравнения, учитывая, что 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1 моль $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ содержат по 2 моль атомного хрома:



Найденные коэффициенты при восстановителе KNO_2 и продукте его окисления KNO_3 и окислителе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и продукте его восстановления $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ подставляем в схему реакции:



Остальные коэффициенты находим подбором в последовательности: соль (K_2SO_4), кислота (H_2SO_4), вода. Окончательное уравнение реакции имеет вид



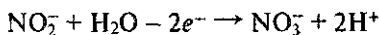
Для проверки правильности подбора коэффициентов подсчитаем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. В левой части: $3 \cdot 2 + 7 + 4 \cdot 4 = 29$. В правой части: $3 \cdot 3 + 3 \cdot 4 + 4 + 4 = 29$.

Решение 2. Найдем коэффициенты методом полуреакций (фактально).

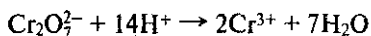
В первой полуреакции восстановитель — нитрат-ион NO_2^- — переходит в нитрат-ион NO_3^- , принимая один атом кислорода от молекулы воды:



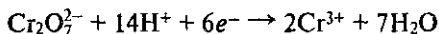
Уравняв число зарядов, получаем:



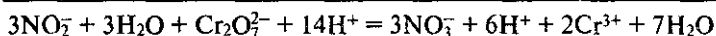
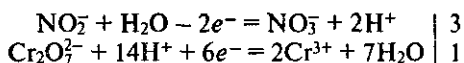
Во второй полуреакции окислитель — ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — переходит в ион Cr^{3+} , т. е. 7 атомов кислорода в кислой среде связываются с 14 ионами водорода с образованием воды:



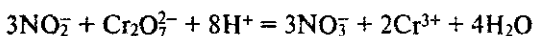
Уравняв число зарядов, получаем



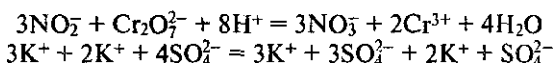
Составляем суммарное ионное уравнение реакции:



Сократив одинаковое число ионов водорода и молекул воды в левой и правой частях уравнения, получаем



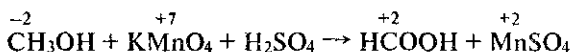
Прибавляя одинаковое число ионов к левой и правой частям, получаем уравнение реакции в молекулярной форме:



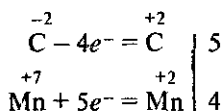
Задача 4. Подберите коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции с участием органических соединений



Решение. Составляем схему реакции с указанием степеней окисления атомов в молекулах восстановителя, окислителя и продуктов их восстановления и окисления:



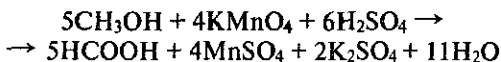
Отсюда видно, что CH_3OH — восстановитель, а KMnO_4 — окислитель. Составляем электронные уравнения:



и подставляем коэффициенты в схему реакции:



Остальные коэффициенты находим подбором в обычной последовательности: K_2SO_4 , H_2SO_4 , H_2O . Окончательно уравнение реакции имеет вид



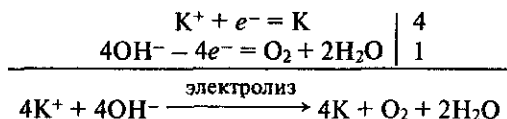
Электролиз расплавов и растворов

Задача 1. Составьте схему электролиза расплавов: а) гидроксида калия; б) сульфата натрия.

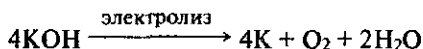
Решение. а) В расплаве гидроксид калия диссоциирует на ионы:



При протекании через расплав электрического тока к отрицательному электроду (катоде) будут перемещаться катионы K^+ и принимать электроны (восстанавливаться). К положительному электроду (аноду) будут подходить анионы OH^- и отдавать электроны (окисляться). Таким образом, схема процесса выглядит следующим образом:



или



б) Сульфат натрия в расплаве диссоциирует на ионы:

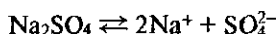
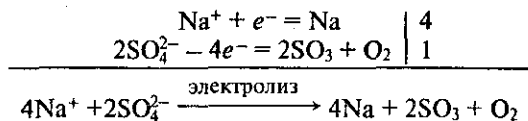
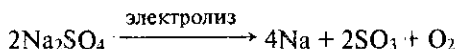


Схема процесса электролиза:



или



Задача 2. Составьте схемы электролиза водных растворов: а) сульфата меди; б) хлорида магния; в) сульфата калия.

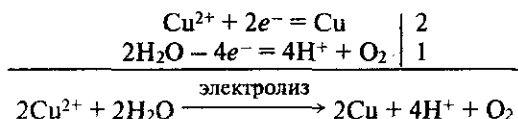
Во всех случаях электролиз проводится с использованием угольных электродов.

Решение. а) В растворе сульфат меди диссоциирует на ионы:

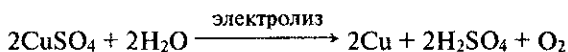


Ионы меди могут восстанавливаться на катоде в водном растворе. Сульфат-ионы в водном растворе не окисляются, поэтому на аноде будет протекать окисление воды (см. § 7.7).

Схема электролиза:



или

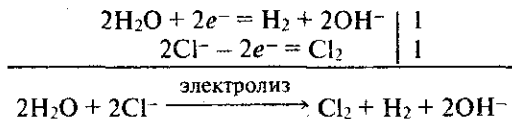


б) Диссоциация хлорида магния в водном растворе:

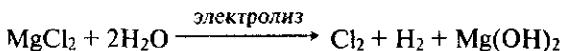


Ионы магния не могут восстанавливаться в водном растворе (идет восстановление воды), хлорид-ионы — окисляются (см. § 7.7).

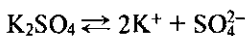
Схема электролиза:



или

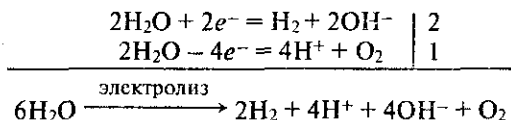


в) Диссоциация сульфата калия в водном растворе:

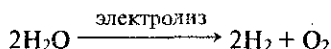


Ионы калия и сульфат-ионы не могут разряжаться на электродах в водном растворе (см. § 7.7), следовательно, на катоде будет протекать восстановление, а на аноде — окисление воды.

Схема электролиза:

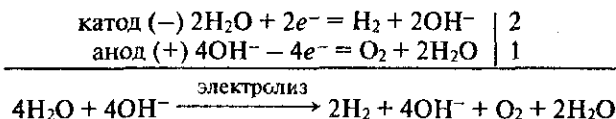


или, учитывая, что $4H^+ + 4OH^- = 4H_2O$ (осуществляется при перемешивании),

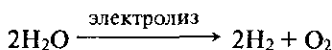


Задача 3. При электролизе водного раствора гидроксида калия с инертными электродами на катоде выделился водород объемом 11,2 л (нормальные условия). Рассчитайте объем кислорода, который выделился при этом на аноде.

Решение 1. Записываем уравнение электролиза, учитывая, что на катоде восстанавливается вода (катионы калия не восстанавливаются в водных растворах), а на аноде окисляются гидроксид-ионы:



или



Определяем количество вещества выделившегося водорода:

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m}; \quad n(H_2) = \frac{11,2}{22,4} \text{ моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует:

$$\frac{n(O_2)}{n(H_2)} = \frac{1}{2}; \quad n(O_2) = \frac{1}{2} n(H_2); \quad n(O_2) = \frac{1}{2} \cdot 0,5 \text{ моль} = 0,25 \text{ моль.}$$

Вычисляем объем выделившегося кислорода:

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot V_m; \quad V(\text{O}_2) = 0,25 \cdot 22,4 \text{ л} = 5,6 \text{ л.}$$

Решение 2. Используем следствие из закона Авогадро, согласно которому одинаковые количества веществ различных газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем. Поэтому из уравнения электролиза (см. решение 1) следует:

$$\frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{O}_2)} = \frac{2}{1}; \quad V(\text{O}_2) = \frac{1}{2}V(\text{H}_2); \quad V(\text{O}_2) = \frac{1}{2} 11,2 \text{ л} = 5,6 \text{ л.}$$

Часть II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 8. ВОДОРОД. ГАЛОГЕНЫ

§ 8.1. Общие свойства неметаллов

Для неметаллов скорее характерно различие, чем общность свойств. Поэтому в учебниках обычно отсутствует общий обзор неметаллов. Однако это не означает, что такая общая оценка свойств не может быть проведена.

Чтобы выявить свойства, характерные для всех неметаллов, надо прежде всего обратить внимание на их расположение в пе-

				H	He
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
		As	Se	Br	Kr
			Te	I	Xe
				At	Rn

риодической системе элементов Д. И. Менделеева и определить число электронов на внешнем энергетическом уровне атомов. Неметаллы в основном располагаются в конце малых и больших периодов, а число внешних электронов у их атомов, как и у всех атомов элементов главных подгрупп, равно номеру группы. Как известно, способность присоеди-

нить электроны в периоде возрастает по мере приближения к благородному газу, а в группе — по мере уменьшения радиуса атома или, иными словами, снизу вверх.

Для завершения внешних электронных уровней атомы неметаллов присоединяют электроны и являются окислителями. Активнее всех присоединяет электрон атом фтора. У остальных элементов неметаллов, изучаемых в средней школе, эта способность уменьшается в таком порядке: O, Cl, N, S, C, P, H, Si. У атомов этих элементов уменьшение способности присоединять электроны находится в соответствии с уменьшением значений их относительной электроотрицательности (см. табл. 2.2). Следует отметить, что вторым после фтора в этом ряду стоит атом кислорода, а не хлора.

Взаимодействуя с металлами, типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью, например, хлорид натрия NaCl,

оксид кальция CaO , сульфид калия K_2S . В определенных условиях неметаллы реагируют между собой, образуя соединения с ковалентной связью — как полярные, так и неполярные. Первые

рами первых служат вода H_2O , хлороводород HCl , аммиак NH_3 , примерами вторых — оксид углерода (IV) CO_2 , метан CH_4 , бензол C_6H_6 .

С водородом неметаллы образуют летучие соединения, как, например, фтороводород HF , сероводород H_2S , аммиак NH_3 , метан CH_4 . При растворении в воде водородные соединения галогенов, серы, селена и теллура образуют кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения: HF , HCl , HBr , HI , H_2S , H_2Se , H_2Te .

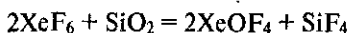
При растворении в воде аммиака образуется аммиачная вода, обычно обозначаемая формулой NH_4OH и называемая гидроксидом аммония. Ее также обозначают формулой $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и называют гидратом аммиака (см. § 10.3).

С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды. В одних оксидах они проявляют максимальную степень окисления, равную номеру группы (например, SO_3 , N_2O_5), в других — более низкую (например, SO_2 , N_2O_3). Кислотным оксидам соответствуют кислоты, причем из двух кислородных кислот одного неметалла сильнее та, в которой он проявляет более высокую степень окисления. Например, азотная кислота HNO_3 сильнее азотистой HNO_2 , а серная кислота H_2SO_4 сильнее сернистой H_2SO_3 . Напомним, что сила кислоты определяется ее способностью образовывать ионы водорода H^+ (точнее, H_3O^+).

В нормальных условиях неметаллы водород, фтор, хлор, кислород, азот и благородные газы — это газы, бром — жидкость, а остальные — твердые вещества.

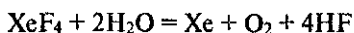
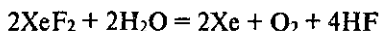
Особо следует сказать о химии благородных газов. Их атомы содержат на внешнем уровне по 8 электронов (у гелия 2). Ранее считалось, что такие атомы не способны ни отдавать электроны, ни принимать их, ни образовывать общие электронные пары. Однако в 1962 г. было получено первое химическое соединение благородного газа — тетрафторид ксенона XeF_4 , после чего химия благородных газов начала развиваться быст-

отношении наиболее активен гексафторид ксенона XeF_6 . Он легко взаимодействует с кремнеземом:

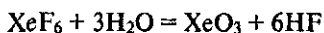


Образующийся при этом окситетрафторид ксенона XeOF_4 при нормальной температуре — летучая бесцветная жидкость.

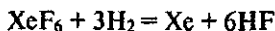
Все фториды ксенона взаимодействуют с водой. При этом в реакции с дифторидом и тетрафторидом образуется ксенон, кислород и фтороводород:



Однако при взаимодействии с водой гексафторида получается новое соединение — оксид ксенона (VI):

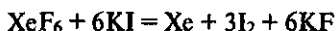


Оксид ксенона (VI) XeO_3 — это бесцветное кристаллическое вещество, которое в твердом состоянии весьма взрывоопасно (по силе взрыва оно не уступает тринитротолуолу). В растворе же оксид ксенона (VI) устойчив и безопасен. Фториды ксенона — сильные окислители. При взаимодействии с водородом они восстанавливаются до ксенона. Поэтому, например, реакция



служит для получения чистого ксенона.

Фториды ксенона проявляют окислительные свойства и по отношению к другим веществам, например



Вслед за фторидами ксенона удалось получить и фторид радона. Однако вследствие сильной радиоактивности радона это соединение мало изучено. Получены и фториды криптона KrF_2 и KrF_4 , которые также оказались значительно менее устойчивыми, чем соответствующие соединения ксенона. Соединения же неона, аргона и гелия не получены.

Из кислородных соединений, помимо оксида ксенона (VI) XeO_3 , получены оксид ксенона (VIII) XeO_4 , а также соответствующие им кислоты — H_6XeO_6 и H_4XeO_6 . Хотя сами эти кислоты неустойчивы, их соли — ксенаты (например, Na_4XeO_6 , Ba_3XeO_6) и перксенаты (например, Na_6XeO_6 , Ba_2XeO_6) — при комнатной температуре представляют собой достаточно устойчивые кристаллические вещества. Получены также соли криптоновой кислоты —

криптит бария BaK_2O_4 и др. Таким образом, благородные газы способны вступать в реакции и образовывать соединения с обычными ковалентными связями.

Вместе с тем уже известны и химические соединения благородных газов с ионной связью. Их удалось получить, используя для отрыва электронов от их атомов гексафторид платины PtF_6 — газ темно-красного цвета, являющийся даже более сильным окислителем, чем фтор. Уравнение реакции взаимодействия ксенона с гексафторидом платины можно представить так:



Образовавшийся гексафторплатинат ксенона — твердое оранжевое вещество, имеющее ионную кристаллическую решетку.

Химия инертных элементов — это достижение науки последних десятилетий.

Ниже рассматриваются общие характеристики свойств элементов по тем главным подгруппам, в которые входят неметаллы. Это — подгруппы галогенов, кислорода, азота, углерода. Отдельно рассматривается только водород.

§ 8.2. Водород

Место водорода в периодической системе. Водород занимает первое место в периодической системе ($Z = 1$). Он имеет простейшее строение атома: ядро атома окружено электронным облаком. Электронная конфигурация $1s^1$.

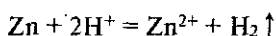
В одних условиях водород проявляет металлические свойства (отдает электрон), в других — неметаллические (принимает электрон). Однако по свойствам он более сходен с галогенами, чем со щелочными металлами. Поэтому водород помещают в VII группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева, а в I группе символ водорода заключают в скобки (см. § 2.9).

Нахождение в природе. Водород широко распространен в природе — содержится в воде, во всех органических соединениях, в свободном виде — в некоторых природных газах. Содержание его в земной коре достигает 0,15% ее массы (с учетом гидросферы — 1%). Водород составляет половину массы Солнца.

В природе водород встречается в виде двух изотопов — протия (99,98%) и дейтерия (0,02%). Поэтому в обычной воде содержатся небольшие количества тяжелой воды.

Получение. В лабораторных условиях водород получают следующими способами.

1. Взаимодействием металла (цинка) с растворами соляной или серной кислот (реакция проводится в аппарате Киппа):



2. Электролизом воды. Для увеличения электрической проводимости воды к ней добавляют электролит, например NaOH, H₂SO₄ или Na₂SO₄. На катоде образуется 2 объема водорода, на аноде — 1 объем кислорода. Схема электролиза рассмотрена ранее (см. § 7.7).

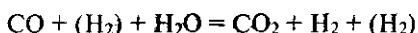
В промышленности водород получают также несколькими способами.

1. Электролизом водных растворов KCl или NaCl, как побочный продукт (см. § 13.3).

2. Конверсионным способом (конверсия — превращение). Сначала получают водяной газ, пропуская пары воды через раскаленный кокс при 1000 °C:

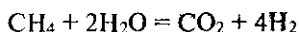


Затем оксид углерода (II) окисляют в оксид углерода (IV), пропуская смесь водяного газа с избытком паров воды над нагретым до 400—450 °C катализатором Fe₂O₃:



Образующийся оксид углерода (IV) поглощается водой. Этим способом получают свыше 50% промышленного водорода.

3. Конверсией метана с водяным паром:



Реакция протекает в присутствии никелевого катализатора при 1300 °C. Этот метод позволяет использовать природные газы и получать самый дешевый водород.

4. Нагреванием метана до 350 °C в присутствии железного или никелевого катализатора:



5. Глубоким охлаждением (до -196 °C) коксового газа. При таком охлаждении все газообразные вещества, кроме водорода, конденсируются.

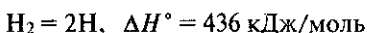
Физические свойства. Водород — это самый легкий газ (он в 14,4 раза легче воздуха), не имеет цвета, вкуса и запаха. Мало растворим в воде (в 1 л воды при 20 °C растворяется 18 мл водорода). При температуре -252,8° C и атмосферном давлении переходит в жидкое состояние. Жидкий водород бесцветен.

Кроме водорода с массовым числом 1 существуют изотопы с массовыми числами 2 и 3 — дейтерий D и тритий T.

Химические свойства. В соединениях водород всегда одновалентен. Для него характерна степень окисления +1, но в гидридах металлов (см. ниже) она равна -1. Молекула водорода состоит из двух атомов. Возникновение связи между ними объясняется образованием обобщенной пары электронов (или общего электронного облака):



Благодаря этому обобщению электронов молекула H_2 более энергетически устойчива, чем ее отдельные атомы. Чтобы разорвать в 1 моль водорода молекулы на атомы, необходимо затратить энергию 436 кДж:

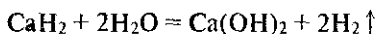


Этим объясняется сравнительно небольшая активность молекулярного водорода при обычной температуре.

Со многими неметаллами водород образует газообразные соединения типа RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH . Водород горит в кислороде с выделением большого количества теплоты. Температура водородно-кислородного пламени достигает 3000 °С. Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода называется *гремучим газом*. При поджигании такая смесь дает сильный взрыв. Как при горении водорода в кислороде, так и при взрыве гремучей смеси образуется вода:

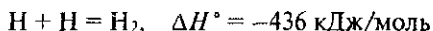


При работе с водородом необходимо соблюдать большую осторожность: предварительно проверять герметичность аппаратуры, а также чистоту водорода перед его поджиганием. При высокой температуре водород соединяется с щелочными и щелочно-земельными металлами, образуя белые кристаллические вещества — *гидриды металлов* (LiH , NaH , KH , CaH_2 и др.). В этих соединениях металл имеет положительную степень окисления, водород — отрицательную. Гидриды металлов легко разлагаются водой с образованием соответствующей щелочи и водорода:

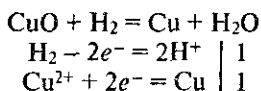


Повышенной реакционной способностью обладает атомный водород: при комнатной температуре он восстанавливает оксиды металлов, взаимодействует с кислородом, серой и фосфором. Го-

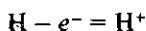
релка, работающая на атомном водороде, создает температуру выше 4000 °С. Высокая температура обусловлена протеканием экзотермической реакции:



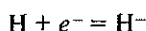
При нагревании водород восстанавливает многие металлы из их оксидов. Например:



В этой реакции водород отдает один электрон (молекула водорода — два электрона), он — восстановитель:



Однако атом водорода может принимать один электрон (молекула — два электрона):



Это происходит, например, при образовании гидридов металлов. В этом случае водород — окислитель.

Применение. Применение водорода основано на его физических и химических свойствах. Как легкий газ он используется для наполнения аэростатов и дирижаблей (в смеси с гелием).

Применяют водород для создания высоких температур: кислородно-водородным пламенем режут и сваривают металлы. Он используется для получения металлов (молибдена, вольфрама и др.) из их оксидов, в химической промышленности — для получения аммиака из азота воздуха и искусственного жидкого топлива из угля; в пищевой промышленности — для гидрогенизации жиров (см. § 17.14). Изотопы водорода — дейтерий и тритий — нашли важное применение в атомной энергетике (термоядерное горючее).

§ 8.3. Вода

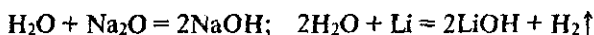
Вода — оксид водорода — одно из наиболее распространенных и важных веществ. Поверхность Земли, занятая водой, в 2,5 раза больше поверхности суши. Чистой воды в природе нет, — она всегда содержит примеси. Получают чистую воду методом перегонки. Перегнанная вода называется *дистиллированной*. Состав воды (по массе): 11,19% водорода и 88,81% кислорода.

Физические свойства. Чистая вода прозрачна, не имеет запаха и вкуса. Наибольшую плотность она имеет при 0 °С (1 г/см³). Плотность льда меньше плотности жидкой воды, поэтому лед всплывает на поверхность. Вода замерзает при 0 °С и кипит при 100 °С при давлении 101 325 Па. Она плохо проводит теплоту и очень плохо проводит электричество. Вода — хороший растворитель.

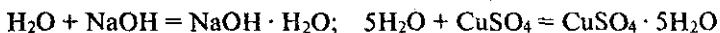
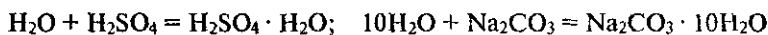
Молекула воды имеет угловую форму (см. рис. 3.3): атомы водорода по отношению к кислороду образуют угол, равный 104,5°. Поэтому молекула воды — диполь: та часть молекулы, где находится водород, заряжена положительно, а часть, где находится кислород, — отрицательно. Благодаря полярности молекулы воды электролиты в ней диссоциируют на ионы.

В жидкой воде наряду с обычными молекулами H₂O содержатся ассоциированные молекулы, т. е. соединенные в более сложные агрегаты (H₂O)_x, благодаря образованию водородных связей (см. § 3.6). Наличием водородных связей между молекулами воды объясняются аномалии ее физических свойств: максимальная плотность при 4 °С, высокая температура кипения (в ряду H₂O—H₂S—H₂Se—H₂Te), аномально высокая теплоемкость [4,18 кДж/(г · К)]. С повышением температуры водородные связи разрываются, и полный разрыв их наступает при переходе воды в пар.

Химические свойства. Вода — весьма реакционноспособное вещество. При обычных условиях она взаимодействует со многими основными и кислотными оксидами, а также со щелочными и щелочно-земельными металлами. Например:



Вода образует многочисленные соединения — гидраты (кристаллогидраты). Например:



Очевидно, соединения, связывающие воду, могут служить в качестве осушителей. Из других осушающих веществ можно указать P₂O₅, CaO, BaO, металлический Na (они тоже химически взаимодействуют с водой), а также силикагель.

К важным химическим свойствам воды относится ее способность вступать в реакции гидролитического разложения (см. гидролиз солей, § 6.5).

§ 8.4. Тяжелая вода

Вода, содержащая тяжелый водород, называется *тяжелой водой* (обозначается формулой D_2O). Как это видно из сопоставления физических свойств, она отличается от обычной воды:

	D_2O	H_2O
Молекулярная масса	20	18
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,1050	0,9982
Температура кристаллизации, °С	3,8	0
Температура кипения, °С	101,4	100

Химические реакции с тяжелой водой протекают значительно медленнее, чем с обычной водой. Поэтому она при длительном электролизе обычной воды накапливается в электролизере.

Тяжелая вода применяется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

§ 8.5. Общая характеристика подгруппы галогенов

При рассмотрении химии элементов по подгруппам исключительно важно уметь использовать прогнозирующую роль периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Тогда многие свойства элементов и их соединений можно описать, не пользуясь учебником. Так, по положению элемента в периодической системе можно описать строение атома — заряд и состав его ядра и электронную конфигурацию, по последней — определить степени окисления элемента в соединениях, возможность образования молекулы в обычных условиях, тип кристаллической решетки простого вещества в твердом состоянии. Наконец, можно определить формулы высших оксидов и гидроксидов элементов, изменение их кислотно-основных свойств по горизонтали и вертикали периодической системы, а также формулы различных бинарных соединений с оценкой характера химических связей. Это значительно облегчает изучение свойств элементов, простых веществ и их соединений. Начинать следует с рассмотрения общей характеристики каждой подгруппы.

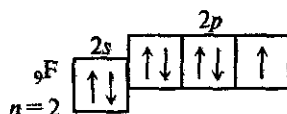
В подгруппу галогенов входят фтор, хлор, бром, иод и астат (астат — радиоактивный элемент, изучен мало). Это *p*-элементы VII группы периодической системы Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом уровне их атомы имеют по 7 электронов ns^2np^5 (табл. 8.1). Этим объясняется общность их свойств. Они легко присоединяют по одному электрону, проявляя степень окис-

ления -1 . Такую степень окисления галогены имеют в соединениях с водородом и металлами.

Таблица 8.1. Свойства элементов подгруппы галогенов

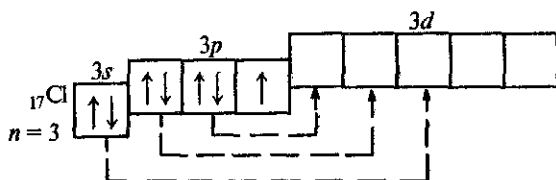
Свойства	F	Cl	Br	I	At
1. Порядковый номер	9	17	35	53	85
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
3. Энергия ионизации атома, эВ	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2
4. Относительная электроотрицательность	4,1	2,83	2,74	2,21	1,90
5. Степень окисления в соединениях	-1	$-1, +1, +3, +5, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$
6. Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	—

Однако атомы галогенов, кроме фтора, могут проявлять и положительные степени окисления: $+1, +3, +5, +7$. Возможные значения степеней окисления объясняются электронным строением атомов, которое у атомов фтора можно представить схемой:



Будучи наиболее электроотрицательным элементом, фтор может только принимать один электрон на $2p$ -подуровень. У него один неспаренный электрон, поэтому фтор бывает только одновалентным, а его степень окисления всегда -1 .

Электронное строение атома хлора выражается схемой:



У атома хлора один неспаренный электрон на $3p$ -подуровне, и в обычном (невозбужденном) состоянии хлор одновалентен. Но поскольку хлор находится в третьем периоде, то у него име-

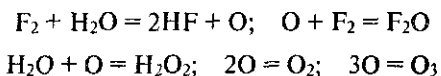
ется еще пять орбиталей $3d$ -подуровня, в которых могут разместиться 10 электронов.

В возбужденном состоянии атома хлора электроны переходят с $3p$ - и $3s$ -подуровней на $3d$ -подуровень (на схеме показано стрелками). Разъединение (распаривание) электронов, находящихся в одной орбитали, увеличивает валентность на две единицы. Очевидно, хлор и его аналоги (кроме фтора) могут проявлять лишь нечетную переменную валентность 1, 3, 5, 7 и соответствующие положительные степени окисления. У фтора нет свободных орбиталей, а значит, при химических реакциях не происходит разъединения спаренных электронов в атоме (см. электронное строение атома фтора). Поэтому при рассмотрении свойств галогенов всегда надо учитывать особенности фтора и его соединений.

Водные растворы водородных соединений галогенов являются кислотами: HF — фтороводородная (плавиковая), HCl — хлороводородная (соляная), HBr — бромоводородная, HI — иодоводородная.

Следует иметь в виду, что помимо общих свойств галогены имеют и различия. Это особенно характерно для фтора и его соединений. Сила кислот в ряду HF — HCl — HBr — HI возрастает, что объясняется уменьшением в том же направлении энергии связи HR (где R — элемент). Плавиковая кислота слабее других из этого ряда, потому что энергия связи H—F наибольшая в этом ряду. В такой же последовательности уменьшается и прочность молекулы HГ (где Г — галоген), что обусловлено ростом межъядерного расстояния (см. п. 6 табл. 8.1). Растворимость малорастворимых солей уменьшается в ряду AgCl — AgBr — AgI; в отличие от них соль AgF хорошо растворима в воде.

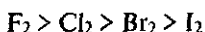
Фтор прочнее всех удерживает электроны (см. пп. 3 и 4 табл. 8.1), у него одна степень окисления -1 (см. п. 5 табл. 8.1). Фтор иначе взаимодействует с водой, чем хлор: разлагает воду с образованием фтороводорода, фторида кислорода (II), пероксида водорода, кислорода и озона:



Уравнение реакции взаимодействия хлора с водой см. в § 8.6.

Пункты 3 и 6 табл. 8.1 характеризуют неметаллические свойства элементов. Поскольку радиус атома возрастает, а энергия ионизации уменьшается, то в ряду F — At уменьшаются неметаллические свойства. Наиболее сильно они выражены у фтора.

Реакционная способность галогенов снижается в ряду F — Cl — Br — I. Поэтому предыдущий элемент вытесняет последующий из кислот типа HГ (Г — галоген) и их солей. В этом случае активность



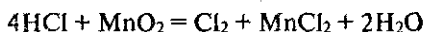
Закономерно изменяются физические свойства галогенов с ростом порядкового номера: фтор — трудно сжижающийся газ, хлор — легко сжижающийся газ, бром — жидкость, иод — твердое вещество.

§ 8.6. Хлор

Нахождение в природе. В природе в свободном состоянии хлор встречается только в вулканических газах. Широко распространены его соединения. Важнейшие из них: хлорид натрия NaCl, хлорид калия KCl, хлорид магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сильвинит, состоящий из NaCl и KCl, карналлит состава $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит состава $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ и др.

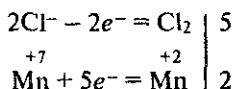
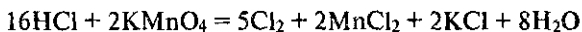
Соединения хлора содержатся в водах океанов, морей и озер. В небольших количествах они имеются в растительных и животных организмах. Хлор составляет 0,05% массы земной коры.

Получение. В лабораторных условиях хлор получают из соляной кислоты при взаимодействии ее с оксидом марганца (IV). Реакция протекает при нагревании:



Это окислительно-восстановительный процесс. HCl, точнее хлорид-ион Cl^- , — восстановитель; MnO_2 — окислитель. Метод составления уравнения реакции рассмотрен в § 7.3.

Вместо окислителя MnO_2 можно применить перманганат калия $KMnO_4$. Тогда реакция протекает при обычной температуре, т. е. без нагревания:



В промышленности хлор получают электролизом концентрированного раствора хлорида натрия. Хлор выделяется на аноде. При этом образуются также водород (выделяется на катоде) и гидроксид натрия (остаётся в растворе).

Сжиженный хлор (сжижается при комнатной температуре при давлении 600 кПа) держат в стальных баллонах и в таком виде перевозят к месту потребления.

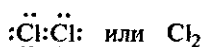
Физические свойства. Хлор — ядовитый газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Тяжелее воздуха в 2,5 раза. При 20 °С в 1 объеме воды растворяется 2,3 объема хлора.

Раствор хлора в воде называется *хлорной водой*. Хлор хорошо растворяется в органических растворителях.

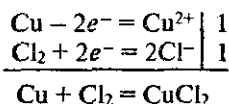
Хлор вызывает раздражение дыхательных путей, а вдыхание больших его количеств приводит к смерти от удушья.

В природном хлоре содержится два изотопа: $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,4%) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,6%).

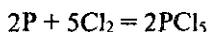
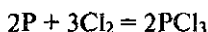
Химические свойства. Молекула хлора состоит из двух атомов, характер связи в ней ковалентный неполярный:



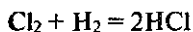
Сильные окислительные свойства хлор проявляет при взаимодействии с металлами. При этом атомы металла отдают электроны, а молекулы хлора их принимают. Например:



Хлор взаимодействует также со многими неметаллами. Например:

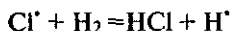
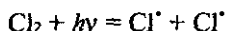


Своеобразно реагирует хлор с водородом. В темноте смесь хлора с водородом не взаимодействует. Однако при сильном освещении реакция протекает очень быстро, со взрывом:



В действительности, как показали исследования, эта реакция протекает значительно сложнее. Молекула Cl_2 поглощает квант света $h\nu$ и распадается на атомы (неорганические радикалы Cl^\cdot) (см. также § 16.3). Это служит началом реакции (первоначальное возбуждение реакции). Затем она продолжается сама собой. Каждый из атомов-радикалов хлора Cl^\cdot реагирует с молекулой водорода. При этом образуются H^\cdot и HCl . В свою очередь атом-ради-

кал водорода H^{\bullet} реагирует с молекулой Cl_2 , образуя HCl и Cl^{\bullet} и т. д. Наглядно это можно изобразить схемой



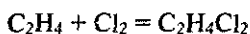
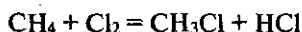
и т. д.

Первоначальное возбуждение вызвало цепь последовательных реакций. Такие реакции называются *цепными*. В итоге цепной реакции хлора с водородом получается хлороводород.

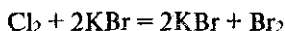
Как установил Н. Н. Семенов, цепные реакции очень распространены и протекают через образование и последующее взаимодействие свободных атомов или групп атомов — радикалов. Они играют большую роль во многих важных химических процессах (процессы горения, взрыва, полимеризации и др.).

Если поджечь струю водорода, выходящую, например, из прибора Киппа, и пропустить ее в банку с хлором, то водород будет гореть в нем голубоватым пламенем с образованием хлороводорода.

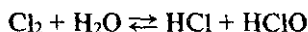
У органических соединений хлор отнимает водород, а углерод остается в свободном виде. Поэтому такие вещества, как скипидар, парафин, горят в хлоре с выделением большого количества копоти и хлороводорода. Хлор замещает водород в предельных углеводородах и присоединяется к непредельным соединениям:



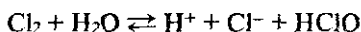
Он вытесняет бром и иод из их соединений с водородом и металлами:



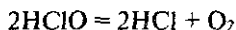
Хлор взаимодействует с водой с образованием двух кислот — соляной (сильная кислота) и хлорноватистой (слабая кислота). Реакция обратимая:



в ионной форме:



Хлорноватистая кислота очень неустойчива. При нагревании или на свету она разлагается на соляную кислоту и кислород:



Хлорноватистая кислота — сильный окислитель. Образованием ее объясняются отбеливающие свойства хлора в присутствии влаги (воды). Сухой хлор не отбеливает.

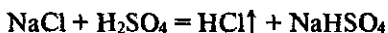
Хлор непосредственно не взаимодействует с кислородом, азотом и углем (их соединения получаются косвенным путем). В отсутствие влаги хлор не реагирует с железом. Это дает возможность хранить его в стальных баллонах и цистернах.

Применение. Хлор применяется для обеззараживания питьевой воды (хлорирование воды), отбелики тканей и бумажной массы. Большие количества его расходуются для получения соляной кислоты, хлорной извести, а также различных химических соединений, содержащих хлор.

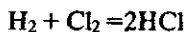
§ 8.7. Хлороводород и соляная кислота

Хлороводород — одно из важнейших соединений хлора. Это бесцветный газ с резким запахом. При вдыхании раздражает дыхательные пути и вызывает удушье. В 1,3 раза тяжелее воздуха. Во влажном воздухе «дымит», т. е. с водяными парами воздуха образует мельчайшие капельки тумана. При 0 °С в одном объеме воды растворяется около 500 объемов хлороводорода. Водный раствор хлороводорода называется соляной или хлороводородной кислотой.

В лабораторных условиях хлороводород получают при взаимодействии хлорида натрия с концентрированной серной кислотой. При этом образуются хлороводород и кислая соль (гидросульфат натрия):

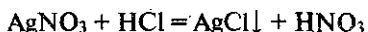
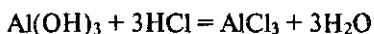
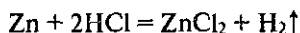


Как указывалось ранее, хлороводород можно получить при горении водорода в хлоре:



На этих реакциях основаны промышленные способы получения соляной кислоты. Способ, основанный на реакции взаимодействия между NaCl и концентрированной H₂SO₄, называется *сульфатным*; способ, основанный на реакции горения водорода в хлоре, называется *синтетическим*. В обоих случаях получающийся хлороводород поглощается водой в специальных поглотительных башнях. Газ и вода движутся противотоком (газ — снизу вверх, вода — сверху вниз) для более полного растворения газа в воде.

Соляная кислота — бесцветная жидкость. Концентрированная содержит до 37% хлороводорода и во влажном воздухе «дымит». Будучи сильной кислотой, она обладает всеми свойствами кислот. Многие металлы, основные оксиды, основания и некоторые соли и газы взаимодействуют с соляной кислотой. Например:



Соляная кислота применяется для получения ее солей (хлорида бария, хлорида цинка и др.), при травлении металлов, а также в пищевой промышленности и медицине. Как реагент используется во всех химических лабораториях.

Хранят и перевозят соляную кислоту в гуммированных цистернах и бочках, т. е. в сосудах, внутренняя поверхность которых покрыта кислотостойкой резиной, а также в стеклянных бутылках и полиэтиленовой посуде.

§ 8.8. Соли соляной кислоты

Ниже описаны важнейшие соли соляной кислоты.

Хлорид натрия (другие названия: каменная соль, поваренная соль, галит) NaCl является приправой к пище, служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др.; используется для консервирования пищевых продуктов.

Хлорид калия KCl — ценное калийное удобрение.

Хлорид цинка ZnCl_2 используется для пропитки древесины в целях предохранения от гниения; применяется также при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет пленку оксида, и припой хорошо пристает к металлу); известны кристаллогидраты $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Хлорид бария BaCl_2 — ядовитое вещество, применяемое для борьбы с вредителями сельского хозяйства (свекловичным долгоносиком, луговым мотыльком и др.).

Хлорид кальция CaCl_2 (безводный) широко применяется для осушки газов (при этом образуется кристаллогидрат соли $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в медицине.

Хлорид алюминия AlCl_3 (безводный) часто используется как катализатор при органических синтезах.

Хлорид ртути (II), или сулема, HgCl_2 — сильный яд; очень разбавленные растворы соли применяются как сильнодействующее дезинфицирующее средство; используется также для протравливания семян, дубления кожи, в органическом синтезе.

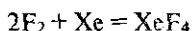
Хлорид серебра AgCl — малорастворимая соль, используется в фотографии.

Качественная реакция на хлорид-ион. Большинство солей соляной кислоты хорошо растворимы в воде. Практически нерастворимы хлориды серебра AgCl , ртути (I) Hg_2Cl_2 и меди (I) CuCl . Малорастворим хлорид свинца (II) PbCl_2 , но он хорошо растворяется в горячей воде. Эти свойства хлоридов используют в качественном анализе.

Нитрат серебра является **реагентом** на соляную кислоту и ее соли или, точнее, **ион серебра** — **реагент на хлорид-ион**. Это означает, что если к соляной кислоте или раствору соли, содержащему хлорид-ион Cl^- , добавить раствор соли, содержащий ион серебра Ag^+ , то выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый в азотной кислоте. По этому признаку можно сделать заключение о присутствии в растворе хлорид-иона.

§ 8.9. Краткие сведения о фторе, бrome и иоде

Фтор — ядовитый светло-зеленый газ. Молекула его двухатомна и образована неполярной ковалентной связью (F_2). Получают фтор электролизом его расплавленных соединений. Это сильнейший окислитель, окисляющий даже некоторые благородные газы (см. § 8.1):



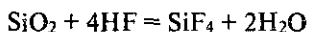
Непосредственно он не взаимодействует только с гелием, неон и аргоном.

Высокую химическую активность фтора следует объяснить тем, что на разрушение молекулы фтора требуется намного меньше энергии, чем ее выделяется при образовании новых связей. Так, вследствие малого радиуса атома фтора (п. 6 табл. 8.1) неподеленные электронные пары в молекуле фтора взаимно отталкиваются и ослабляют связи $\text{F}-\text{F}$ (151 кДж/моль). В то же время энергия связи между атомом фтора и водородом $\text{H}-\text{F}$ большая (565 кДж/моль).

Фтор нашел широкое применение в синтезе полимерных материалов — фторопластов, обладающих высокой химической

стойкостью, а также в качестве окислителя ракетного топлива. Некоторые соединения фтора используются в медицине.

Фтороводород растворяется в воде, образуя плавиковую кислоту HF. Важная особенность этой кислоты — способность к взаимодействию с оксидом кремния (IV):



Поэтому она разъедает стекло и ее хранят в сосудах из парафина, каучука, полиэтилена или свинца. Плавиковая кислота применяется для удаления песка с металлического литья и для травления стекла.

Бром — тяжелая красно-бурая жидкость. Пары брома ядовиты. При попадании брома на кожу образуются сильные ожоги.

Иод — черно-фиолетовое твердое вещество. При нагревании образует фиолетовые пары, которые при охлаждении снова превращаются в кристаллы. Происходит *возгонка иода*, т. е. испарение твердого вещества и образование кристаллов из паров, минуя жидкое состояние. Молекулы брома и иода двухатомны с неполярной ковалентной связью Br₂ и I₂. Растворимость в воде небольшая, при этом образуются соответственно бромная и иодная вода (аналогия с хлорной водой). Хорошо растворяются в органических растворителях — спирте, бензоле, бензине, хлороформе.

Валентные электроны у брома $5s^25p^5$, у иода $6s^26p^5$. Отсюда следует, что по химическим свойствам бром и иод аналогичны хлору, только менее реакционноспособны. Сопоставление их реакционной способности (активности) см. в § 8.5.

Бром и иод — сильные окислители, что используется при различных синтезах и анализах веществ.

Большие количества брома и иода расходуются на изготовление лекарств.

Глава 9. ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

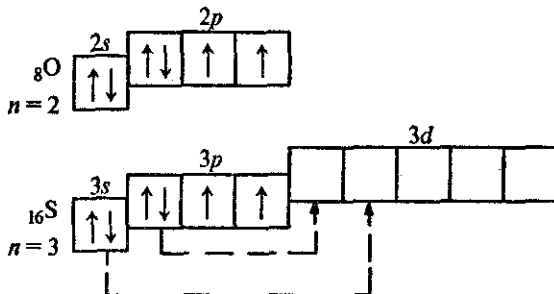
§ 9.1. Общая характеристика подгруппы кислорода

В подгруппу кислорода входят пять элементов: кислород, сера, селен, теллур и полоний (полоний — радиоактивный элемент). Это *p*-элементы VI группы периодической системы Д. И. Менделеева. Они имеют групповое название — *халькогены*, что означает «образующие руды».

Таблица 9.1. Свойства элементов подгруппы кислорода

Свойства	O	S	Se	Te	Po
1. Порядковый номер	8	16	34	52	84
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
3. Энергия ионизации атома, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
4. Относительная электроотрицательность	3,50	2,6	2,48	2,01	1,76
5. Степень окисления в соединениях	-1, -2, +2	-2, +2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +2
6. Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	0,164

У атомов халькогенов одинаковое строение внешнего энергетического уровня — $ns^2 np^4$ (п. 2 табл. 9.1). Этим объясняется сходство их химических свойств. Все халькогены в соединениях с водородом и металлами проявляют степень окисления -2 , а в соединениях с кислородом и другими активными неметаллами — обычно $+4$ и $+6$ (п. 5 табл. 9.1). Для кислорода, как и для фтора, не типична степень окисления, равная номеру группы. Он проявляет степень окисления обычно -2 и в соединении с фтором $+2$. Такие значения степеней окисления следуют из электронного строения халькогенов:



У атома кислорода на $2p$ -подуровне два неспаренных электрона. Его электроны не могут разъединиться, поскольку отсутствует d -подуровень на внешнем (втором) уровне, т. е. отсутствуют свободные орбитали. Поэтому валентность кислорода всегда равна двум, а степень окисления -2 и $+2$ (например, в H_2O и OF_2). Таковы же валентность и степени окисления у атома серы в невозбужденном состоянии. При переходе в возбужденное состояние (что имеет место при подводе энергии, например при нагревании) у атома серы сначала разъединяются $3p$ -, а затем $3s$ -электроны (показано стрелками). Число неспаренных электронов, а следо-

вательно, и валентность в первом случае равны четырем (например, в SO_2), а во втором — шести (например, в SO_3). Очевидно, четные валентности 2, 4, 6 свойственны аналогам серы — селену, теллуру и полонию, а их степени окисления могут быть равны -2 , $+2$, $+4$ и $+6$.

Водородные соединения элементов подгруппы кислорода отвечают формуле H_2R (R — символ элемента): H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Они называются *хальководородами*. При растворении их в воде образуются кислоты (формулы те же). Сила этих кислот возрастает с ростом порядкового номера элемента, что объясняется уменьшением энергии связи в ряду соединений H_2R . Вода, диссоциирующая на ионы H^+ и OH^- , является амфотерным электролитом.

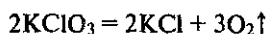
Сера, селен и теллур образуют одинаковые формы соединений с кислородом типа RO_2 и RO_3 . Им соответствуют кислоты типа H_2RO_3 и H_2RO_4 . С ростом порядкового номера элемента сила этих кислот убывает. Все они проявляют окислительные свойства, а кислоты типа H_2RO_3 также и восстановительные.

Закономерно изменяются свойства простых веществ: с увеличением заряда ядра ослабевают неметаллические и возрастают металлические свойства. Так, кислород и теллур — неметаллы, но последний обладает металлическим блеском и проводит электричество.

§ 9.2. Кислород и его свойства

Нахождение в природе. Кислород — самый распространенный на Земле элемент. Он составляет 47,2% от массы земной коры. Его содержание в воздухе составляет 20,95% по объему, или 23,15% по массе. Кислород входит в состав воды, горных пород, многих минералов и солей, содержится в белках, жирах и углеводах, из которых состоят живые организмы.

Получение. В лабораторных условиях кислород получают либо электролизом водного раствора гидроксида натрия (электроды никелевые), либо разложением при нагревании бертолетовой соли (хлората калия) или перманганата калия. Разложение хлората калия значительно ускоряется в присутствии оксида марганца (IV) MnO_2 :



Очень чистый кислород получается при разложении перманганата калия:



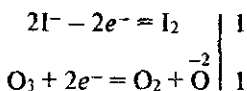
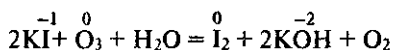
В промышленности кислород получают из жидкого воздуха, а также при получении водорода электролизом воды. Кислород хранят и перевозят в стальных баллонах под давлением до 15 МПа (мегапаскаль).

Физические свойства. Кислород — газ без цвета, вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха. В воде мало растворим (в 1 л воды при 20 °С растворяется 31 мл кислорода). При температуре $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 101,325 кПа кислород переходит в жидкое состояние. Жидкий кислород имеет голубоватый цвет, втягивается в магнитное поле. Природный кислород содержит три изотопа: ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) и ^{18}O (0,20%).

Химические свойства. Для завершения внешнего электронного уровня атому кислорода не хватает двух электронов. Энергично принимая их, кислород проявляет степень окисления -2 . Однако в соединениях с фтором (OF_2 и O_2F_2) общие электронные пары смещены к фтору, как к более электроотрицательному элементу. В этом случае степени окисления кислорода соответственно равны $+2$ и $+1$, а фтора -1 .

Молекула кислорода состоит из двух атомов O_2 . Химическая связь в ней — ковалентная неполярная.

Молекула озона состоит из трех атомов кислорода O_3 . Озон — это аллотропная модификация элемента кислорода. Хотя кислород и озон образованы одним и тем же элементом, свойства их различны. Озон — газ с характерным запахом. Разрушает органические вещества, окисляет многие металлы, в том числе золото и платину. Он более сильный окислитель, чем кислород. Например, из раствора иодида калия он выделяет иод, в то время как с кислородом эта реакция не протекает:



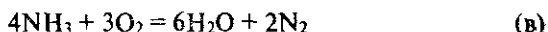
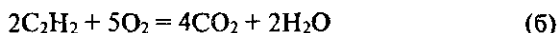
Озон производит белящее и дезинфицирующее действие.

Важнейшее химическое свойство кислорода — способность образовывать оксиды почти со всеми элементами (для первых трех благородных газов оксиды не получены). При этом с большинством веществ кислород реагирует непосредственно, особенно при нагревании. Например:



Кислород не взаимодействует непосредственно с галогенами, золотом и платиной, их оксиды получаются косвенным путем.

Сложные вещества при определенных условиях также взаимодействуют с кислородом. При этом образуются оксиды, а в некоторых случаях — оксиды и простые вещества. Например:



Кислород как окислитель. По величине относительной электроотрицательности кислород является вторым элементом ($x = 3,50$, см. табл. 2.2). Поэтому в химических реакциях как с простыми, так и со сложными веществами он является окислителем, так как принимает электроны. С другой стороны (как следует из реакций а, б, в), кальций, углерод со степенью окисления -1 и азот со степенью окисления -3 отдают электроны, поэтому Ca, C_2H_2 и NH_3 являются восстановителями.

Горение, ржавление, гниение и дыхание протекают при участии кислорода. Это окислительно-восстановительные процессы.

Интенсификация химических и металлургических процессов. Процессы окисления протекают интенсивнее в кислороде, чем на воздухе. Это подтверждают простые опыты: горение угля, серы, стальной проволоки в кислороде.

Для ускорения процессов окисления вместо обыкновенного воздуха применяют кислород или воздух, обогащенный кислородом. Кислород используется для интенсификации окислительных процессов в химической промышленности (производство азотной и серной кислот, искусственного жидкого топлива, смазочных масел и других веществ).

Кислород — эффективное средство интенсификации металлургических процессов. При продувании в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, значительно повышается температура пламени, в результате чего ускоряется процесс плавки и увеличивается производительность печи. Еще больший эффект получается при полной или частичной замене воздуха кислородом в сталеплавильном производстве — мартеновском и бессемеровском процессах: происходит не только интенсификация этих процессов, но и улучшение качества получаемых сталей. Успешно применяется обогащенный кислородом воздух (до 60% O_2) в цветной металлургии (окисление сульфидных руд цинка, меди и других металлов).

Применение. Металлургическая промышленность расходует довольно много кислорода. Кислород применяется для полу-

чения высоких температур. Температура кислородно-ацетиленового пламени достигает 3500°C , кислородно-водородного — 3000°C .

В медицине кислород применяется для облегчения дыхания больных (кислородные подушки и палатки). Он используется в кислородных приборах при выполнении работ в трудной для дыхания атмосфере (подземные и подводные работы, высотные и космические полеты и др.).

§ 9.3. Сера и ее свойства

Нахождение в природе. Сера широко распространена в природе. Она составляет 0,05% массы земной коры. В свободном состоянии (самородная сера) в больших количествах встречается в Италии (остров Сицилия) и США. Месторождения самородной серы имеются в Поволжье, в государствах Средней Азии, в Крыму и других районах.

Сера часто встречается в виде соединений с другими элементами. Важнейшими ее природными соединениями являются сульфиды металлов: FeS_2 — железный колчедан, или пирит; ZnS — цинковая обманка; PbS — свинцовый блеск; HgS — киноварь и др., а также соли серной кислоты (кристаллогидраты): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль и др.

Сера содержится в организмах животных и растений, так как входит в состав белковых молекул. Органические соединения серы содержатся в нефти.

Физические свойства. Сера — твердое хрупкое вещество желтого цвета. В воде практически нерастворима, но хорошо растворяется в сероуглероде, анилине и некоторых других растворителях. Плохо проводит теплоту и электричество. Сера образует несколько аллотропных модификаций.

При $444,6^{\circ}\text{C}$ сера кипит, образуя пары темно-бурого цвета. Если их быстро охладить, то получается тонкий порошок, состоящий из мельчайших кристаллов серы, называемый *серным цветом*.

Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов: ${}_{16}^{32}\text{S}$, ${}_{16}^{33}\text{S}$, ${}_{16}^{34}\text{S}$, ${}_{16}^{36}\text{S}$.

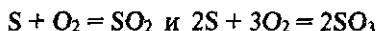
Химические свойства. Атом серы, имея незавершенный внешний энергетический уровень, может присоединять два электрона и проявлять степень окисления -2 . Такую степень окисления сера проявляет в соединениях с металлами и водородом (например, Na_2S и H_2S). При отдаче или оттягивании электронов к

атому более электроотрицательного элемента степень окисления серы может быть +2, +4 и +6.

При обычных условиях молекула твердой серы состоит из 8 атомов (S_8), замыкающихся в кольцо (при этом атомы серы в кольце не лежат в одной плоскости). При нагревании кольцо S_8 разрывается. При высоких температурах существуют обрывки цепей: S_2 ($>900^\circ C$), $S_2 \rightleftharpoons 2S$ (свыше $1500^\circ C$). В парах серы существует равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_4 и S_2 .

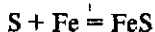
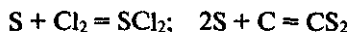
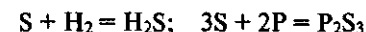
Строением молекулы серы объясняется многообразие ее физических состояний. Так, образование пластической серы объясняется тем, что часть колец-молекул разрывается и возникшие цепочки соединяются друг с другом в длинные цепи. В результате получается высокомолекулярное соединение — полимер с каучукоподобной эластичностью (сравните с полимеризацией каучука — § 16.9).

Сера легко образует соединения со многими элементами. При сгорании ее на воздухе или в кислороде образуется оксид серы (IV) SO_2 и частично оксид серы (VI) SO_3 :



Это наиболее важные оксиды серы.

При нагревании сера непосредственно соединяется с водородом, галогенами (кроме иода), фосфором, углем, а также со всеми металлами, кроме золота, платины и иридия. Например:



Как следует из примеров, в реакциях с металлами и некоторыми неметаллами сера является окислителем, в реакциях же с более активными неметаллами, как, например, с кислородом, хлором, — восстановителем.

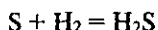
Применение. Сера широко применяется в промышленности и сельском хозяйстве. Около половины ее добычи расходуется для получения серной кислоты. Используют серу для вулканизации каучука: каучук приобретает повышенную прочность и упругость. В виде серного цвета (тонкого порошка) сера применяется для борьбы с болезнями винограда и хлопчатника. Она употребляется для получения пороха, спичек, светящихся составов. В медицине готовят серные мази для лечения кожных заболеваний.

§ 9.4. Сероводород и сульфиды

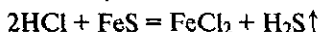
Сероводород H_2S — бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Он хорошо растворим в воде (при 20°C в 1 объеме воды растворяется 2,5 объема сероводорода).

Нахождение в природе. Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах некоторых минеральных источников, например Пятигорска, Мацесты. Он образуется при гниении серосодержащих органических веществ различных растительных и животных остатков. Этим объясняется характерный неприятный запах сточных вод, выгребных ям и свалок мусора.

Получение. Сероводород может быть получен непосредственным соединением серы с водородом при нагревании:



Но обычно его получают действием разбавленной соляной или серной кислоты на сульфид железа (II):

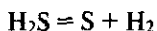


Эту реакцию часто проводят в аппарате Киппа.

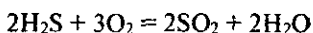
Физические свойства. Сероводород — очень ядовитый газ, поражающий нервную систему. Поэтому работать с ним надо в вытяжных шкафах или с герметически закрывающимися приборами. Допустимое содержание H_2S в производственных помещениях составляет 0,01 мг в 1 л воздуха.

Раствор сероводорода в воде называется *сероводородной водой* или *сероводородной кислотой* (она обнаруживает свойства слабой кислоты).

Химические свойства. H_2S — менее прочное соединение, чем вода. Это обусловлено большим размером атома серы по сравнению с атомом кислорода (см. п. 6 табл. 9.1). Поэтому связь $\text{H}-\text{O}$ короче и прочнее связи $\text{H}-\text{S}$. При сильном нагревании сероводород почти полностью разлагается на серу и водород:



Газообразный H_2S горит на воздухе голубым пламенем с образованием оксида серы (IV) и воды:

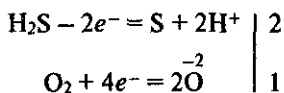


При недостатке кислорода образуются сера и вода:

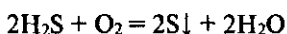


Этой реакцией пользуются для получения серы из сероводорода в промышленном масштабе.

Сероводород — довольно сильный восстановитель. Это его важное химическое свойство можно объяснить так. В растворе H_2S сравнительно легко отдает электроны молекулам кислорода воздуха:

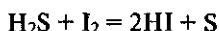


В этом случае H_2S окисляется кислородом воздуха до серы, которая делает сероводородную воду мутной. Суммарное уравнение реакции:



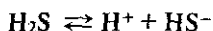
Этим объясняется и тот факт, что сероводород не накапливается в очень больших количествах в природе при гниении органических веществ — кислород воздуха окисляет его в свободную серу.

Энергично реагирует сероводород с растворами галогенов. Например:



Происходит выделение серы и обесцвечивание раствора иода.

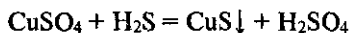
Слабая сероводородная кислота диссоциирует на ионы H^+ и HS^- :



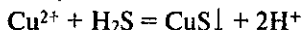
В ее растворе сульфид-ионы S^{2-} содержатся в очень малых количествах.

Сульфиды. Сероводородная кислота как двухосновная образует два ряда солей — средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды). Например, Na_2S — сульфид натрия, NaHS — гидросульфид натрия.

Гидросульфиды почти все хорошо растворимы в воде. Сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов также растворимы в воде, а остальных металлов практически нерастворимы или мало растворимы; некоторые из них не растворяются и в разбавленных кислотах. Поэтому такие сульфиды можно легко получить, пропуская сероводород через соли соответствующего металла, например:



или



Некоторые сульфиды имеют характерную окраску: CuS и PbS — черную, CdS — желтую, ZnS — белую, MnS — розовую, SnS — коричневую, Sb_2S_3 — оранжевую и т. д. На различной растворимости сульфидов и различной окраске многих из них основан качественный анализ катионов.

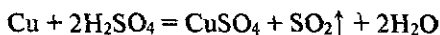
§ 9.5. Оксид серы (IV). Сернистая кислота

Оксид серы (IV). Оксид серы (IV), или сернистый газ, при обычных условиях — бесцветный газ с резким, удушливым запахом. При охлаждении до -10°C сжижается в бесцветную жидкость. В жидком виде его хранят в стальных баллонах.

В лаборатории оксид серы (IV) получают взаимодействием гидросульфита натрия с серной кислотой:

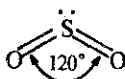


а также нагреванием меди с концентрированной серной кислотой:



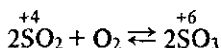
Оксид серы (IV) образуется также при сжигании серы.

В промышленных условиях SO_2 получают при обжиге пирита FeS_2 или сернистых руд цветных металлов (цинковой обманки ZnS , свинцового блеска PbS и др.). Образующийся в этих условиях оксид серы (IV) SO_2 употребляется главным образом для получения оксида серы (VI) SO_3 и серной кислоты (см. § 9.6). Структурная формула молекулы SO_2 :



Как видим, в образовании связей в молекуле SO_2 принимают участие четыре электрона серы и четыре электрона от двух атомов кислорода. Взаимное отталкивание связывающих электронных пар и неподеленной электронной пары атома серы придает молекуле угловую форму.

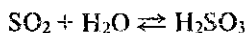
В присутствии катализатора при нагревании SO_2 присоединяет кислород воздуха и образуется SO_3 :



В этой реакции сера изменяет степень окисления от +4 до +6, значит, для SO_2 характерны восстановительные свойства.

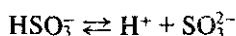
Оксид серы (IV) проявляет все свойства кислотных оксидов.

Сернистая кислота. Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (в 1 объеме воды при 20°C растворяется 40 объемов SO_2). При этом образуется существующая только в водном растворе сернистая кислота:

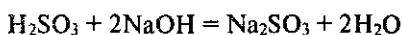


Реакция соединения SO_2 с водой обратимая. В водном растворе оксид серы (IV) и сернистая кислота находятся в химическом равновесии, которое можно смещать. При связывании H_2SO_3 щелочью (нейтрализация кислоты) реакция протекает в сторону образования сернистой кислоты; при удалении SO_2 (продувание через раствор азота или нагревание) реакция протекает в сторону исходных веществ. В растворе сернистой кислоты всегда имеется оксид серы (IV), который придает ему резкий запах.

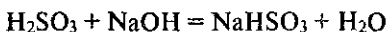
Сернистая кислота обладает всеми свойствами кислот. В растворе H_2SO_3 диссоциирует ступенчато:



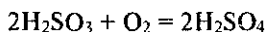
Как двухосновная кислота она образует два ряда солей — сульфиты и гидросульфиты. Сульфиты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью:



Гидросульфиты получают при недостатке щелочи (по сравнению с количеством, необходимым для полной нейтрализации кислоты):

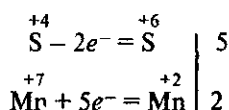
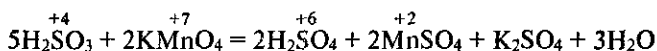
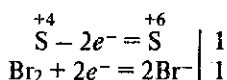
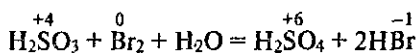


Как и оксид серы (IV), сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями. При этом степень окисления серы возрастает. Так, H_2SO_3 легко окисляется в серную кислоту даже кислородом воздуха:



Поэтому долго хранившиеся растворы сернистой кислоты всегда содержат серную кислоту.

Еще легче протекает окисление сернистой кислоты бромом и перманганатом калия:



Оксид серы (IV) и сернистая кислота обесцвечивают многие красители, образуя с ними бесцветные соединения. Последние могут снова разлагаться при нагревании или на свету, в результате чего окраска восстанавливается. Следовательно, белящее действие SO_2 и H_2SO_3 отличается от белящего действия хлора. Обычно оксидом серы (IV) белят шерсть, шелк и солому (хлорной водой эти материалы разрушаются).

Оксид серы (IV) убивает многие микроорганизмы. Поэтому для уничтожения плесневых грибов им окуривают сырые подвалы, погреба, винные бочки и др. Используют также при перевозке и хранении фруктов и ягод. В больших количествах оксид серы (IV) используется для получения серной кислоты.

Важное применение находит раствор гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (сульфигный щелок), которым обрабатывают волокна древесины и бумажную массу.

§ 9.6. Оксид серы (VI). Серная кислота

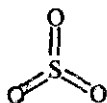
Оксид серы (VI). Оксид серы (VI), или триоксид серы, — это бесцветная жидкость, затвердевающая при температуре ниже 17°C в твердую кристаллическую массу. Он очень сильно поглощает влагу, образуя серную кислоту:



поэтому его хранят в запаянных колбах.

Оксид серы (VI) обладает всеми свойствами кислотных оксидов. Получают его окислением SO_2 . Он является промежуточным продуктом в производстве серной кислоты.

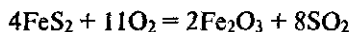
Молекула SO_3 имеет форму треугольника, в центре которого находится атом серы:



Такое строение обусловлено взаимным отталкиванием связывающих электронных пар. На их образование атом серы предоставил все шесть внешних электронов.

Серная кислота. Наибольшее значение имеет контактный способ получения серной кислоты. По этому способу можно получить H_2SO_4 любой концентрации, а также олеум, т. е. раствор SO_3 в H_2SO_4 . Процесс состоит из трех стадий: 1) получение SO_2 , 2) окисление SO_2 в SO_3 и 3) получение H_2SO_4 .

SO_2 получают обжигом пирита FeS_2 в специальных печах:



Для ускорения обжига пирит предварительно измельчают, а для более полного выгорания серы вводят значительно больше воздуха (кислорода), чем требуется для реакции. Газ, выходящий из печи обжига, состоит из оксида серы (IV), кислорода, азота, соединений мышьяка (из примесей в колчедане) и паров воды. Он называется *обжиговым газом*.

Обжиговый газ подвергается тщательной очистке, так как содержащиеся в нем даже ничтожные количества соединений мышьяка, а также пыль и влага отравляют катализатор. От соединений мышьяка и от пыли газ очищают, пропуская его через специальные электрофилтры и промывную башню; влага поглощается концентрированной серной кислотой в сушильной башне. Очищенный газ, содержащий кислород, нагревается в теплообменнике до $450^\circ C$ и поступает в контактный аппарат. Внутри контактного аппарата имеются решетчатые полки, заполненные катализатором.

Раньше в качестве катализатора использовали мелко раздробленную металлическую платину. Впоследствии она была заменена соединениями ванадия — оксидом ванадия (V) V_2O_5 или сульфатом ванадила $VOSO_4$, которые дешевле платины и медленнее отравляются.

Реакция окисления SO_2 в SO_3 обратима:



Увеличение количества кислорода в обжиговом газе повышает выход оксида серы (VI): при температуре $450^\circ C$ он обычно достигает 95% и выше.

SO_3 поглощается концентрированной серной кислотой — образуется олеум. Разбавляя олеум водой, можно получить кис-

лоту необходимой концентрации. Следует отметить, что поглощать оксид серы (VI) концентрированной H_2SO_4 , а не водой целесообразнее, потому что он выходит из контактного аппарата мелко распыленный и с парами воды образует туман, состоящий из мелких капелек серной кислоты, который не поглощается водой. При поглощении SO_3 концентрированной серной кислотой туман не образуется.

Концентрированную серную кислоту перевозят по железной дороге в стальных цистернах.

§ 9.7. Свойства серной кислоты и ее практическое значение

Физические свойства. Серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. Крайне гигроскопична. Поглощает влагу с выделением большого количества теплоты, поэтому нельзя воду приливать к концентрированной кислоте — произойдет разбрызгивание кислоты. Для разбавления надо серную кислоту приливать небольшими количествами к воде.

Безводная серная кислота растворяет до 70% оксида серы (VI). При обычной температуре она не летуча и не имеет запаха. При нагревании отщепляет SO_3 до тех пор, пока не образуется раствор, содержащий 98,3% H_2SO_4 . Безводная H_2SO_4 почти не проводит электрический ток.

Химические свойства. Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества — сахар, бумагу, дерево, волокна и т. д., отнимая от них элементы воды. При этом образуются гидраты серной кислоты. Обугливание сахара можно выразить уравнением



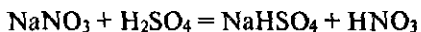
Образовавшийся уголь частично вступает во взаимодействие с кислотой:



Поэтому кислота, которая идет в продажу, имеет бурый цвет от случайно попавших и обуглившихся в ней пыли и органических веществ.

На поглощении (отнятии) воды серной кислотой основана осушка газов.

Как сильная нелетучая кислота H_2SO_4 вытесняет другие кислоты из сухих солей. Например:



Однако если H_2SO_4 добавляется к растворам солей, то вытеснения кислот не происходит.

Очень важное химическое свойство серной кислоты — отношение ее к металлам. Разбавленная и концентрированная серная кислота реагирует с ними различно.

Разбавленная серная кислота растворяет металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. Однако на поверхности свинца образуется пленка $PbSO_4$, которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с кислотой. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, с разбавленной H_2SO_4 не реагируют.

Концентрированная серная кислота при обычной температуре со многими металлами не реагирует. Поэтому безводную серную кислоту можно хранить в железной таре и перевозить в стальных цистернах*. Однако при нагревании концентрированная H_2SO_4 взаимодействует почти со всеми металлами (кроме Pt, Au и некоторых других). При этом она выступает как окислитель, сама восстанавливается обычно до SO_2 . Водород в этом случае не выделяется, а образуется вода. Например:



Серная кислота обладает всеми свойствами кислот.

Значение серной кислоты. Серная кислота является важнейшим продуктом основной химической промышленности, занимающейся производством неорганических кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора.

По разнообразию применения серная кислота занимает первое место среди кислот. Наибольшее количество ее расходуется для получения фосфорных и азотных удобрений. Будучи нелетучей кислотой, серная кислота используется для получения других кислот — соляной, плавиковой, фосфорной, уксусной и т. д. Много ее идет для очистки нефтепродуктов — бензина, керосина и смазочных масел — от вредных примесей. В машиностроении серной кислотой очищают поверхность металла от оксидов перед покрытием (никелированием, хромированием и др.). Серная кислота применяется в производстве взрывчатых веществ, искусственного волокна, красителей, пластмасс и многого другого. Ее употребляют для заливки аккумуляторов. В сельском хозяйстве она используется для борьбы с сорняками (гербицид).

Можно сказать, что серная кислота применяется почти во всех отраслях производства. «Едва найдется другое, искусственно до-

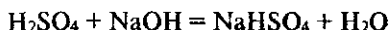
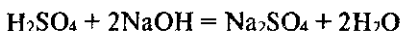
* В стальных цистернах перевозят также меланж — смесь концентрированных азотной и серной кислот.

бываемое, вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота, — писал Д. И. Менделеев в «Основах химии». — Там, где техническая деятельность развита, там потребляется и много серной кислоты».

Этим определяется хозяйственное значение серной кислоты.

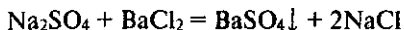
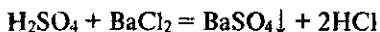
§ 9.8. Соли серной кислоты

Серная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: средние, называемые *сульфатами*, и кислые, называемые *гидросульфатами*. Сульфаты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью (на один моль кислоты приходится два моля щелочи), а гидросульфаты — при недостатке щелочи (на один моль кислоты — один моль щелочи):

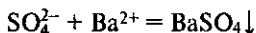


Многие соли серной кислоты имеют большое практическое значение.

Качественная реакция на сульфат-ион. Большинство солей серной кислоты растворимо в воде. Соли CaSO_4 и PbSO_4 мало растворимы в воде, а BaSO_4 практически нерастворима как в воде, так и в кислотах. Это свойство позволяет использовать любую растворимую соль бария, например BaCl_2 , как реагент на серную кислоту и ее соли (точнее, на ион SO_4^{2-}):



или в ионной форме:



При этом выпадает белый нерастворимый в воде и кислотах осадок сульфата бария.

Глава 10. ПОДГРУППА АЗОТА

§ 10.1. Общая характеристика подгруппы азота

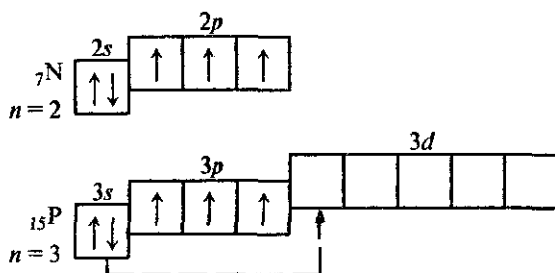
Подгруппу азота составляют пять элементов: азот, фосфор, сурьма, мышьяк и висмут. Это *p*-элементы V группы периодической системы Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом

уровне их атомы имеют по пять электронов — ns^2np^3 (п. 2 табл. 10.1). Поэтому высшая степень окисления этих элементов равна +5, низшая —3, характерна и +3.

Таблица 10.1. Свойства элементов подгруппы азота

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
1. Порядковый номер	7	15	33	51	83
2. Валентные электроны	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
3. Энергия ионизации атома, эВ	14,5	10,5	9,8	8,6	7,3
4. Относительная электроотрицательность	3,07	2,1	2,2	1,82	1,67
5. Степень окисления в соединениях	+5, +4, +3, +2, +1, -3, -2, -1	+5, +4, +3, +1, -3, -2	+5, +3, -3	+5, +3, -3	+5, +3, -3
6. Радиус атома, нм	0,071	0,13	0,15	0,16	0,18

На примере азота и фосфора рассмотрим валентные состояния элементов. Электронное строение внешних энергетических уровней их атомов следующее:



У атома азота три неспаренных электрона. Поэтому валентность азота равна трем. Вследствие отсутствия d -подуровня на внешнем уровне его электроны разъединяться не могут. Однако атом азота может отдать с $2s$ -подуровня один электрон другому электроотрицательному атому, тогда он приобретет заряд (N^+) и будет иметь четыре неспаренных электрона, т. е. станет четырехвалентным. Это осуществляется, например, в азотной кислоте HNO_3 . Пятивалентным азот быть не может (см. § 3.10). У атомов фосфора и последующих элементов подгруппы имеются свободные орбитали на $3d$ -подуровне, а потому при переходе в возбуж-

денное состояние будут разъединяться 3s-электроны (показано пунктирной стрелкой). Таким образом, в невозбужденном состоянии у всех элементов подгруппы азота валентность равна трем, в возбужденном состоянии у всех, кроме азота, равна пяти. С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения состава RH_3 . Молекулы RH_3 имеют пирамидальную форму (см. рис. 3.4). В этих соединениях связи элементов с водородом более прочные, чем в соответствующих соединениях элементов подгруппы кислорода и особенно подгруппы галогенов. Поэтому водородные соединения элементов подгруппы азота в водных растворах не образуют ионов водорода. С кислородом элементы подгруппы азота образуют оксиды общей формулы R_2O_3 и R_2O_5 . Оксидам соответствуют кислоты HRO_2 и HRO_3 (и ортокислоты H_3RO_4 , кроме азота). В пределах подгруппы характер оксидов изменяется так: N_2O_3 — кислотный оксид; P_4O_6 — слабокислотный оксид; As_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств; Sb_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; Bi_2O_3 — основной оксид. Таким образом, кислотные свойства оксидов состава R_2O_3 и R_2O_5 уменьшаются с ростом порядкового номера элемента (п. 1 табл. 10.1). Как видно из пп. 3 и 6 табл. 10.1, в подгруппе с ростом порядкового номера неметаллические свойства убывают, а металлические усиливаются. Этим объясняется уменьшение прочности водородных соединений RH_3 от NH_3 к BiH_3 , а также уменьшение прочности кислородных соединений в обратном порядке.

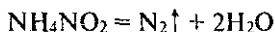
Очень различны свойства первого и последнего элемента подгруппы: азот — неметалл ($x = 3,07$), висмут — металлы ($x = 1,67$). Однако, как свидетельствуют данные табл. 10.1, переход от первого к последнему осуществляется закономерно с ростом заряда ядра атома и порядкового номера элемента.

§ 10.2. Азот. Сигма- и пи-связи

Нахождение в природе. Азот в природе встречается главным образом в свободном состоянии. В воздухе объемная доля его составляет 78,09%, а массовая доля — 75,6%. Соединения азота в небольших количествах содержатся в почвах. Азот входит в состав белковых веществ и многих естественных органических соединений. Общее содержание азота в земной коре 0,01%.

Получение. В технике азот получают из жидкого воздуха. Как известно, воздух — это смесь газов, главным образом азота и кислорода. Сухой воздух у поверхности Земли содержит (в объемных долях): азота 78,09%, кислорода 20,95%, благородных газов 0,93%,

оксида углерода (IV) 0,03%, а также случайные примеси — пыль, микроорганизмы, сероводород, оксид серы (IV) и др. Для получения азота воздух переводят в жидкое состояние, а затем испарением отделяют азот от менее летучего кислорода (т. кип. азота $-195,8^{\circ}\text{C}$, кислорода -183°C). Полученный таким образом азот содержит примеси благородных газов (преимущественно аргона). Чистый азот можно получить в лабораторных условиях, разлагая при нагревании нитрит аммония:



Сигма- и пи-связи. Для объяснения физических и химических свойств простого вещества азота необходимо более детально рассмотреть строение его молекулы. Как следует из электронного строения внешнего уровня атома азота (см. § 2.7), его химические связи осуществляются тремя неспаренными p -электронами каждого атома; p -орбитали имеют форму гантели и направлены вдоль оси пространственных координат. Это p_x , p_y и p_z -орбитали. Образование химических связей есть результат перекрывания орбиталей атомов (§ 3.1). Образование тройной связи в молекуле азота можно представить, как показано на рис. 10.1 (в молекуле N_2 химическая связь осуществляется за счет трех общих пар p -электронов, орбитали которых направлены по осям x , y , z).

Ковалентная связь, которая образуется при перекрывании орбиталей вдоль линии, связывающей центры соединяющихся атомов, называется σ (сигма)-связью.

Все одинарные связи являются σ -связями. Оставшиеся p_y - и p_z -орбитали перекрываются по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов (рис. 10.2).

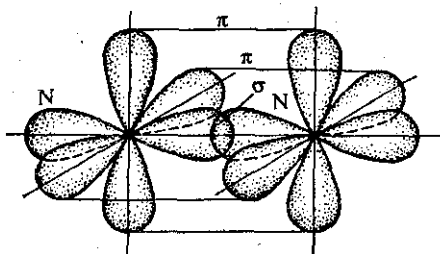


Рис. 10.1. σ - и π -Связи в молекуле азота

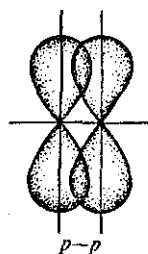
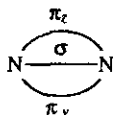


Рис. 10.2. Схема образования π -связи

Ковалентная связь, возникающая при перекрывании орбиталей по обе стороны линии, связывающей центры соединяющихся атомов, называется π (пи)-связью.

Таким образом, в молекуле азота имеется одна σ -связь и две π -связи, всего три связи, что можно изобразить так:

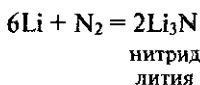


Физические свойства. Азот — газ без цвета, запаха и вкуса, легче воздуха. Растворимость в воде меньше, чем у кислорода: при 20 °С в 1 л воды растворяется 15,4 мл азота (кислорода 31 мл). Поэтому в воздухе, растворенном в воде, содержание кислорода по отношению к азоту больше, чем в атмосфере. Малая растворимость азота в воде, а также его очень низкая температура кипения объясняются весьма слабыми межмолекулярными взаимодействиями как между молекулами азота и воды, так и между молекулами азота.

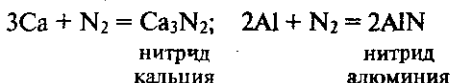
Природный азот состоит из двух стабильных изотопов с массовыми числами 14 (99,64%) и 15 (0,36%).

Химические свойства. Молекула азота состоит из двух атомов. Длина связи между ними очень мала — 0,109 нм. Тройная связь и ее малая длина делают молекулу весьма прочной (энергия связи 946 кДж/моль). Этим объясняется малая реакционная способность азота при обычной температуре (сравните с O_2 и Cl_2).

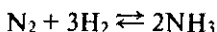
При комнатной температуре азот непосредственно соединяется только с литием:



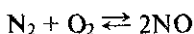
С другими металлами он реагирует лишь при высоких температурах, образуя нитриды. Например:



С водородом азот соединяется в присутствии катализатора при высоком давлении и температуре:



При температуре электрической дуги (3000—4000 °С) азот соединяется с кислородом:



Поскольку на внешнем энергетическом уровне атома азота находится 5 электронов, азот проявляет степени окисления -3 и $+5$, а также $+4$, $+3$, $+2$, $+1$, -1 и -2 .

Применение. В больших количествах азот употребляется для получения аммиака. Широко используется для создания инертной среды — наполнение электрических ламп накаливания и свободного пространства в ртутных термометрах, при перекачке горючих жидкостей. Им азотируют поверхность стальных изделий, т. е. насыщают их поверхность азотом при высокой температуре. В результате в поверхностном слое образуются нитриды железа, которые придают стали большую твердость. Такая сталь выдерживает нагревание до 500 °С без потери своей твердости.

Важное значение азот имеет для жизни растений и животных, поскольку он входит в состав белковых веществ. Соединения азота находят применение в производстве минеральных удобрений, взрывчатых веществ и во многих отраслях промышленности.

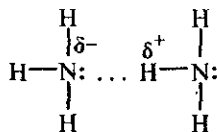
§ 10.3. Аммиак

Строение молекулы. Азот образует с водородом несколько соединений, из которых важнейшим является аммиак. Электронная формула молекулы аммиака такова:



Видно, что из четырех электронных пар при азоте три общие (связывающие) и одна неподеленная (несвязывающая).

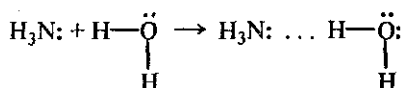
Строение молекулы NH_3 рассмотрено ранее (см. рис. 3.4). Она имеет форму пирамиды. Химическая связь N—H полярная: положительный заряд сосредоточен на атоме водорода, отрицательный — на атоме азота. Вследствие этого между молекулами аммиака образуется водородная связь, что можно изобразить так:



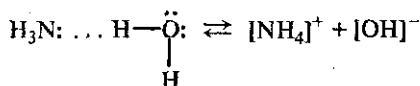
Благодаря водородным связям аммиак имеет сравнительно высокие температуры плавления и кипения, а также высокую теплоту испарения, он легко сжижается.

Физические свойства. Аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом, почти в два раза легче воздуха. При увеличении давления или охлаждении он легко сжижается в бесцветную жидкость (температура кипения $-33,4^\circ\text{C}$). Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при 20°C в 1 объеме воды растворяется до 700 объемов NH_3). Раствор аммиака в воде называется *аммиачной водой* или *нашатырным спиртом*. При кипячении растворенный аммиак улетучивается из раствора.

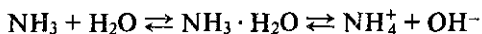
Химические свойства. Большая растворимость аммиака в воде обусловлена образованием водородных связей между их молекулами:



Однако, помимо таких гидратов аммиака*, частично образуются ионы аммония и гидроксид-ионы:



Гидроксид-ионы обуславливают слабощелочную (их мало) реакцию аммиачной воды. При взаимодействии гидроксид-ионов с ионами NH_4^+ снова образуются молекулы NH_3 и H_2O , соединенные водородной связью, т. е. реакция протекает в обратном направлении. Образование ионов аммония и гидроксид-ионов в аммиачной воде можно выразить уравнением

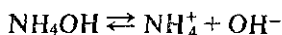


В аммиачной воде наибольшая часть аммиака содержится в виде молекул NH_3 , равновесие смещено в сторону образования аммиака, поэтому она пахнет аммиаком. Тем не менее водный раствор аммиака по установившейся традиции обозначают формулой NH_4OH ** и называют гидроксидом аммония, а щелочную

* Гидраты — продукты присоединения воды к веществам.

** Поскольку такое вещество не существует, то вопреки традиции его можно изображать как гидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или просто NH_3 (без гидроксид-иона).

реакцию раствора аммиака объясняют как результат диссоциации молекул NH_4OH :



А так как в растворе аммиака в воде концентрация гидроксид-ионов невелика, то гидроксид аммония относится к слабым основаниям.

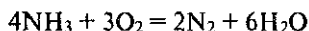
Итак, в реакции взаимодействия аммиака с водой к молекуле аммиака присоединяется протон из воды, в результате образуется катион аммония NH_4^+ и гидроксид-ион OH^- . В катионе аммония четыре ковалентные связи, из них одна образована по донорно-акцепторному механизму (§ 3.1).

Важным химическим свойством аммиака является его взаимодействие с кислотами с образованием солей аммония. В этом случае к молекуле аммиака присоединяется ион водорода кислоты, образуя ион аммония, входящий в состав соли:

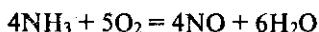


Из приведенных примеров следует, что для аммиака характерна реакция присоединения протона.

Аммиак сгорает в кислороде и в воздухе (предварительно подогретом) с образованием азота и воды:

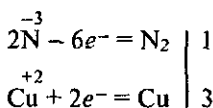
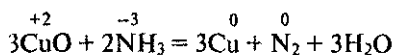


В присутствии катализатора [например, платины, оксида хрома (III)] реакция протекает с образованием оксида азота (II) и воды:



Эта реакция называется *каталитическим окислением аммиака*.

Аммиак — сильный восстановитель. При нагревании он восстанавливает оксид меди (II), а сам окисляется до свободного азота:

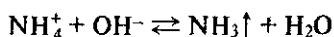


С помощью этой реакции можно получать азот в лабораторных условиях.

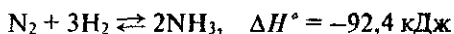
Получение и применение. В лабораторных условиях аммиак обычно получают слабым нагреванием смеси хлорида аммония с гашеной известью:



Эта реакция основана на смещении равновесия взаимодействия аммиака с водой при добавлении гидроксид-ионов:



Основным промышленным способом получения аммиака является синтез его из азота и водорода. Реакция экзотермическая и обратимая:



Она протекает только в присутствии катализатора — губчатого железа с добавками активаторов — оксидов алюминия, калия, кальция, кремния (иногда и магния). Исходные продукты получают: азот — из жидкого воздуха, водород — конверсионным способом или из воды (см. § 8.2).

Большие количества аммиака расходуются для получения азотной кислоты, азотосодержащих солей, мочевины, соды по аммиачному методу. На легком сжижении и последующем испарении с поглощением теплоты основано его применение в холодильном деле.

Жидкий аммиак и его водные растворы применяют как жидкие удобрения.

§ 10.4. Химические основы производства аммиака

Теория синтеза аммиака из простых веществ довольно сложна. Здесь только указываются оптимальные условия процесса, основанные на принципе смещения химического равновесия.

Поскольку эта реакция экзотермическая, то понижение температуры будет смещать равновесие в сторону образования аммиака. Но при этом сильно уменьшается скорость реакции. Поэтому синтез аммиака приходится вести при 500—550 °С и в присутствии катализатора. Но так как катализатор ускоряет и прямую и обратную реакцию одинаково, а повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных веществ, то эти условия невыгодны для промышленного производства. Следовательно, в соответствии с принципом смещения равновесия для противодействия влиянию повышенной температуры необходимо использовать давление. Для синтеза аммиака применяют давления от 15 до

100 МПа. В зависимости от применяемого давления различают три способа производства синтетического аммиака: низкого (10—15 МПа), среднего (25—30 МПа) и высокого (50—100 МПа) давления. Наиболее распространен средний.

Отрицательно влияют на скорость образования аммиака вредные примеси: сероводород, оксид углерода (II), вода и др. Они понижают активность катализатора. Поэтому азотоводородную смесь подвергают тщательной очистке, особенно от сернистых соединений.

Однако и при этих условиях только часть азотоводородной смеси превращается в аммиак. Для более полного использования исходных веществ образовавшийся аммиак сжижают под воздействием низких температур, а непрореагировавшую часть азотоводородной смеси вновь направляют в реактор.

Технологический процесс, при котором непрореагировавшие вещества отделяются от продуктов реакции и снова возвращаются в реакционный аппарат для дальнейшего использования, называется циркуляционным.

Благодаря такой циркуляции использование азотоводородной смеси удается довести до 95%.

Синтез аммиака является важнейшим способом связывания атмосферного азота.

Схема производства синтетического аммиака показана на рис. 10.3. Смесь 3 объемов водорода и 1 объема азота засасывается компрессором 1 и сжимается до необходимого давления. Затем азо-

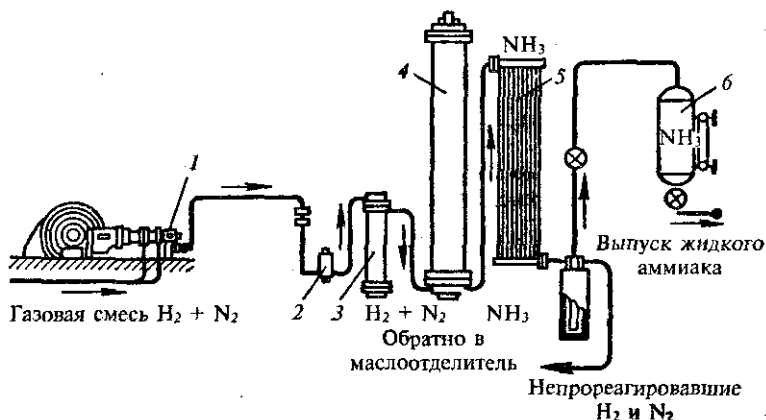


Рис. 10.3. Схема производства синтетического аммиака

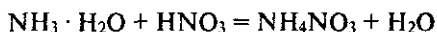
товодородная смесь поступает в маслоотделитель 2 (для удаления частиц масла) и фильтр 3, заполненный прокаленным углем. Очищенная смесь направляется в контактный аппарат 4 с катализатором (губчатое железо с добавками оксидов алюминия, кальция, кремния), где и происходит образование аммиака:



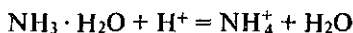
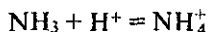
Перед пуском всей системы контактный аппарат нагревают до 400—500 °С, а затем температура в системе поддерживается той теплотой, которая выделяется при реакции. Так как процесс образования аммиака обратим, то выходящая из контактного аппарата газовая смесь содержит только 20—30% аммиака. Эту смесь направляют в трубчатый холодильник 5, где под давлением аммиак сжижается. Не вступившие в реакцию азот и водород циркуляционным насосом снова нагнетаются в контактный аппарат 4, а жидкий аммиак собирается в сборнике 6.

§ 10.5. Соли аммония

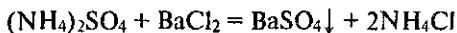
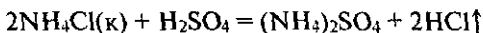
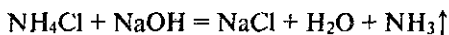
Соли аммония и их свойства. Соли аммония состоят из катиона аммония и аниона кислоты. По строению они аналогичны соответствующим солям однозарядных ионов металлов. Соли аммония получают при взаимодействии аммиака или его водных растворов с кислотами. Например:



или в ионной форме:

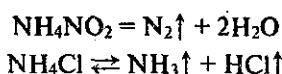


Они проявляют общие свойства солей, т. е. взаимодействуют с растворами щелочей, кислот и других солей:



Все аммонийные соли при нагревании разлагаются или возгоняются, например:





Аммонийные соли хорошо растворимы в воде. В водных растворах они подвергаются гидролизу. Поэтому растворы солей аммония сильных кислот имеют кислую реакцию:



Качественная реакция на ион аммония. Очень важным свойством солей аммония является их взаимодействие с растворами щелочей. Этой реакцией обнаруживают соли аммония (ион аммония) по запаху выделяющегося аммиака или по появлению синего окрашивания влажной красной лакмусовой бумажки:



Реакцию проводят так: в пробирку с испытуемой солью или раствором вводят раствор щелочи и смесь осторожно нагревают. В случае присутствия иона аммония выделяется аммиак.

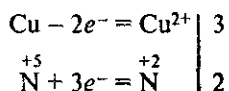
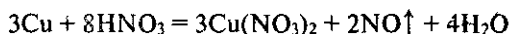
§ 10.6. Оксиды азота

Азот образует шесть кислородных соединений, в которых проявляется степени окисления от +1 до +5: $\overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}$, $\overset{+2}{\text{N}}\text{O}$, $\overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3$, $\overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2$, $\overset{+4}{\text{N}}_2\text{O}_4$, $\overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$. При непосредственном соединении азота с кислородом образуется только оксид азота (II) NO , другие оксиды получают косвенным путем. N_2O и NO — несолеобразующие оксиды, остальные — солеобразующие. Из всех оксидов азота наибольшее значение имеют оксиды азота (II) и азота (IV) как промежуточные продукты в производстве азотной кислоты.

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ, плохо растворимый в воде (его можно собирать в цилиндре над водой). Оксид азота (II) обладает замечательным свойством: непосредственно соединяется с кислородом воздуха, образуя бурый газ — оксид азота (IV):

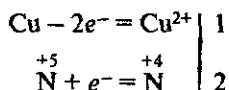


В лабораторных условиях оксид азота (II) получают при взаимодействии разбавленной азотной кислоты и меди:



Оксид азота (II) получают также окислением аммиака кислородом воздуха в присутствии катализатора платины (см. § 10.3). Он постоянно образуется в воздухе во время грозы под действием электрических зарядов.

Оксид азота (IV) NO₂ — газ бурого цвета со специфическим запахом, тяжелее воздуха, ядовит, раздражает дыхательные пути. В лабораторных условиях NO₂ получают при взаимодействии концентрированной азотной кислоты и меди:

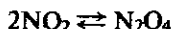


или при прокаливании кристаллического нитрата свинца:



Как отмечалось выше, оксид азота (IV) также образуется из оксида азота (II) при соединении его с кислородом.

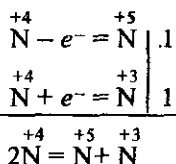
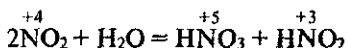
Оксид азота (IV) подвергается *димеризации*, образуя бесцветную жидкость — димер оксида азота (IV):



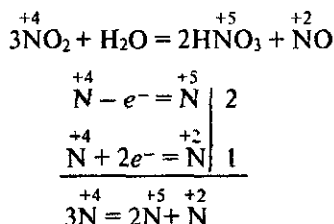
Реакция обратима. При -11°C равновесие практически полностью смещено в сторону образования N₂O₄ (димеризация NO₂), при 140°C — в сторону образования NO₂ (термическая диссоциация N₂O₄). Промежуточным температурам соответствует состояние равновесия между NO₂ и N₂O₄.

Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы называется полимеризацией.

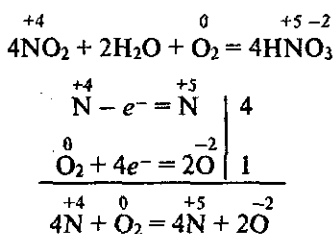
В данном случае произошла димеризация — образование более крупной молекулы N₂O₄ из двух молекул NO₂. Процесс полимеризации имеет очень большую роль в органической химии (см. § 16.7). При взаимодействии оксида азота (IV) с водой образуются азотная и азотистая кислоты:



HNO_2 малоустойчива, особенно при нагревании. Поэтому при растворении NO_2 в теплой воде образуются азотная кислота и оксид азота (II):



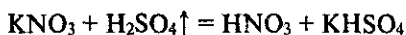
В избытке кислорода образуется только азотная кислота:



Оксид азота (IV) — сильный окислитель: уголь, фосфор, сера горят в нем, а оксид серы (IV) окисляется до оксида серы (VI).

§ 10.7. Азотная кислота

Получение. В лабораторных условиях азотная кислота получается из ее солей действием концентрированной серной кислоты:

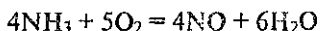


Реакция протекает при слабом нагревании (сильное нагревание разлагает HNO_3).

В промышленности азотная кислота получается каталитическим окислением аммиака, который, в свою очередь, образуется как соединения водорода и азота воздуха. Открытие промышленного способа окисления аммиака в азотную кислоту принадлежит инженеру-химику И. И. Андрееву — основателю азотной промышленности в России. Он предложил применять при окислении аммиака кислородом воздуха катализатор — платиновую сетку — и реализовал этот способ сначала на опытной установке в Макеевке (1916), а затем на заводе в Донецке (1917).

Весь процесс получения азотной кислоты можно разбить на три этапа:

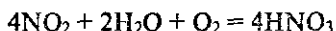
1) окисление аммиака на платиновом катализаторе до NO:



2) окисление кислородом воздуха NO до NO₂:



3) поглощение NO₂ водой в присутствии избытка кислорода:



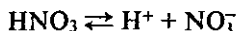
Исходные продукты — аммиак и воздух — тщательно очищаются от вредных примесей, отравляющих катализатор (сероводород, пыль, масла и т. п.). Образующаяся кислота является разбавленной (40—60%-ной). Концентрированную азотную кислоту (96—98%-ную) получают перегонкой разбавленной кислоты в смеси с концентрированной серной кислотой. При этом испаряется только азотная кислота. Разбавленную азотную кислоту хранят и перевозят в таре из хромистой стали, концентрированную — в алюминиевой таре. Небольшие количества хранят в стеклянных бутылках.

Физические свойства. Азотная кислота — бесцветная жидкость с едким запахом. Очень гигроскопична, «дымит» на воздухе, так как пары ее с влагой воздуха образуют капли тумана. Смешивается с водой в любых соотношениях. Кипит при 86 °С.

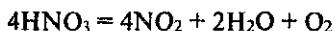
Химические свойства. Структурные формулы азотной кислоты и их объяснение см. в § 3.10.

В HNO₃ валентность азота равна 4, степень окисления +5, координационное число азота 3.

Разбавленная азотная кислота проявляет все свойства кислот. Она относится к сильным кислотам. В водных растворах диссоциирует:



Под действием теплоты и на свету частично разлагается:



Поэтому хранят ее в прохладном и темном месте.

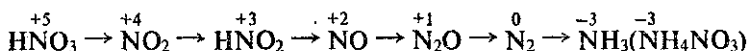
Важнейшее химическое свойство азотной кислоты состоит в том, что она является сильным окислителем и взаимодействует почти со всеми металлами (см. § 10.8).

Применение. Азотная кислота — один из важнейших продуктов основной химической промышленности. Большие количества

ее расходуются на приготовление азотных удобрений, взрывчатых веществ, лекарственных веществ, красителей, пластических масс, искусственных волокон и других материалов. «Дымящая» азотная кислота применяется в ракетной технике в качестве окислителя ракетного топлива.

§ 10.8. Взаимодействие азотной кислоты с металлами и неметаллами

При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется: он окисляется, образуя воду. Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:

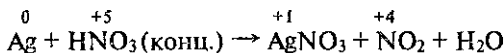


Образуется также соль азотной кислоты. Ниже приведена схема взаимодействия азотной кислоты различной концентрации с металлами разной активности и указаны продукты ее восстановления:



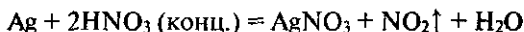
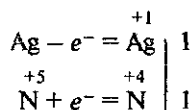
В качестве примера рассмотрим, как будет реагировать концентрированная и разбавленная азотная кислота с серебром.

Согласно схеме концентрированная азотная кислота с тяжелыми металлами* должна восстанавливаться до NO₂; кроме того, будут образовываться H₂O и соль AgNO₃. Запишем схему реакции:

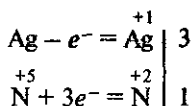
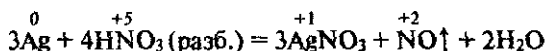


Коэффициенты в уравнении подбираем методом электронного баланса:

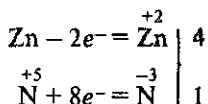
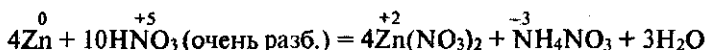
* Определение тяжелых металлов см. в § 12.2.



Разбавленная азотная кислота при взаимодействии с серебром (тяжелым металлом) восстанавливается до NO и образуются вода и соль AgNO₃:



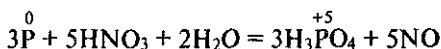
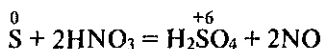
Еще пример: достаточно активный металл цинк в зависимости от концентрации азотной кислоты может восстанавливать ее до оксида азота (I) N₂O, свободного азота N₂ и даже до аммиака NH₃, который с избытком азотной кислоты дает нитрат аммония NH₄NO₃. В последнем случае уравнение реакции следует записать так:

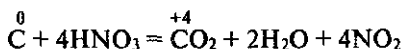
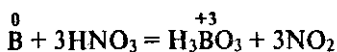


Следует иметь в виду, что концентрированная азотная кислота при обычной температуре не взаимодействует с алюминием, хромом и железом. Она переводит их в пассивное состояние (см. § 12.7).

Азотная кислота не реагирует с Pt, Rh, Ir, Ta, Au. Платина и золото растворяются в «царской водке» — смеси 3 объемов концентрированной соляной кислоты и 1 объема концентрированной азотной кислоты.

Азотная кислота взаимодействует со многими неметаллами, окисляя их до соответствующих кислот. Например:



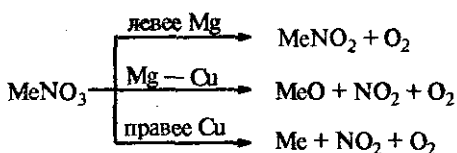


Она также взаимодействует с органическими соединениями. Нитрованием последних получают взрывчатые вещества, органические красители, лекарства.

§ 10.9. Соли азотной кислоты

Одноосновная азотная кислота образует только средние соли, называемые *нитратами*. Они получаются при действии ее на металлы, их оксиды и гидроксиды. Нитраты натрия, калия, аммония и кальция называются *селитрами*: NaNO_3 — натриевая селитра, KNO_3 — калийная селитра, NH_4NO_3 — аммиачная селитра, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — кальциевая селитра. Селитры используются главным образом как минеральные азотные удобрения. Кроме того, KNO_3 применяется для приготовления черного пороха (смесь 75% KNO_3 , 15% С и 10% S). Из NH_4NO_3 , порошка алюминия и угля изготовляется взрывчатое вещество — аммонал.

Соли азотной кислоты при нагревании разлагаются, причем продукты разложения зависят от положения солеобразующего металла в ряду стандартных электродных потенциалов:



т. е. соли металлов, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов левее Mg, при разложении образуют нитриты и кислород; соли металлов от Mg до Cu дают при разложении оксид металла, NO_2 и кислород; соли металлов, расположенных после Cu, дают свободный металл, NO_2 и кислород. Разложение при нагревании (термолиз) — важное свойство солей азотной кислоты.

Большинство солей азотной кислоты растворимо в воде.

§ 10.10. Фосфор

Фосфор — аналог азота, так как электронная конфигурация его валентных электронов, как и у азота, s^2p^3 . Однако по сравне-

нию с атомом азота атом фосфора характеризуется меньшей энергией ионизации и имеет больший радиус (см. пп. 3 и 6 табл. 10.1). Это означает, что неметаллические признаки у фосфора выражены слабее, чем у азота. Поэтому для фосфора реже встречается степень окисления -3 и чаще $+5$. Мало характерны и другие степени окисления (см. п. 5 табл. 10.1).

Нахождение в природе. Общее содержание фосфора в земной коре составляет $0,08\%$. В природе фосфор встречается только в виде соединений; важнейшее из них — фосфат кальция — минерал апатит. Известно много разновидностей апатита, из которых наиболее распространен фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Разновидности апатита слагают осадочные горные породы — фосфориты. Фосфор входит также в состав белковых веществ в виде различных соединений. Содержание фосфора в тканях мозга составляет $0,38\%$, в мышцах — $0,27\%$.

Самые богатые в мире залежи апатитов находятся близ г. Кировска на Кольском полуострове. Фосфориты широко распространены в России (на Урале, в Поволжье, Сибири), Казахстане, Эстонии, Беларуси, Северной Африке, Сирии, США и др. Фосфор необходим для жизни растений. Поэтому почва всегда должна содержать достаточное количество соединений фосфора.

Физические свойства. Уменьшение неметаллическости элемента фосфора по сравнению с азотом сказывается на свойствах его простых веществ. Так, фосфор, в отличие от азота, имеет несколько аллотропных модификаций: белый, красный, черный и др.

Белый фосфор — бесцветное и очень ядовитое вещество. Получается конденсацией паров фосфора. Не растворяется в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде. При длительном слабом нагревании белый фосфор переходит в красный.

Красный фосфор — порошок красно-бурого цвета, не ядовит. Нерастворим в воде и сероуглероде. Установлено, что красный фосфор представляет собой смесь нескольких аллотропных модификаций, которые отличаются друг от друга цветом (от алого до фиолетового) и некоторыми другими свойствами. Свойства красного фосфора во многом зависят от условий его получения.

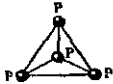
Черный фосфор по внешнему виду похож на графит, жирный на ощупь, обладает полупроводниковыми свойствами. Получается длительным нагреванием белого фосфора при очень большом давлении (200°C и 1200 МПа).

Красный и черный фосфор при сильном нагревании возгоняется.

Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа $^{31}_{15}\text{P}$.

Широкое применение нашел искусственный радиоактивный изотоп $^{32}_{15}\text{P}$ (период полураспада 14,3 суток).

Свойства аллотропных модификаций фосфора объясняются их строением. Более подробно изучено строение белого фосфора. Он имеет молекулярную кристаллическую решетку. Его молекулы четырехатомны (P_4 — тетрафосфор) и имеют форму правильной

трехгранной пирамиды.  Каждый атом фосфора находится

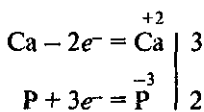
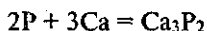
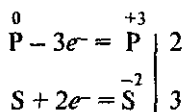
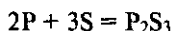
в одной из вершин пирамиды и связан тремя σ -связями с другими тремя атомами. Как все вещества с молекулярной решеткой, белый фосфор легко плавится и летуч. Он хорошо растворяется в органических растворителях.

В отличие от белого фосфора, красный и черный фосфор имеют атомную кристаллическую решетку. Поэтому они нерастворимы почти во всех растворителях, не летучи и, как уже отмечалось, не ядовиты.

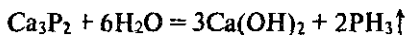
Химические свойства. В химическом отношении белый фосфор сильно отличается от красного. Так, белый фосфор легко окисляется и самовоспламеняется на воздухе, поэтому его хранят под водой. Красный фосфор не воспламеняется на воздухе, но воспламеняется при нагревании свыше 240°C . При окислении белый фосфор светится в темноте — происходит непосредственное превращение химической энергии в световую.

В жидком и растворенном состоянии, а также в парах при температуре ниже 800°C фосфор состоит из молекул P_4 . При нагревании выше 800°C молекулы диссоциируют: $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2$. Последние при температуре выше 2000°C распадаются на атомы: $\text{P}_2 \rightleftharpoons 2\text{P}$. Атомы фосфора могут объединяться в молекулы P_2 , P_4 и в полимерные вещества. Очевидно, молекула P_4 , где атомы связаны между собой тремя σ -связями, прочнее молекулы P_2 , в которой атомы связаны одной σ - и двумя π -связями. Уже при обычной температуре молекула P_2 неустойчива (устойчивость же N_2 в этих условиях надо объяснить весьма малым размером атома — см. п. 6 табл. 10.1).

Фосфор соединяется со многими простыми веществами — кислородом, галогенами, серой и некоторыми металлами, проявляя окислительные и восстановительные свойства. Например:



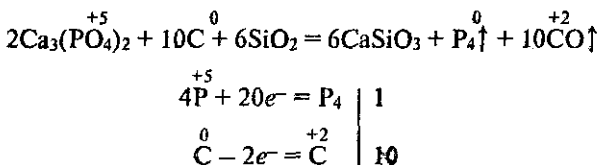
Реакции с белым фосфором идут легче, чем с красным. Со-единения фосфора с металлами называются *фосфидами*; они легко разлагаются водой с образованием фосфина PH_3 — очень ядо-витого газа с чесночным запахом:



По аналогии с NH_3 фосфин способен к реакциям присоединения:



Получение и применение. Фосфор получают из апатитов или фосфоритов. Последние смешивают с углем (коксом) и песком и прокачивают в электрической печи при 1500°C



При этой реакции пары фосфора сгущают и улавливают в при-емнике с водой.

Красный фосфор применяется для производства спичек. Из красного фосфора, сульфида сурьмы (III), железного сурика [при-родного оксида железа (III) с примесью кварца] и клея пригото-вляют смесь, которую наносят на боковые поверхности спичечной коробки. Головка спичек состоит главным образом из бертолето-вой соли, молотого стекла, серы и клея. При трении головки о намазку спичечной коробки красный фосфор воспламеняется, поджигает состав головки, а от него загорается дерево.

Белый фосфор широкого применения не имеет. Обычно его используют для образования дымовых завес. Черный фосфор при-меняется очень редко.

§ 10.11. Оксиды фосфора и фосфорные кислоты

Оксиды фосфора. Фосфор образует несколько оксидов. Важ-нейшими из них являются P_4O_6 и P_4O_{10} . Часто их формулы пишут в упрощенном виде как P_2O_3 и P_2O_5 (индексы предыдущих разде-лены на 2).

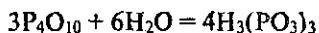
Оксид фосфора (III) P_4O_6 — воскообразная кристалличес-кая масса, плавящаяся при $22,5^\circ\text{C}$. Получается сжиганием фос-

фора при недостатке кислорода. Сильный восстановитель. Очень ядовит.

Оксид фосфора (V) P_4O_{10} — белый гигроскопичный порошок. Получается при горении фосфора в избытке воздуха или кислорода. Он очень энергично соединяется с водой, а также отнимает воду от других соединений. Применяется как осушитель газов и жидкостей.

Оксиды и все кислородные соединения фосфора намного прочнее аналогичных соединений азота, что следует объяснить ослаблением неметаллических свойств у фосфора по сравнению с азотом.

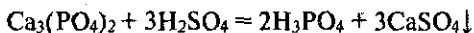
Фосфорные кислоты. Оксид фосфора (V) P_4O_{10} , взаимодействуя с водой, образует триметафосфорную кислоту $H_3(PO_3)_3$ (упрощенно ее формулу часто пишут HPO_3); последняя при кипячении с избытком воды образует фосфорную кислоту H_3PO_4 ; при нагревании H_3PO_4 образуется дифосфорная кислота $H_4P_2O_7$.



Наибольшее практическое значение имеет фосфорная кислота, так как ее соли — фосфаты — используются в качестве удобрений.

Фосфорная кислота — белое твердое вещество. С водой смешивается в любых соотношениях. В отличие от азотной кислоты не является сильным окислителем и не разлагается при нагревании, что объясняется наибольшей устойчивостью степени окисления +5 из всех возможных для фосфора. В промышленности фосфорная кислота получается двумя способами: экстракционным и термическим.

По первому способу измельченный фосфат кальция обрабатывают серной кислотой:

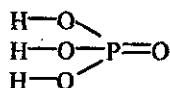


$CaSO_4$ выпадает в виде осадка, а кислота остается в растворе. Вместе с кислотой в раствор переходят многие примеси — сульфаты железа, алюминия и др. Такая кислота идет на производство удобрений.

По второму способу сначала получают фосфор (восстановлением природного фосфора в электропечи). Затем его окисляют до

оксида P_4O_{10} , а последний соединяют с водой и получают чистую кислоту (массовая доля 80%).

Соли фосфорной кислоты. В молекуле фосфорной кислоты атомы водорода соединены с атомами кислорода:



В водном растворе фосфорная кислота подвергается ступенчатой диссоциации. Будучи трехосновной кислотой, она образует соли — фосфаты — трех видов:

1) фосфаты — замещены все атомы водорода в фосфорной кислоте, например, K_3PO_4 — фосфат калия, $(NH_4)_3PO_4$ — фосфат аммония;

2) гидрофосфаты — замещены два атома водорода кислоты, например, K_2HPO_4 — гидрофосфат калия, $(NH_4)_2HPO_4$ — гидрофосфат аммония;

3) дигидрофосфаты — замещен один атом водорода кислоты, например, KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия, $NH_4H_2PO_4$ — дигидрофосфат аммония.

Все фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде. Из кальциевых солей фосфорной кислоты растворяется в воде лишь дигидрофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$. Гидрофосфат кальция $CaHPO_4$ и фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$ растворимы в органических кислотах (органические кислоты содержатся в подзолистых и торфяных почвах).

§ 10.12. Минеральные удобрения

Вещества, главным образом соли, которые содержат необходимые для растений элементы питания, называются *минеральными удобрениями*. Их вносят в почву для повышения ее плодородия с целью получения высоких и устойчивых урожаев.

Макро- и микроудобрения. Основными химическими элементами, необходимыми для жизнедеятельности растений, являются следующие (их десять): С, О, Н, N, P, K, Ca, Mg, Fe, S. Такие элементы минерального питания растений, как N, P, K и некоторые другие, необходимы растениям в больших дозах. Поэтому их называют *макроэлементами*, а удобрения, их содержащие, *макроудобрениями* или обычными удобрениями.

Однако, помимо перечисленных 10 элементов, живым организмам необходимы в очень небольших количествах (микроколиче-

ствах) такие химические элементы, как В, Сu, Со, Мп, Zn, Мо, I. Они называются *микроэлементами*, а удобрения, их содержащие, — *микроудобрениями*. Сейчас уже нельзя обойтись без микроудобрений — витаминов полей, ибо их использование открывает дополнительные возможности при производстве сельскохозяйственной продукции.

Классификация удобрений. Минеральные удобрения подразделяют на простые (односторонние) и комплексные (сложные и смешанные).

Простые удобрения содержат один питательный элемент. Например, натриевая селитра содержит азот, а хлорид калия — калий и т. д.

Сложные удобрения в однородных частицах содержат два и более питательных элемента. Например, калийная селитра содержит калий и азот, нитрофоска — азот, фосфор и калий и т. д.

Смешанные удобрения представляют собой механические смеси разных видов удобрений — простых, сложных или тех и других. Они часто называются *тукосмесями*.

Минеральные удобрения часто называют *туками*, а промышленность, производящую их, *туковой*. В России создана мощная туковая промышленность. В настоящее время она выпускает более 40 видов минеральных удобрений.

Азотные, фосфорные и калийные удобрения. Наибольшее значение имеют азотные, фосфорные и калийные удобрения.

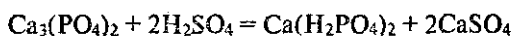
Азотные удобрения, как уже отмечалось, содержат связанный азот. Это селитры (нитраты натрия, калия, аммония и кальция), соли аммония, жидкий аммиак, аммиачная вода, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (употребляется и как кормовое средство для скота, содержит больше всего азота — 47%) и др. Из этих удобрений в настоящее время наиболее широко применяется аммиачная селитра, т. е. нитрат аммония. Чтобы он не слеживался, его выпускают в гранулированном (зерненном) виде.

Фосфорные удобрения — это кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты. Они составляют половину всех производимых минеральных удобрений. Наиболее распространенными фосфорными удобрениями являются следующие.

Фосфоритная мука, получаемая при тонком размолу фосфоритов. Так как она содержит малорастворимую соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, то усваиваться растениями может только на кислых почвах — подзолистых и торфяных. Усвоению благоприятствует тонкость помола, а также внесение ее в почву совместно с кислыми удобрениями, например с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или навозом.

Простой суперфосфат, получаемый обработкой апатитов и

фосфоритов серной кислотой. Цель обработки — получить растворимую соль, хорошо усвояемую растениями в любой почве:



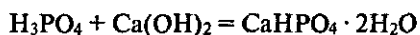
Смесь полученных солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 обычно и называется простым суперфосфатом. Его производят в очень больших количествах как в гранулированном виде, так и в виде порошка.

Гранулированное удобрение имеет ряд преимуществ по сравнению с порошковым: его легче хранить (не слеживается), удобнее вносить в почву с помощью туковых сеялок, но главное — на большинстве почв оно дает более высокий прирост урожая.

Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. По сравнению с простым суперфосфатом не содержит балласта — CaSO_4 . Получение двойного суперфосфата состоит из двух стадий. Сначала получают фосфорную кислоту (см. уравнение, § 10.11). Затем водным раствором фосфорной кислоты обрабатывают апатит или фосфорит. Количество исходных продуктов берется в соответствии с уравнением:



Преципитат — концентрированное фосфорное удобрение состава $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мало растворим в воде, но хорошо растворим в органических кислотах. Получается при нейтрализации фосфорной кислоты раствором гидроксида кальция:



Костная мука, получаемая при переработке костей домашних животных, содержит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Аммофос — удобрение, содержащее фосфор и азот. Получается при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Обычно содержит соли $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Таким образом, фосфорными удобрениями являются кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты.

Калийные удобрения также необходимы для питания растений. Недостаток калия в почве заметно уменьшает урожай и устойчивость растений к неблагоприятным условиям. Поэтому около 90% добываемых солей калия используют в качестве калийных удобрений.

Важнейшими калийными удобрениями являются:

1) **сырые соли**, представляющие собой размолотые природные соли, преимущественно минералы сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и каинит $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

2) концентрированные удобрения, получаемые в результате переработки природных калийных солей, это KCl и K_2SO_4 ;

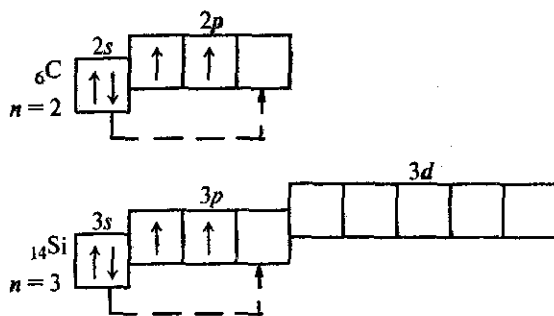
3) древесная и торфяная зола, содержащие поташ K_2CO_3 .

Большое внимание уделяется производству смешанных удобрений, содержащих микроэлементы.

Глава 11. ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

§ 11.1. Общая характеристика подгруппы углерода

В подгруппу углерода входят углерод, кремний, германий, олово и свинец. Это p -элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева. Их атомы на внешнем уровне содержат по четыре электрона — ns^2np^2 (п. 2 табл. 11.1), чем объясняется сходство их химических свойств. Электронное строение внешних уровней атомов первых двух элементов подгруппы можно представить так:



В невозбужденном состоянии их атомы имеют по 2 неспаренных электрона. Поскольку атомы всей подгруппы имеют на внешнем уровне свободные орбитали, то при переходе в возбужденное состояние распаривают электроны s -подуровней (показано пунктирными стрелками). В соединениях элементы подгруппы углерода проявляют степень окисления +4 и -4, а также +2, причем последняя с увеличением заряда ядра становится более характерной. Для углерода, кремния и германия наиболее типична степень окисления +4, для свинца +2. Степень окисления -4 в последовательности $C-Pb$ становится все менее харак-

терной. Некоторые свойства элементов подгруппы углерода приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1. Свойства элементов подгруппы углерода

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
1. Порядковый номер	6	14	32	50	82
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
3. Энергия ионизации атома, эВ	11,3	8,2	7,9	7,3	7,4
4. Относительная электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
5. Степень окисления в соединениях	+4, +2, -4	+4, +2, -4	+4, -4	+4, +2, -4	+4, +2, -4
6. Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175

Элементы подгруппы углерода образуют оксиды общей формулы RO_2 и RO , а водородные соединения — формулы RH_4 . Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидраты остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у гидратов германия, а основные — у гидратов свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений RH_4 : CH_4 — прочное вещество, а PbH_4 в свободном виде не выделено. В подгруппе с ростом порядкового номера уменьшается энергия ионизации атома и увеличивается атомный радиус (пп. 3 и 6 табл. 11.1), т. е. неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

§ 11.2. Углерод и его свойства

Нахождение в природе. В природе углерод встречается в свободном состоянии в виде алмаза, графита и карбина, в соединениях — в виде каменного и бурого углей и нефти. Входит в состав природных карбонатов: известняка, мрамора, мела $CaCO_3$, магнезита $MgCO_3$, доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Является главной составной частью органических веществ. Содержание углерода в земной коре 0,1%. В воздухе содержится оксид углерода (IV).

Физические свойства. Аллотропные модификации углерода — алмаз, графит и карбин — имеют резко различные физические свойства. Это объясняется строением их кристаллических решеток.

Алмаз — бесцветное кристаллическое вещество с атомной решеткой. Атомы углерода в кристаллах алмаза находятся в состо-

янии sp^3 -гибридизации (см. § 3.2). Они связаны прочными ковалентными неполярными связями. Каждый атом углерода в алмазе окружен четырьмя другими, расположенными от него в направлениях от центра тетраэдра к его вершинам (четыре σ -связи, рис. 11.1). Все это обуславливает исключительную твердость, значительную плотность (3,5 г/см³) и другие характерные свойства алмаза. Поэтому его широко применяют для резки стекла, бурения горных пород и шлифования особо твердых минералов. Алмаз плохо проводит теплоту и практически не проводит электрический ток. Образцы его в чистом виде сильно преломляются (светятся). Поэтому из алмазов делают украшения (бриллианты).

Крупные месторождения алмазов открыты в Якутии. Кроме того, с 1961 г. налажено промышленное производство их из графита.

Графит — темно-серое кристаллическое вещество со слабым, металлическим блеском, жирное на ощупь. Атомы углерода в кристаллах графита находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (см. § 3.2). Они объединены в плоские слои, состоящие из правильных шестиугольников (рис. 11.2). В них каждый атом углерода связан прочными ковалентными связями с тремя соседними атомами (три σ -связи).

Связи направлены друг к другу под углом 120°. Четвертый валентный электрон каждого атома в слое остается подвижным, как в металле, и может перемещаться от одного атома углерода к другому. За счет таких электронов возникает металлическая связь. Этим объясняется хорошая электрическая проводимость графита (но хуже, чем у металлов), а также его теплопроводность и металлический блеск.

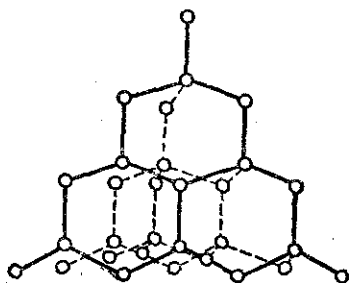


Рис. 11.1. Кристаллическая решетка алмаза

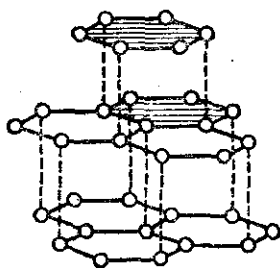


Рис. 11.2. Кристаллическая решетка графита

Расстояние между слоями в графите довольно велико (0,335 нм), а силы взаимодействия между ними сравнительно слабы (это в основном межмолекулярные силы). Поэтому графит расщепляется на тонкие чешуйки, которые сами по себе очень прочны. Чешуйки легко прилипают к бумаге.

Графит применяется для производства грифелей карандашей, а также электродов (в промышленном электролизе). В смеси с техническими маслами используется в качестве смазочного материала: его чешуйки устраняют неровности смазываемой поверхности. Поскольку он тугоплавок и хорошо переносит резкую смену температур, из смеси графита и глины изготавливают плавильные тигли для металлургии. Используется графит и в ядерных реакторах в качестве замедлителя нейтронов.

Встречается графит в виде крупных залежей в Сибири, на Алтае и в других местах. налажено также производство графита искусственным путем из кокса.

Карбин — мелкокристаллический порошок черного цвета. Впервые синтезирован в 60-х годах российскими химиками, позднее был найден в природе. Кристаллы карбина состоят из линейных цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися одинарными и тройными связями:



По твердости карбин превосходит графит, но значительно уступает алмазу. Обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании до 2800 °С без доступа воздуха превращается в графит.

Природный углерод как элемент состоит из двух изотопов: $^{12}_6\text{C}$ (98,892%) и $^{13}_6\text{C}$ (1,108%). Кроме того, в атмосфере обнаружены незначительные примеси радиоактивного изотопа $^{14}_6\text{C}$, который получают искусственным путем и широко применяют в научных исследованиях.

Уголь. При термическом разложении углеродистых соединений образуется черная масса — уголь и выделяются летучие продукты. Уголь представляет собой тонкоизмельченный графит. Наиболее важными сортами угля являются кокс, древесный уголь и сажа.

Кокс получается при нагревании каменного угля без доступа воздуха. Применяется в металлургии в качестве восстановителя.

Древесный уголь получается при обугливания древесины (нагревании без доступа или при незначительном доступе воздуха).

Применяется в металлургической промышленности, в кузнечных горнах, для получения черного пороха, поглощения газов, а также в быту.

Сажа получается из углеводов (природного газа, ацетилена, скипидара и др.) сжиганием их при ограниченном доступе воздуха (или термическим разложением в отсутствие воздуха). Применяется как наполнитель в производстве резины, а также для изготовления черных красок (типографская краска, тушь) и сапожной ваксы.

Стеклоуглерод — пример существования углерода в аморфной форме. Он также получается термическим разложением углеродистых соединений. Обладает уникальными свойствами: большой физической прочностью, малой плотностью, электрической проводимостью, тугоплавкостью и устойчивостью к агрессивным средам. Поэтому применяется для изготовления аппаратуры для сильно агрессивных сред, а также в авиации и космонавтике.

Адсорбция. Уголь (особенно древесный) обладает большой адсорбционной способностью.

Адсорбцией называется свойство угля и других твердых или жидких веществ удерживать на своей поверхности пары, газы и растворенные вещества.

Вещества, на поверхности которых происходит адсорбция, называются *адсорбентами*. Адсорбируемые вещества называют *адсорбатами*. Если, например, раствор чернил взболтать с мелко растертым углем, а затем смесь профильтровать, то в фильтрате будет бесцветная жидкость — вода. В этом случае вся растворенная краска адсорбируется углем. Уголь — адсорбент, краска — адсорбат.

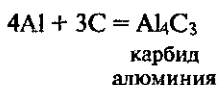
В технике в качестве адсорбентов применяют алюмосиликаты, синтетические смолы и другие вещества.

Адсорбционная способность угля обуславливается его пористостью. Чем больше пор, тем больше поверхность угля и тем больше адсорбционная способность. Обычно поры древесного угля частично заполнены различными веществами, что снижает его адсорбционную способность. Для усиления адсорбции уголь подвергают специальной обработке — нагревают в струе водяного пара, чтобы освободить его поры от загрязняющих веществ. Обработанный таким образом уголь называется *активным*.

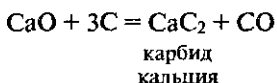
Активный уголь широко применяется для очистки сахарного сиропа от примесей, придающих ему желтый цвет, для очистки растительных масел и жиров. В медицине таблетки из активного угля («карболен») используются для удаления вредных веществ из орга-

низма. Активный уголь применяется в противогазах для поглощения отравляющих веществ. Фильтрующий противогаз, созданный Н. Д. Зелинским, использовался в мировой войне 1914—1918 гг., что позволило спасти жизнь многим десяткам тысяч людей.

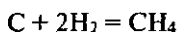
Химические свойства. При обычной температуре уголь весьма инертен. Его химическая активность проявляется лишь при высоких температурах. В качестве окислителя уголь реагирует с некоторыми металлами и неметаллами. Соединения углерода с металлами называются *карбидами*. Например:



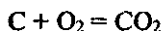
Большое практическое значение имеет карбид кальция, который получается нагреванием извести CaO и кокса в электропечах:



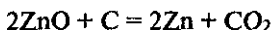
С водородом уголь в присутствии никелевого катализатора и при нагревании образует метан — основную составную часть природных горючих газов:



Однако для угля более характерны реакции, в которых он проявляет восстановительные свойства. Это имеет место при полном сгорании углерода любой аллотропной модификации:



Уголь восстанавливает железо, медь, цинк, свинец и другие металлы из их оксидов, что широко используется в металлургии при получении этих металлов. Например:



Очень важное химическое свойство углерода — способность его атомов образовывать прочные связи между собой — углеродные цепи (см. ч. III. Органическая химия).

§ 11.3. Оксиды углерода. Угольная кислота

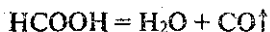
Известны два оксида углерода: CO и CO₂.

Оксид углерода (II). Оксид углерода (II) CO образуется в процессе сгорания угля при недостатке кислорода. В промышленно-

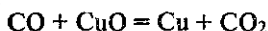
сти его получают пропуская углекислый газ над раскаленным углем при высокой температуре:



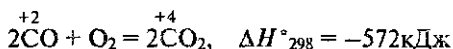
В лабораторных условиях оксид углерода (II) получают действием концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту при нагревании (серная кислота отнимает воду):



Оксид углерода (II) — бесцветный газ, без запаха, чрезвычайно ядовитый. Допустимое содержание CO в производственных помещениях составляет 0,03 мг в 1 л воздуха. В количествах, опасных для жизни, он содержится в выхлопных газах автомобиля. Поэтому гаражи должны хорошо проветриваться, особенно при пуске двигателей. При высоких температурах оксид углерода (II) — сильный восстановитель. Он восстанавливает многие металлы из их оксидов. Например:



Это свойство оксида углерода (II) используется при выплавке металлов из руд. На воздухе оксид углерода (II) горит синим пламенем с выделением большого количества теплоты:



Поэтому он вместе с другими газами входит в состав некоторых видов газообразного топлива — генераторного и водяного газов. В оксиде углерода (II) валентность углерода равна трем, а степень окисления углерода +2. Объяснение приведено в § 3.10.

Оксид углерода (IV). Оксид углерода (IV) CO₂ (или углекислый газ) образуется в природе при горении и гниении органических веществ. Содержится в воздухе (объемная доля 0,03%), а также во многих минеральных источниках (нарзан, боржоми и др.). Выделяется при дыхании животных и растений.

В лабораторных условиях CO₂ получается действием соляной кислоты на мрамор:



В промышленности оксид углерода (IV) получается при обжиге известняка:

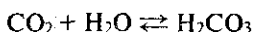


Структурную формулу молекулы CO_2 можно изобразить так: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Она имеет линейную форму. Связь углерода с кислородом полярная, однако благодаря симметричному расположению связей сама молекула CO_2 неполярна (см. рис. 3.13, а).

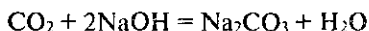
Оксид углерода (IV) — бесцветное газообразное вещество. Он в 1,5 раза тяжелее воздуха, поэтому его можно переливать из одного сосуда в другой. Не поддерживает горения и дыхания. Зажженная лучинка в нем гаснет, а человек и животные при большой концентрации оксида углерода (IV) задыхаются. Часто в опасных количествах он скапливается в шахтах, колодцах и погребах.

CO_2 сжижается при комнатной температуре под давлением 6 МПа. В жидком состоянии хранится и транспортируется в стальных баллонах. При открывании вентиля баллона жидкий оксид углерода (IV) испаряется, в результате чего происходит сильное охлаждение и часть газа переходит в снегообразную массу. Твердый оксид углерода (IV) называют сухим льдом.

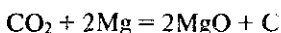
Оксид углерода (IV) проявляет свойства кислотного оксида: взаимодействует с водой и растворами щелочей. При комнатной температуре в 1 объеме воды растворяется примерно 1 объем CO_2 . При этом образуется угольная кислота. Реакция обратимая:



Равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ, т. е. очень мало растворенного CO_2 превращается в кислоту. При взаимодействии с растворами щелочей образуются соли:



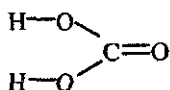
CO_2 при высоких температурах проявляет свойства окислителя: взаимодействует с углем и активными металлами. Например:



Подожженная лента магния горит в атмосфере углекислого газа.

Оксид углерода (IV) применяется при производстве соды, сахара, для газирования воды и напитков, в жидком виде — в огнетушителях. Сухой лед используется для хранения скоропортящихся продуктов.

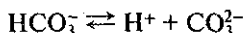
Угольная кислота. Угольная кислота существует только в растворе. При нагревании она разлагается на оксид углерода (IV) и воду. В молекуле угольной кислоты атомы водорода связаны с атомами кислорода:



Как двухосновная она диссоциирует ступенчато. Сначала



и далее в очень малой степени

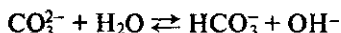


Угольная кислота относится к слабым электролитам.

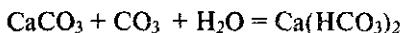
§ 11.4. Соли угольной кислоты

Угольная кислота образует два ряда солей: средние — карбонаты и кислые — гидрокарбонаты. Они проявляют общие свойства солей. Карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде.

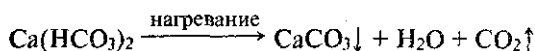
Соли угольной кислоты — соединения устойчивые, хотя сама кислота неустойчива. Они могут быть получены при взаимодействии кислоты со щелочью. Вследствие гидролиза растворы карбонатов щелочных металлов и аммония имеют щелочную реакцию:



Карбонаты щелочно-земельных металлов в воде мало растворимы. Гидрокарбонаты, напротив, растворимы. Гидрокарбонаты образуются из карбонатов, оксида углерода (IV) и воды:



При кипячении растворов гидрокарбонатов они превращаются в карбонаты:



Наибольшее практическое значение имеют следующие соли угольной кислоты.

Карбонат натрия Na_2CO_3 , технические названия: сода, углекислая сода. Это белый порошок, хорошо растворимый в воде. Из водного раствора кристаллизуется в виде кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эти кристаллогидраты называются кристаллической содой. При прокаливании образуется безводная, или кальцинированная, сода

Na_2CO_3 (от слова кальцинация — прокаливание). Из кальцинированной соды получают другие ее виды: кристаллическую, питьевую. Сода применяется в производстве стекла, мыла, бумаги, в домашнем обиходе в качестве моющего средства и т. д.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , технические названия: питьевая сода, двууглекислая сода. Это белый порошок, мало растворимый в воде. При нагревании (до 100°C) легко разлагается:

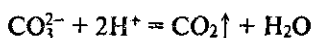


Питьевая сода применяется в медицине (принимается внутрь при изжоге), в домашнем обиходе, для производства искусственных минеральных вод и снаряжения огнетушителей, в кондитерском деле и хлебопечении.

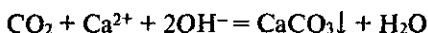
Карбонат калия K_2CO_3 , или поташ, — белый порошок, хорошо растворимый в воде. Содержится в золе растений. Применяется в производстве жидкого мыла, оптического тугоплавкого стекла, пигментов.

Карбонат кальция CaCO_3 встречается в природе в виде мела, мрамора и известняка, которые применяют в строительном деле. Из известняка получают известь и оксид углерода (IV).

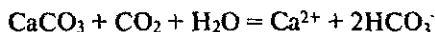
Качественная реакция на карбонат-ион. Важнейшей реакцией на карбонат-ион CO_3^{2-} является действие разбавленных минеральных кислот — соляной или серной. При этом с шипением выделяются пузырьки оксида углерода (IV), при пропускании которого через раствор гидроксида кальция (известковую воду) раствор мутнеет в результате образования CaCO_3 .



и далее



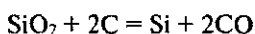
При избытке CO_2 помутнение исчезает:



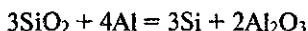
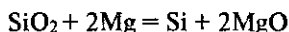
§ 11.5. Кремний и его свойства

Нахождение в природе. Кремний после кислорода — самый распространенный элемент на Земле. Он составляет 27,6% массы земной коры. В природе находится главным образом в виде оксида кремния (IV) SiO_2 и солей кремниевых кислот — силикатов. Они образуют оболочку земной коры. Соединения кремния содержатся в организмах растений и животных.

Получение и применение. В промышленности кремний получают восстановлением SiO_2 коксом в электрических печах:



В лаборатории в качестве восстановителей используют магниий или алюминий:



Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахло-рида кремния парами цинка:



Кремний используют в качестве полупроводника. Из него изготовляют так называемые солнечные батареи, превращающие световую энергию в электрическую (питание радиостановок космических кораблей). Кремний используют в металлургии для получения кремнистых сталей, обладающих высокой жаростойкостью и кислотоупорностью.

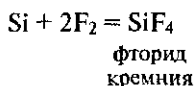
Физические свойства. Кристаллический кремний — вещество темно-серого цвета со стальным блеском. Структура кремния аналогична структуре алмаза. В его кристалле каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя другими и связан с ними ковалентной связью, которая значительно слабее, чем между атомами углерода в алмазе. В кристалле кремния даже при обычных условиях часть ковалентных связей разрушается. Поэтому в нем имеются свободные электроны, которые обуславливают небольшую электрическую проводимость. При освещении и нагревании увеличивается число разрушаемых связей, а значит, увеличивается число свободных электронов и возрастает электрическая проводимость. Так следует объяснять полупроводниковые свойства кремния.

Кремний очень хрупок, его плотность $2,33 \text{ г/см}^3$. Как и уголь, относится к тугоплавким веществам.

Кремний состоит из трех стабильных изотопов: $^{28}_{14}\text{Si}$ (92,27%), $^{29}_{14}\text{Si}$ (4,68%) и $^{30}_{14}\text{Si}$ (3,05%).

Химические свойства. По химическим свойствам кремний, как и углерод, является неметаллом, но его неметалличность выражена слабее, так как он имеет больший атомный радиус (п. 6 табл. 11.1). Поскольку у атомов кремния на внешнем энергетическом уровне находится 4 электрона, то для кремния характерна степень окисления как -4 , так и $+4$ (известно соединение кремния, где его степень окисления равна $+2$).

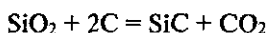
Кремний при обычных условиях довольно инертен, что следует объяснить прочностью его кристаллической решетки. Непосредственно он взаимодействует только со фтором:



Кислоты (кроме смеси плавиковой HF и азотной HNO₃) на кремний не действуют. Однако он растворяется в гидроксидах щелочных металлов, образуя силикат и водород:

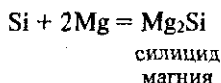


При высокой температуре в электрической печи из смеси песка и кокса получается карбид кремния SiC (карборунд):

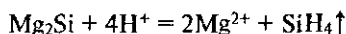


Карборунд имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, в которой каждый атом кремния окружен четырьмя атомами углерода и наоборот, а ковалентные связи очень прочны, как в алмазе. Поэтому по твердости он близок к алмазу. Из карбида кремния изготавливают точильные камни и шлифовальные круги.

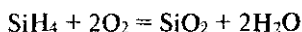
Соединения металлов с кремнием называются *силицидами*. Например:



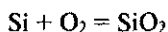
При действии на силицид соляной кислотой получается простейшее водородное соединение кремния — *силан* SiH₄.



Силан — ядовитый газ с неприятным запахом, самовоспламеняется на воздухе:



Измельченный кремний при нагревании с кислородом сгорает, образуя оксид кремния (IV):

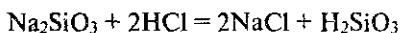


При этом выделяется большое количество теплоты, что указывает на большую прочность связи между атомами в SiO₂.

При высоких температурах кремний восстанавливает многие металлы из их оксидов.

§ 11.6. Оксид кремния (IV) и кремниевая кислота

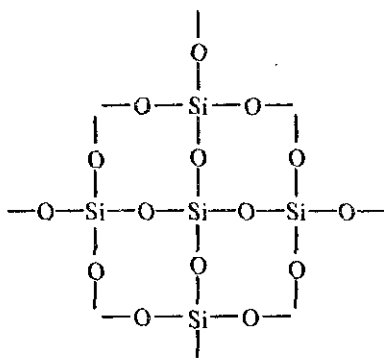
Оксид кремния (IV) называют также кремнеземом. Это твердое тугоплавкое вещество, широко распространенное в природе в двух видах: 1) кристаллический кремнезем — в виде минерала кварца и его разновидностей (горный хрусталь, халцедон, агат, яшма, кремнь); кварц составляет основу кварцевых песков, широко используемых в строительстве и в силикатной промышленности; 2) аморфный кремнезем — в виде минерала опала состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; землистыми формами аморфного кремнезема являются диатомит, трепел (инфузорная земля); примером искусственного аморфного безводного кремнезема может служить силикагель, который получается из метасиликата натрия:



Силикагель имеет развитую поверхность, а поэтому хорошо адсорбирует влагу.

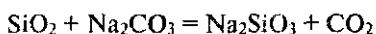
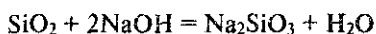
При 1710° кварц плавится. При быстром охлаждении расплавленной массы образуется кварцевое стекло. Оно имеет очень малый коэффициент расширения, благодаря чему раскаленное кварцевое стекло не трескается при быстром охлаждении водой. Из кварцевого стекла изготавливают лабораторную посуду и приборы для научных исследований.

Простейшая формула оксида кремния (IV) SiO_2 аналогична формуле оксида углерода (IV) CO_2 . Между тем физические свойства их резко отличаются (SiO_2 — твердое вещество, CO_2 — газ). Это различие объясняется строением кристаллических решеток. CO_2 кристаллизуется в молекулярной решетке, SiO_2 — в атомной. Структуру SiO_2 в плоскостном изображении можно представить так:

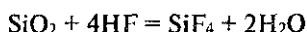


Координационное число атома углерода в твердом CO_2 равно 2, а кремния в SiO_2 равно 4. Каждый атом кремния заключен в тетраэдр из 4 атомов кислорода. При этом атом кремния находится в центре, а по вершинам тетраэдра расположены атомы кислорода. Весь кусок кремнезема можно рассматривать как кристалл, формула которого $(\text{SiO}_2)_n$. Такое строение оксида кремния (IV) обуславливает его высокую твердость и тугоплавкость.

По химическим свойствам оксид кремния (IV) SiO_2 относится к кислотным оксидам. При сплавлении его с твердыми щелочами, основными оксидами и карбонатами образуются соли кремниевой кислоты:

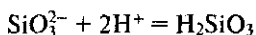


С оксидом кремния (IV) взаимодействует только плавиковая кислота:



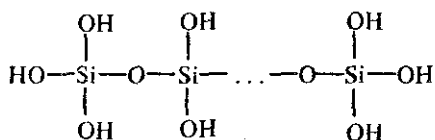
С помощью этой реакции производится травление стекла.

В воде оксид кремния (IV) не растворяется и с ней химически не взаимодействует. Поэтому кремниевую кислоту получают косвенным путем, действуя кислотой на раствор силиката калия или натрия:



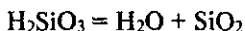
При этом кремниевая кислота (в зависимости от концентрации исходных растворов соли и кислоты) может быть получена как в виде студнеобразной массы, содержащей воду, так и в виде коллоидного раствора (золя).

Кремниевая кислота построена из тетраэдрических структурных звеньев (в каждом таком звене атом кремния находится в центре тетраэдра, а по вершинам расположены атомы кислорода). Структурные звенья, объединяясь в цепи, образуют более устойчивые поликремниевые кислоты:

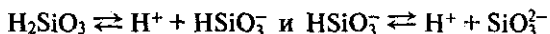


Состав такого соединения можно выразить формулой $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$. Однако обычно кремниевую кислоту изображают формулой H_2SiO_3 .

H_2SiO_3 — кислота очень слабая, в воде мало растворима. При нагревании легко распадается аналогично угольной кислоте:



Будучи двухосновной кислотой, диссоциирует ступенчато:



§ 11.7. Понятие о коллоидных растворах

В природе и технике часто встречаются дисперсные системы, в которых одно вещество равномерно распределено в виде частиц внутри другого вещества.

В дисперсных системах различают *дисперсную фазу* — мелко-раздробленное вещество и *дисперсионную среду* — однородное вещество, в котором распределена дисперсная фаза. Например, в мутной воде, содержащей глину, дисперсной фазой являются твердые частички глины, а дисперсионной средой — вода; в тумане дисперсная фаза — частички жидкости, дисперсионная среда — воздух; в дыме дисперсная фаза — твердые частички угля, дисперсионная среда — воздух; в молоке — дисперсная фаза — частички жира, дисперсионная среда — жидкость и т. д.

К дисперсным системам относятся обычные (истинные) растворы, коллоидные растворы, а также суспензии и эмульсии. Они отличаются друг от друга прежде всего размерами частиц, т. е. степенью дисперсности (раздробленности).

Системы с размером частиц менее 1 нм* представляют собой *истинные растворы*, состоящие из молекул или ионов растворенного вещества. Их следует рассматривать как однофазную систему. Системы с размерами частиц больше 100 нм — это *грубодисперсные системы* — суспензии и эмульсии.

Суспензии — это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионной средой — жидкость, — причем твердое вещество практически нерастворимо в жидкости. Чтобы приготовить суспензию, надо вещество измельчить до тонкого порошка, высыпать в жидкость, в которой вещество не растворяется, и хорошо взболтать (например, взбалтывание глины в воде). Со временем частички выпадут на дно сосуда.

* нм — нанометр (1 нм = 10^{-9} м).

Очевидно, чем меньше частички, тем дольше будет сохраняться суспензия.

Эмульсии — это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями, взаимно не смешивающимися. Из воды и масла можно приготовить эмульсию длительным встряхиванием смеси. Примером эмульсии является молоко, в котором мелкие шарики жира плавают в жидкости.

Суспензии и эмульсии — двухфазные системы.

Коллоидные растворы — это высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100 нм. Как видно, коллоидные растворы по размерам частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями. Коллоидные частицы обычно состоят из большого числа молекул или ионов.

Коллоидные растворы иначе называют *золями*. Их получают дисперсионными и конденсационными методами. Диспергирование чаще всего производят при помощи особых «коллоидных мельниц». При конденсационном методе коллоидные частицы образуются за счет объединения атомов или молекул в агрегаты. Так, если возбудить в воде дуговой электрический разряд между двумя проволоками из серебра, то пары металла конденсируются в коллоидные частицы. При протекании многих химических реакций также происходит конденсация и образуются высокодисперсные системы (выпадение осадков, протекание гидролиза, окислительно-восстановительные реакции и т. д.).

Золи обладают рядом специфических свойств, которые подробно изучает **коллоидная химия**. Так, золи в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску, а у истинных растворов она одинаковая. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для зольей характерен эффект Тиндаля, т. е. рассеяние света коллоидными частицами. При пропускании через золь пучка света появляется светлый конус, видимый в затемненном помещении (рис. 11.3). Так можно распознать, является данный раствор коллоидным или истинным.

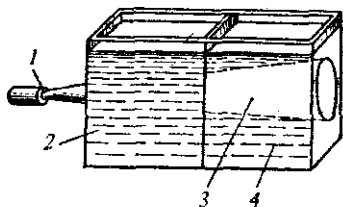


Рис. 11.3. Прохождение луча света через истинный и коллоидный растворы:

1 — источник света; 2 — истинный раствор; 3 — световой конус; 4 — коллоидный раствор (золь)

Одним из важных свойств золей является то, что их частицы имеют электрические заряды одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. При этом частицы одних золей, например металлов, сульфидов, кремниевой и оловянной кислот, имеют отрицательный заряд, других, например гидроксидов, оксидов металлов, — положительный заряд. Возникновение заряда объясняется адсорбцией коллоидными частицами ионов из раствора.

Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Соединение частиц в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*, а осаждение их под влиянием силы тяжести — *седиментацией*.

Обычно коагуляция происходит при прибавлении к золю: 1) электролита, 2) другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд, и 3) при нагревании.

При определенных условиях коагуляция золей приводит к образованию студенистой массы, называемой гелем. В этом случае вся масса коллоидных частиц, связывая растворитель, переходит в своеобразное полужидкое-полутвердое состояние. От гелей следует отличать *студни* — растворы высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных жидкостях (системы гомогенные). Их можно получить при набухании твердых полимеров в определенных жидкостях.

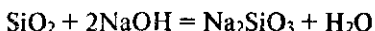
Значение золей исключительно велико, так как они более распространены, чем истинные растворы. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — все это сложные золи. С золями связано получение искусственных волокон, дубление кож, крашение, изготовление клеев, лаков, пленок, чернил. Много золей в почве, и они имеют первостепенное значение для ее плодородия. Силикагель, т. е. обезвоженная кремниевая кислота, широко используется при очистке жидкостей и газов.

§ 11.8. Соли кремниевой кислоты

Соли кремниевой кислоты называются *силикатами*. Их состав обычно изображают формулой в виде соединений оксидов элементов. Например, силикат кальция CaSiO_3 можно выразить так: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

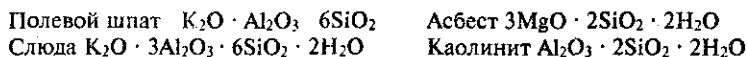
Силикаты состава $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R_2O — оксиды натрия или калия, называются *растворимым стеклом*, а их концентрированные водные растворы — *жидким стеклом*. Наибольшее значение имеет натриевое растворимое стекло. В технике его получают как сплавлением кварцевого песка с содой, так и обра-

боткой аморфного кремнезема концентрированным раствором щелочи:



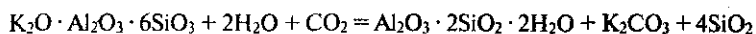
Жидкое стекло применяется в качестве связующего при изготовлении кислотоупорных бетонов, а также для изготовления замазок, конторского клея. Им пропитывают ткани, дерево и бумагу для придания им огнестойкости и водонепроницаемости.

Природные соединения кремния. Земная кора состоит из оксида кремния (IV) и различных силикатов. Природные силикаты имеют сложный состав и строение. Вот состав некоторых природных силикатов:



Силикаты, содержащие в своем составе также оксид алюминия, называются *алюмосиликатами*. Из названных выше силикатов алюмосиликатами являются полевой шпат, каолинит и слюда. В природе наиболее распространены именно алюмосиликаты, например полевые шпаты. Распространены также смеси различных силикатов. Так, горные породы — граниты и гнейсы — состоят из кристалликов кварца, полевого шпата и слюды.

Горные породы и минералы на поверхности земли под действием температуры, а затем влаги и углекислого газа выветриваются, т. е. медленно разрушаются. Процесс выветривания полевого шпата можно выразить уравнением реакции



Основным продуктом разрушения является минерал каолинит — главная составная часть белой глины. В результате выветривания горных пород образовались залежи глины, песка и солей.

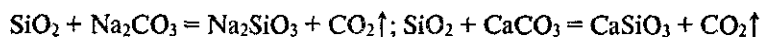
§ 11.9. Получение стекла и цемента

Из искусственных силикатов наибольшее значение имеют стекло, цемент и керамика*.

* Керамикой называют материалы и различные изделия, вырабатываемые из природных глин путем формовки, сушки и обжига. Это кирпич, облицовочные плитки, черепица, трубы, глиняная посуда, фарфоровые и фаянсовые изделия и др.

Стекло. Состав обычного оконного стекла примерно выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

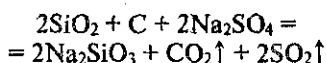
Стекло получают сплавлением в специальных печах смеси соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 и белого песка SiO_2 . Химизм процесса можно представить так: при сплавлении образуются силикаты натрия и кальция:



Эти силикаты и кремнезем (он берется в избытке) сплавляют в массу, которая постепенно охлаждается:



Часто в производстве стекла соду заменяют сульфатом натрия и углем. В этом случае силикат натрия получается согласно уравнению реакции



Для получения специального стекла изменяют состав исходной смеси. Заменяя соду Na_2CO_3 поташом K_2CO_3 , получают тугоплавкое стекло (для химической посуды). Заменяя мел CaCO_3 оксидом свинца (II) PbO , а соду поташом, получают *хрустальное стекло*. Оно обладает большой лучепреломляющей способностью и применяется для изготовления художественной посуды. Добавки оксидов металлов к исходной смеси придают стеклу различную окраску: оксид хрома (III) Cr_2O_3 — зеленую, оксид кобальта (II) CoO — синюю, оксид марганца (IV) MnO_2 — красновато-лиловую и т. д. Стекла при повышении температуры постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние. Обратный процесс также осуществляется постепенно — стеклянная масса загустевает по мере остывания. На этом свойстве стекла основано формирование из него различных изделий. С помощью машин из стеклянной массы вытягивают листовое стекло (рис. 11.4).

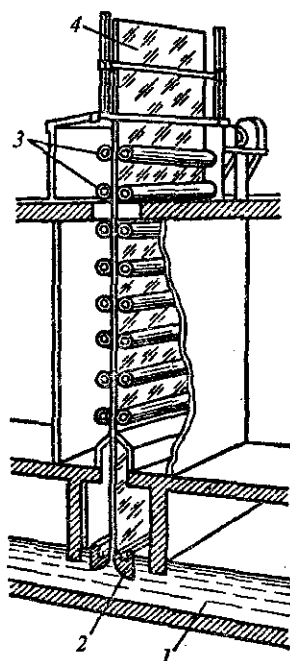


Рис. 11.4. Машина для вытягивания листового стекла: 1 — расплавленное стекло; 2 — лодочка; 3 — вальцы; 4 — стеклянная лента

Из стекла изготавливаются волокна и ткани для технических нужд. Освоен выпуск стеклокристаллических материалов — *ситаллов*, которые по сравнению со стеклом имеют большую прочность. Из них изготавливают электрические изоляторы, посуду и т. п.

Цемент. Обычный силикатный цемент, или портландцемент, представляет собой зеленовато-серый порошок, который при смешении с водой затвердевает на воздухе (или в воде) в камнеподобную массу. Обычно его получают обжигом (1400—1600 °С) до спекания сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины.

Прокаливание производится в специальных цилиндрических вращающихся печах. Получаемая спекшаяся зернистая масса называется *клинкером*. Это полуфабрикат. Клинкер с соответствующими добавками размалывают в тонкий порошок в шаровых мельницах и получают окончательный продукт.

В природе встречаются породы, которые содержат известняк и глину в соотношениях, необходимых для получения портландцемента. Их называют *мергелями*. Большие залежи мергеля находятся в районе Новороссийска; на их основе работают крупные цементные заводы.

Сырьевую смесь готовят и искусственным путем. Регулируя состав смеси, получают различные виды цемента — быстро твердеющие, морозостойкие, коррозионностойкие и др.

Из смеси цемента, воды и наполнителей (песок, гравий, щебень, шлак) после их затвердевания получают искусственный камень — *бетон*. Смесь этих материалов до затвердевания называется бетонной смесью. При затвердевании цементное тесто связывает зерна наполнителей. Затвердевание происходит даже в воде. Бетон со стальной арматурой (внутренним каркасом) называется *железобетоном*. Бетон и железобетон в больших количествах идут на сооружение гидроэлектростанций, дорог, несущих конструкций зданий.

Разработаны и изготавливаются также бетоны, в которых в качестве вяжущего используются органические полимеры или полимеры совместно с цементом. Это так называемые *пластобетоны*, обладающие особыми свойствами.

Производство стекла, цемента и керамики относится к силикатной промышленности, перерабатывающей природные соединения кремния.

§ 11.10. Решение типовых задач

Задача 1. При прокаливании кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 10,0 г произошло частичное удаление воды. Определите

формулу полученного кристаллогидрата, если его масса равна 7,84 г.

Решение. Составляем уравнение процесса:



где x — число молей воды, содержащихся в 1 моль полученного кристаллогидрата.

Рассчитываем количество вещества $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятого для прокаливании:

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})};$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{10}{250} \text{ моль} = 0,04 \text{ моль.}$$

Количество вещества полученного кристаллогидрата также равно 0,04 моль, т. е. $n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,04$ моль, что следует из уравнения процесса.

Количество вещества воды в исходном кристаллогидрате составляет

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 5 n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 0,04 \text{ моль} = 0,2 \text{ моль.}$$

Вычисляем массу и количество вещества воды удаленной из кристаллогидрата и оставшейся в нем:

$$m_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - m(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O});$$

$$m_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O}) = (10,0 - 7,84) \text{ г} = 2,16 \text{ г};$$

$$n_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,16}{18} \text{ моль} = 0,12 \text{ моль};$$

$$n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O});$$

$$n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) = (0,2 - 0,12) \text{ моль} = 0,08 \text{ моль.}$$

Рассчитываем коэффициент x :

$$x = \frac{n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})}; \quad x = \frac{0,08}{0,04} = 2.$$

Таким образом, формула кристаллогидрата — $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Задача 2. В процессе производства соляной кислоты хлороводород получили, используя хлор объемом 560 л (нормальные условия) и

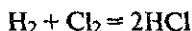
избыток водорода. Полученный газ растворили в воде массой 4,175 кг. Определите массовую долю хлороводорода в соляной кислоте.

Решение. Определяем количество вещества хлора, взятого для синтеза хлороводорода:

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V_m}; \quad n(\text{Cl}_2) = \frac{560}{22,4} \text{ моль} = 25 \text{ моль},$$

где $V(\text{Cl}_2)$ – объем хлора при нормальных условиях; V_m – молярный объем газов при нормальных условиях.

Из уравнения реакции синтеза хлороводорода из простых веществ



следует, что

$$n(\text{HCl}) = 2n(\text{Cl}_2); \quad n(\text{HCl}) = 2 \cdot 25 \text{ моль} = 50 \text{ моль},$$

где $n(\text{HCl})$ – количество вещества полученного хлороводорода.

Рассчитываем массу образовавшегося хлороводорода:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl});$$

$$m(\text{HCl}) = 50 \cdot 36,5 \text{ г} = 1825 \text{ г} = 1,825 \text{ кг}.$$

Вычисляем массу полученного раствора:

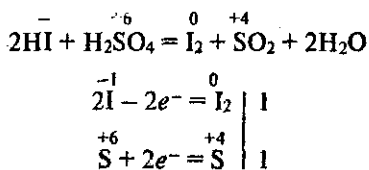
$$m = m(\text{HCl}) + m(\text{H}_2\text{O}); \quad m = (1,825 + 4,175) \text{ кг} = 6 \text{ кг}.$$

Определяем массовую долю хлороводорода в соляной кислоте:

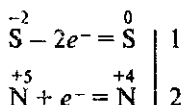
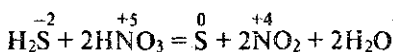
$$w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m}; \quad w(\text{HCl}) = \frac{1,825}{6} \approx 0,304, \text{ или } 30,4\%.$$

Задача 3. Приведите примеры химических процессов, в которых: а) кислота реагирует с кислотой; б) слабая кислота вытесняет сильную из раствора ее соли.

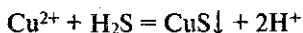
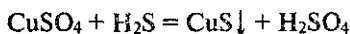
Решение. а) Кислота может реагировать с кислотой, если одна из кислот является восстановителем, а другая – окислителем. Например, иодоводородная кислота HI (восстановитель) будет взаимодействовать с серной кислотой H_2SO_4 (окислитель):



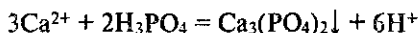
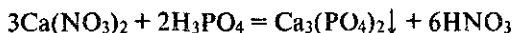
Сероводородная кислота H_2S (восстановитель) будет окисляться азотной кислотой HNO_3 :



б) Слабая кислота может вытеснить сильную из раствора соли сильной кислоты, если один из продуктов реакции очень мало растворим в воде и кислотах. Например, сероводородная кислота вытеснит серную из раствора сульфата меди (II):



Фосфорная кислота вытеснит более сильную азотную кислоту из раствора нитрата кальция:



Глава 12. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

§ 12.1. Положение металлов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

Если в периодической системе элементов Д.И. Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то справа вверх от диагонали будут находиться элементы-неметаллы (исключая элементы побочных подгрупп), а слева внизу — элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных подгрупп). Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером. Руководствуясь делением элементов на семейства (§ 2.8), можно сказать, что к элементам-металлам относятся s -элементы I и II групп, все d - и f -элементы, а также p -элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Как видно, наиболее типичные элементы-металлы расположены в начале периодов (начиная со второго). Таким образом, из 107 элементов 85 являются метал-

лами. В этой книге более подробно рассматриваются металлы главных подгрупп — Na, K, Ca, Al — и побочных подгрупп — Cr, Fe. Даются также общие характеристики подгрупп, в которые входят эти элементы.

Порядок заполнения электронами уровней и подуровней атомов элементов малых и больших периодов см. в § 2.7. Этот параграф следует еще раз внимательно прочитать, обратив особое внимание на строение электронных оболочек атомов элементов-металлов.

§ 12.2. Физические свойства металлов

Механическое воздействие на кристалл с ковалентной связью вызывает смещение отдельных слоев атомов, в результате связи разрываются и кристалл разрушается (рис. 12.1, а). Такое же воздействие на кристалл с металлической связью также вызывает смещение слоев атомов, однако благодаря перемещению электронов по всему кристаллу разрыв связей не происходит (рис. 12.1, б). Для металлов характерна высокая *пластичность*. Она уменьшается в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe. Золото, например, можно прокатывать в листы толщиной не более 0,003 мм, которые используются для позолоты различных предметов.

Для всех металлов характерен металлический блеск, обычно серый цвет и непрозрачность, что связано с наличием свободных электронов.

Тот факт, что металлы обладают хорошей электрической проводимостью, объясняется присутствием в них свободных электронов, которые под влиянием даже небольшой разности потенциалов приобретают направленное движение от отрицательного полюса к положительному.

С повышением температуры усиливаются колебания атомов (ионов), что затрудняет направленное движение электронов и тем самым приводит к уменьшению электрической проводимости.

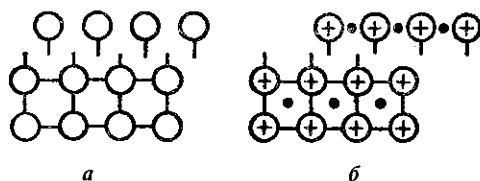


Рис. 12.1. Смещение слоев в кристаллах с решетками:
а — атомной; б — металлической

При низких же температурах колебательное движение, наоборот, сильно уменьшается и электрическая проводимость резко возрастает. Наибольшей электрической проводимостью обладают серебро и медь. За ними следуют золото, алюминий, железо. Наряду с медными изготавливаются и алюминиевые электрические провода.

Кстати отметим, что у неметаллов, обладающих проводимостью, с повышением температуры электрическая проводимость возрастает, что обусловлено ростом числа свободных электронов за счет разрыва ковалентных связей. При низких же температурах неметаллы ток не проводят из-за отсутствия свободных электронов. В этом главное различие между физическими свойствами металлов и неметаллов.

В большинстве случаев при обычных условиях теплопроводность металлов изменяется в такой же последовательности, как их электрическая проводимость. Теплопроводность обуславливается высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры в массе металла. Наибольшая теплопроводность — у серебра и меди, наименьшая — у висмута и ртути.

Различна плотность металлов. Она тем меньше, чем меньше атомная масса элемента-металла и чем больше радиус его атома. Самый легкий из металлов — литий (плотность $0,53 \text{ г/см}^3$), самый тяжелый — осмий (плотность $22,6 \text{ г/см}^3$). Как уже отмечалось, металлы с плотностью меньше 5 г/см^3 называются легкими, остальные — тяжелыми.

Разнообразны температуры плавления и кипения металлов. Самый легкоплавкий металл — ртуть, ее температура плавления — $38,9^\circ\text{C}$, цезий и галлий плавятся соответственно при 29 и $29,8^\circ\text{C}$. Вольфрам — самый тугоплавкий металл, температура его плавления 3390°C . Он применяется для изготовления нитей электроламп. Металлы, плавящиеся при температуре выше 1000°C , называют тугоплавкими, ниже — легкоплавкими.

Сильное различие в температурах плавления и кипения следует объяснить различием прочности химической связи между атомами в металлах. Исследования показали, что в чистом виде металлическая связь характерна лишь для щелочных и щелочно-земельных металлов. Однако у других металлов, и особенно переходных, часть валентных электронов локализована, т. е. осуществляет ковалентные связи между соседними атомами. А поскольку ковалентная связь прочнее металлической, то у переходных металлов температуры плавления и кипения, как это видно

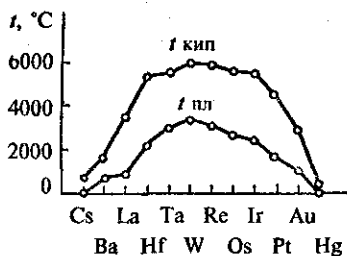


Рис. 12.2. Кривые температур плавления и кипения металлов шестого периода

из рис. 12.2, намного выше, чем у щелочных и щелочно-земельных.

Металлы отличаются по твёрдости. Самый твёрдый металл — хром (режет стекло), а самые мягкие — калий, рубидий и цезий. Они легко режутся ножом.

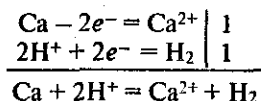
Металлы имеют кристаллическое строение. Большинство из них кристаллизуется в кубической решетке (см. рис. 3.18).

§ 12.3. Химические свойства металлов

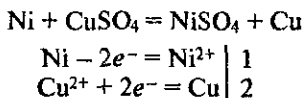
Атомы металлов сравнительно легко отдают валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы. Поэтому металлы являются восстановителями. В этом, собственно, и состоит их главное и наиболее общее химическое свойство.

Очевидно, металлы как восстановители будут вступать в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества, кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие соединения. Соединения металлов с галогенами называются галогенидами, с серой — сульфидами, с азотом — нитридами, с фосфором — фосфидами, с углеродом — карбидами, с кремнием — силицидами, с бором — боридами, с водородом — гидридами и т. д. Многие из этих соединений нашли важное применение в новой технике. Например, бориды металлов используются в радиоэлектронике, а также в ядерной технике в качестве материалов для регулирования нейтронного излучения и защиты от него.

Взаимодействие металлов с кислотами есть окислительно-восстановительный процесс. Окислителем является ион водорода, который принимает электрон от металла:

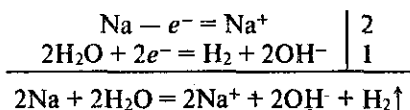


Взаимодействие металлов с водными растворами солей менее активных металлов можно иллюстрировать примером:

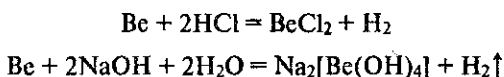


В этом случае происходит отрыв электронов от атомов более активного металла (Ni) и присоединение их ионами менее активного (Cu^{2+}).

Активные металлы взаимодействуют с водой, которая выступает в роли окислителя. Например:



Металлы, гидроксиды которых амфотерны, как правило, взаимодействуют с растворами и кислот, и щелочей. Например:



Таким образом, отношение металлов к неметаллам, кислотам, растворам солей менее активных металлов, к воде и щелочам подтверждает их главное химическое свойство — восстановительную способность.

Металлы могут образовывать химические соединения между собой. Они имеют общее название — *интерметаллические соединения* или *интерметаллиды*. Примером могут служить соединения некоторых металлов с сурьмой: Na_2Sb , Ca_3Sb_2 , NiSb , Ni_4Sb , FeSb_x , ($x = 0,72 - 0,92$). В них чаще всего не соблюдаются степени окисления, характерные в соединениях с неметаллами. Обычно это бертоллиды.

Химическая связь в интерметаллидах преимущественно металлическая. По внешнему виду они похожи на металлы. Твердость интерметаллидов, как правило, выше, а пластичность намного ниже, чем у образующих их металлов. Многие интерметаллиды нашли практическое применение. Например, сурьма-алюминий AlSb , сурьма-индий InSb и другие широко используются как полупроводники.

§ 12.4. Металлы и сплавы в технике

Сплавами называются системы, состоящие из двух или более металлов, а также металлов и неметаллов. Свойства сплавов самые разнообразные и отличаются от исходных компонентов. Так, например, сплав из 40% кадмия (т. пл. 321°C) и 60% висмута (т. пл. 271°C) плавится при температуре 144°C . Сплав золота с серебром характеризуется большой твердостью, в то время как сами эти металлы сравнительно мягкие.

Химическая связь в сплавах металлическая. Поэтому они обладают металлическим блеском, электрической проводимостью и другими свойствами металлов.

Сплавы получают смешиванием металлов в расплавленном состоянии, они затвердевают при последующем охлаждении. При этом возможны следующие типичные случаи.

1. Расплавленные металлы смешиваются между собой в любых соотношениях, неограниченно растворяясь друг в друге. Сюда относятся металлы, кристаллизующиеся в однопипных решетках и имеющие близкие по размерам атомы, например Ag—Cu, Cu—Ni, Ag—Au и др. При охлаждении таких расплавов получают *твердые растворы*.

Кристаллы последних содержат атомы обоих металлов, чем обуславливается их полная однородность. По сравнению с чистыми металлами твердые растворы характеризуются более высокой прочностью, твердостью и химической стойкостью; они пластичны и хорошо проводят электрический ток.

2. Расплавленные металлы смешиваются между собой в любых отношениях, однако при охлаждении твердый раствор не образуется. При затвердевании таких сплавов получается масса, состоящая из мельчайших кристалликов каждого из металлов. Это характерно для сплавов Pb—Sn, Bi—Cd, Ag—Pb и др.

3. Расплавленные металлы при смешивании взаимодействуют друг с другом, образуя химические соединения — *интерметаллиды*. Например, соединения образуют медь и цинк (CuZn, CuZn₃, Cu₃Zn₂), кальций и сурьма (Ca₃Sb₂), натрий и свинец (Na₂Pb, Na₂Pb₅, Na₄Pb) и др. Некоторые сплавы рассматриваются как смеси исходных металлов с продуктами их взаимодействия — интерметаллидами.

В настоящее время некоторые сплавы готовят методом *порошковой металлургии*. Берется смесь металлов в виде порошков, прессуется под большим давлением и спекается при высокой температуре в восстановительной среде. Таким путем получают сверхтвердые сплавы. Большой вклад в изучение сплавов внес Н. С. Курнаков (1860—1941). Он разработал новый метод исследования сплавов — так называемый физико-химический анализ. С помощью этого метода установлены зависимости между составом и свойствами многих сплавов, открылась возможность получать сплавы с заранее заданными свойствами: кислотоупорные, жаропрочные, сверхтвердые и др.

Огромное значение имеют сплавы на основе алюминия и железа. В состав некоторых сплавов входят неметаллы, например углерод, кремний, бор и др.

§ 12.5. Ряд стандартных электродных потенциалов

В средней школе вы изучаете электрохимический ряд напряжений металлов. Более точное название его — *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*. Для некоторых металлов он приведен в табл. 12.1. Как же составляется такой ряд? Почему, например, натрий стоит в нем после кальция? Как этим рядом пользоваться? Ответ на первый вопрос можно дать на основе известных вам сведений. При погружении любого металла в раствор электролита на границе раздела металл/раствор возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом* или *потенциалом электрода*. Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры.

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода не представляется возможным. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно *стандартного водородного электрода*, потенциал которого условно принимают за нуль при всех значениях температуры. Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (электролитически осажденной платиной), которая погружена в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л, и омывается струей газообразного водорода под давлением в 101,325 кПа при 25 °С (рис. 12.3).

Молекулярный водород, проходя через раствор, растворяется и

Таблица 12.1. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Электрод	Усиление окислительных свойств											Усиление восстановительных свойств								
	Окисленная форма	Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
Восстановленная форма	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	2Hg	Ag	Pt	Au	
E°, В	-3,04	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,79	0,80	1,20	1,50	

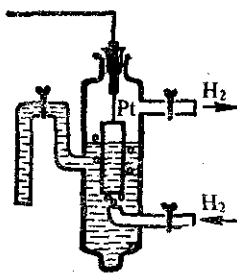


Рис. 12.3. Стандартный водородный электрод

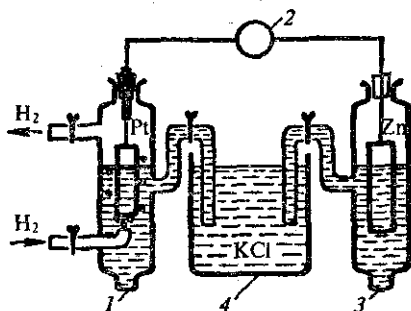
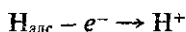


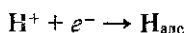
Рис. 12.4. Гальваническая цепь для измерения стандартного электродного потенциала металла:

1 — стандартный водородный электрод; 2 — потенциометр; 3 — определяемый электрод; 4 — раствор хлорида калия

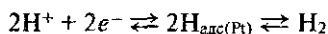
подходит к поверхности платины. На поверхности платины происходит распад молекул водорода на атомы и их адсорбция (закрепление на поверхности). Адсорбированные атомы водорода $H_{\text{адс}}$ ионизируются:



а ионы водорода, принимая электроны, переходят в адсорбированное состояние:



Более полно равновесие в водородном электроде выражается схемой



Среднюю часть этого равновесия обычно опускают, хотя следует иметь в виду, какую большую роль в установлении такого равновесного состояния играет платина.

Если теперь пластинку любого металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, как показано на рис. 12.4, то получится гальванический элемент (электрохимическая цепь), электродвижущую силу (сокращенно ЭДС) которого легко измерить. Эта ЭДС и называется стандартным электродным потенциалом данного электрода (обычно обозначается E°). Таким образом,

электродным потенциалом называют ЭДС гальванического элемента (электрохимической цепи), которая составлена из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Такая цепь изображена на рис. 12.4. Электродный потенциал называют также *окислительно-восстановительным потенциалом*.

При обозначении электродных потенциалов E и стандартных электродных потенциалов E° принято у знаков ставить индекс, соответствующий системе, к которой относится данный потенциал. Так, стандартный электродный потенциал системы $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ обозначают $E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, системы $\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ $E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}}$, а системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ пишут $E^\circ_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}$.

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, получают ряд, представленный в табл. 12.1. В него могут быть включены и другие окислительно-восстановительные системы (в том числе неметаллические) в соответствии со значениями их E° , например $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$ В, $E^\circ_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = 2,87$ В, $E^\circ_{\text{S}/\text{S}^{2-}} = -0,51$ В и т. д. Ряд, представленный в табл. 12.1, можно рассматривать лишь как фрагмент из ряда стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем в водных растворах при 25° , составленный из важнейших металлов*. Исторически этому ряду предшествовал «вытеснительный ряд» Н. Н. Бекетова. Большинство стандартных электродных потенциалов можно определить экспериментально. Однако для щелочных и щелочно-земельных металлов значения E° рассчитывают только теоретически, так как эти металлы взаимодействуют с водой.

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов. Его применяют для выяснения, в какой последовательности восстанавливаются ионы при электролизе (§ 7.7), а также при описании других свойств металлов (§ 10.9 и 12.5).

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов.

* В США приняты противоположные знаки электродных потенциалов: наиболее положительный (+3,04В) у электрода Li^+/Li и наиболее отрицательный (-2,87В) у системы $\text{F}_2/2\text{F}^-$. С таким порядком отсчета можно встретиться и в американской учебной литературе, переведенной на русский язык.

Символ Hg применяется к ртутному электроду, находящемуся в растворе соли ртути (I), ион которой принято изображать в виде димера: $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$.

Как следует из этого ряда, металлический литий — самый сильный восстановитель, а золото — самый слабый. И, наоборот, ион золота Au^{3+} — самый сильный окислитель, а ион лития Li^+ — самый слабый (в табл. 12.1 возрастание этих свойств указано стрелками). Каждый металл в ряду стандартных-электродных потенциалов обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей. Однако это не означает, что вытеснение будет обязательно происходить во всех случаях. Так, например, алюминий вытесняет медь из раствора хлорида меди (II) CuCl_2 , но практически не вытесняет ее из раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Это объясняется тем, что хлорид-ионы Cl^- намного быстрее разрушают защитную поверхностную пленку на алюминии по сравнению с сульфат-ионами SO_4^{2-} . Очень часто на основе ряда стандартных электродных потенциалов пишут уравнения реакций вытеснения металлов из растворов их солей более активными щелочными и щелочно-земельными металлами и, естественно, ошибаются. В этом случае вытеснения металлов не происходит, так как щелочные и щелочно-земельные металлы сами реагируют с водой.

Все металлы, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, т. е. стоящие в ряду до водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот (типа HCl или H_2SO_4) и при этом растворяются в них. Однако свинец в разбавленных растворах серной кислоты практически не растворяется. Происходит это потому, что на поверхности свинца сразу образуется защитный слой из малорастворимой соли сульфата свинца PbSO_4 , который нарушает контакт раствора с металлом. Металлы, стоящие в ряду после водорода, не вытесняют его из кислот.

Из приведенных примеров можно сделать вывод, что рядом стандартных электродных потенциалов следует пользоваться с учетом особенностей рассматриваемых процессов. Самое же главное — это надо иметь в виду, что ряд стандартных электродных потенциалов применим только к водным растворам и характеризует химическую активность металлов лишь в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде.

Натрий в ряду стандартных электродных потенциалов расположен после кальция Ca: у него больше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала.

ЭДС любого гальванического элемента можно вычислить по разности стандартных электродных потенциалов E° . При этом следует иметь в виду, что ЭДС — всегда положительная величина. Поэтому из потенциала электрода, имеющего большую алгебраическую величину, надо вычитать потенциал электрод-

да, алгебраическая величина которого меньше. Например, ЭДС медно-цинкового элемента в стандартных условиях составит $0,34 - (-0,76) = 1,1$ В.

§ 12.6. Основные способы получения металлов

Металлы встречаются в природе как в свободном состоянии (самородные металлы), так и, главным образом, в виде химических соединений.

В виде самородных металлов находятся наименее активные металлы. Типичными их представителями являются золото и платина. Серебро, медь, ртуть, олово могут находиться в природе как в самородном состоянии, так и в виде соединений, все остальные металлы (стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до олова) — только в виде соединений с другими элементами.

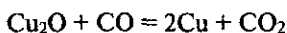
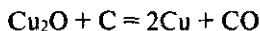
Минералы и горные породы, содержащие металлы или их соединения и пригодные для промышленного получения металлов, называются *рудами*. Важнейшими рудами металлов являются их оксиды и соли (сульфиды, карбонаты и др.). Если руды содержат соединения двух или нескольких металлов, то они называются *полиметаллическими* (например, медно-цинковые, свинцово-серебряные и др.).

Получение металлов из руд — задача металлургии.

Металлургия — это наука о промышленных способах получения металлов из природного сырья. Металлургией также называют металлургическую промышленность.

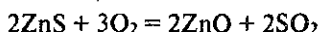
Современная металлургия получает более 75 металлов и многочисленные сплавы на их основе. В зависимости от способов получения металлов различают *пиро-, гидро- и электрометаллургию*.

Пирометаллургия занимает ведущее место в металлургии. Она охватывает способы получения металлов из руд с помощью реакций восстановления, проводимых при высоких температурах. В качестве восстановителей применяют уголь, активные металлы, оксид углерода (II), водород, метан. Так, например, уголь и оксид углерода (II) восстанавливают медь из красной медной руды (куприта) Cu_2O :

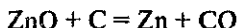


Аналогичным примером служит получение чугуна и стали из железных руд (см. § 14.9).

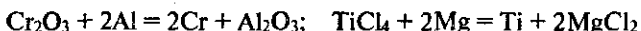
В тех случаях, когда руда является сульфидом металла, ее предварительно переводят в оксид путем окислительного обжига (обжиг с доступом воздуха). Например:



Затем оксид металла восстанавливают углем:

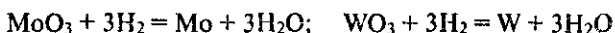


Восстановление углем (коксом) проводят обычно тогда, когда получаемые металлы совсем не образуют карбидов или образуют непрочные карбиды (соединения с углеродом); таковы железо и многие цветные металлы — медь, цинк, кадмий, германий, олово, свинец и др. Восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными, называется металлотермией. Эти процессы протекают также при высоких температурах. В качестве восстановителей применяют алюминий, магний, кальций, натрий, а также кремний. Если восстановителем является алюминий, то процесс называется алюминотермией, если магний — магнийтермией. Например:



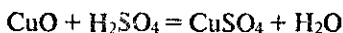
Металлотермией обычно получают те металлы (и их сплавы), которые при восстановлении оксидов углем образуют карбиды. Это — марганец, хром, титан, молибден, вольфрам и др.

Иногда металлы восстанавливают из оксидов водородом (водородотермия). Например:

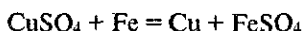


При этом получают металлы большой чистоты.

Гидрометаллургия охватывает способы получения металлов из растворов их солей. При этом металл, входящий в состав руды, сначала переводят в раствор с помощью подходящих реагентов, а затем извлекают из этого раствора. Так, например, при обработке разбавленной серной кислотой медной руды, содержащей оксид меди (II) CuO , медь переходит в раствор в виде сульфата:



Затем медь извлекают из раствора либо электролизом, либо вытеснением с помощью порошка железа:



В настоящее время гидрометаллургическим методом получают до 25% всей добываемой меди. Он имеет большое будущее,

так как позволяет получать металлы, не извлекая руду на поверхность.

Этим же методом добывают золото, серебро, цинк, кадмий, молибден, уран и др. Руду, содержащую самородное золото, после измельчения обрабатывают раствором цианида калия KCN. Все золото переходит в раствор. Из раствора его извлекают электролизом или вытеснением металлическим цинком.

Электрометаллургия охватывает способы получения металлов с помощью электролиза. Этим способом получают главным образом легкие металлы — алюминий (см. § 13.11), натрий (см. § 13.2) и др. — из их расплавленных оксидов или хлоридов.

Электролиз используют также для очистки некоторых металлов. Из очищаемого металла изготавливают анод. При электролизе анод растворяется, ионы металла переходят в раствор, а на катоде они осаждаются. Так получают электролитически чистые металлы: медь, серебро, железо, никель, свинец и многие другие.

Современной полупроводниковой и атомной технике необходимы металлы весьма высокой чистоты (содержание примесей порядка $10^{-8}\%$ и менее). Важнейшими методами глубокой очистки металлов являются зонная плавка, разложение летучих соединений металлов на нагретой поверхности, переплавка металлов в вакууме и др.

Итак, в основе всех способов получения металлов из их соединений лежат окислительно-восстановительные процессы.

§ 12.7. Коррозия металлов

При эксплуатации изделий из металлов и их сплавов приходится сталкиваться с явлением разрушения их под действием внешней среды. Разрушение металлов и сплавов вследствие взаимодействия их с окружающей средой называется *коррозией*.

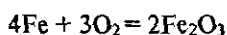
Коррозия металлов наносит большой экономический ущерб. В результате коррозии выходят из строя оборудование, машины, механизмы, разрушаются металлические конструкции. Особенно сильно подвергается коррозии оборудование, которое контактирует с агрессивными средами, например растворами кислот, солей.

Коррозионное разрушение может затрагивать всю поверхность металла — *сплошная* (общая) коррозия, или отдельные участки — *местная* (локальная) коррозия. В зависимости от механизма процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия — это разрушение металла из-за окисления его окислителями, находящимися в коррозионной среде.

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока в системе. Такой вид коррозии возникает при контакте металлов с неэлектролитами или в газовой среде при высоких температурах (газовая коррозия).

Газовая коррозия встречается довольно часто. С ней мы сталкиваемся при коррозии металлов в печах, выхлопных трубах и т. п. Наиболее опасными для металлов компонентами газовой среды являются кислород O_2 , пары воды H_2O , оксид углерода (IV) CO_2 , оксид серы (IV) SO_2 . Коррозионное разрушение железа и его сплавов на воздухе обусловлено окислением его кислородом:

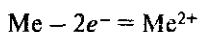


С повышением температуры скорость газовой коррозии возрастает.

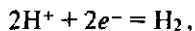
Наибольший вред приносит электрохимическая коррозия.

Электрохимической коррозией называется разрушение металла при контакте с электролитами с возникновением в системе электрического тока.

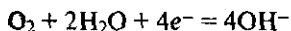
В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому). При этом в результате взаимодействия металла с молекулами воды из коррозионной среды на нем протекают два процесса: окисление металла Me (анодный процесс)



и восстановление окислителей — компонентов среды (катодный процесс). Как правило, в качестве окислителей выступают ионы водорода H^+ (коррозия с *водородной деполяризацией*) или растворенный в воде кислород O_2 (коррозия с *кислородной деполяризацией*). В первом случае при катодном процессе выделяется водород:

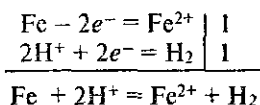


а во втором — образуются гидроксид-ионы:

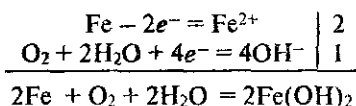


участки поверхности металла, на которых протекают процессы окисления и восстановления, называют соответственно *анодными* и *катодными*.

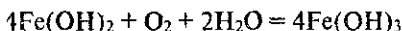
Рассмотрим в качестве примера электрохимической коррозии реакции при электрохимической коррозии железа. Если коррозия протекает в растворе кислоты, то происходят следующие реакции:



Коррозия железа в нейтральной или щелочной среде характеризуется следующими реакциями:



Образующийся гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Продукт коррозии железа — бурая ржавчина представляет собой смесь гидроксидов железа (II) и железа (III), продуктов их разложения и взаимодействия с углекислым газом и другими веществами из окружающей среды.

Электрохимическая коррозия может быть усилена, если металл содержит примеси других веществ или неметаллические включения. Например, железо загрязнено примесями меди. При этом возникают гальванические микроэлементы (пары), схема действия которых показана на рис. 12.5. Металл с более отрицательным потенциалом разрушается — ионы его переходят в раствор, а электроны переходят к менее активному металлу, на котором происходит восстановление ионов водорода (водородная деполяризация) или восстановление растворенного в воде кислорода (кислородная деполяризация).

Таким образом, при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микрогальванических элементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного металла к менее активному

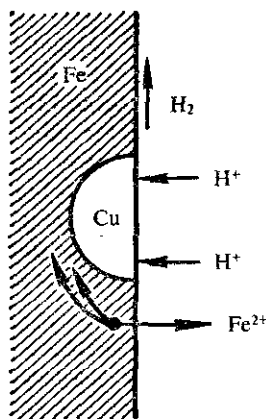


Рис. 12.5. Схема действия гальванической пары

(проводнику), и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше расположены друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов те металлы, из которых образовался гальванический элемент (гальваническая пара).

На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем выше его кислотность (т. е. меньше рН), а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры.

Некоторые металлы при соприкосновении с кислородом воздуха или в агрессивной среде переходят в пассивное состояние, при котором резко замедляется коррозия. Например, концентрированная азотная кислота легко делает пассивным железо, и оно практически не реагирует с концентрированной азотной кислотой. В таких случаях на поверхности металла образуется плотная защитная оксидная пленка, которая препятствует контакту металла со средой.

Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия (см. § 13.11). Подобные пленки в сухом воздухе образуются также на Be, Cr, Zn, Ta, Ni, Cu и других металлах*. Кислород является наиболее распространенным пассиватором.

Пассивированием объясняется коррозионная стойкость нержавеющей сталей и сплавов.

§ 12.8. Защита от коррозии

Коррозия металлов протекает непрерывно и причиняет огромные убытки. Подсчитано, что прямые потери железа от коррозии составляют около 10% его ежегодной выплавки. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства. Поэтому имеют очень большое значение методы защиты металлов и сплавов от коррозии. Они весьма разнообразны. Назовем некоторые из них.

Защитные поверхностные покрытия металлов. Они бывают металлургические (покрытие цинком, оловом, свинцом, никелем, хро-

* Переход металла в пассивное состояние чаще объясняется образованием на его поверхности хемосорбированного слоя атомов кислорода. При этом атомы кислорода могут покрывать как всю поверхность металла, так и часть ее. Пассивация благоприятствует легированию более легко пассивирующимся металлом, увеличение концентрации пассиваторов около поверхности металла и другие факторы.

мом и другими металлами) и неметаллические (покрытие лаком, краской, эмалью и другими веществами). Эти покрытия изолируют металл от внешней среды. Так, кровельное железо покрывают цинком: из оцинкованного железа изготавливают многие изделия бытового и промышленного значения. Слой цинка предохраняет железо от коррозии, так как, хотя цинк и является более активным металлом, чем железо (см. ряд стандартных электродных потенциалов металлов, табл. 12.1), он покрыт оксидной пленкой. При повреждениях защитного слоя (царапины, пробои крыш и т. д.) в присутствии влаги возникает гальваническая пара Zn|Fe. Катодом (положительным полюсом) является железо, анодом (отрицательным полюсом) — цинк (рис. 12.6). Электроны переходят от цинка к железу, где связываются молекулами кислорода (кислородная деполяризация), цинк растворяется, но железо остается защищенным до тех пор, пока не разрушится весь слой цинка, на что требуется довольно много времени. Покрытие железных изделий никелем, хромом, помимо защиты от коррозии, придает им красивый внешний вид.

Создание сплавов с антикоррозионными свойствами. Введением в состав стали до 12% хрома получают нержавеющую сталь, устойчивую к коррозии. Добавки никеля, кобальта и меди усиливают антикоррозионные свойства стали, так как повышается склонность сплавов к пассивации. Создание сплавов с антикоррозионными свойствами одно из важных направлений борьбы с коррозионными потерями.

Протекторная защита и электрозащита. Протекторная защита применяется в тех случаях, когда защищается конструкция (подземный трубопровод, корпус судна), находящаяся в среде электролита (морская вода, подземные, почвенные воды и т. д.). Сущность такой защиты заключается в том, что конструкцию соединяют с протектором* — более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом и раз-

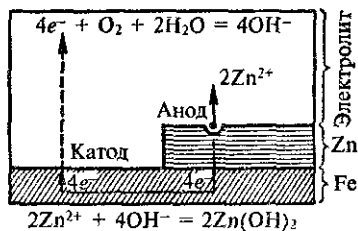


Рис. 12.6. Коррозионное разрушение цинка в гальванической паре Zn|Fe

* Лат. protektor — защитник, покровитель.

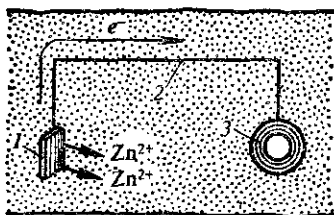


Рис. 12.7. Схема протекторной защиты подземного трубопровода: 1 — протектор (цинк, он корродирует); 2 — проводник тока; 3 — трубопровод (защищен за счет электронов цинка)

рушается, тем самым предохраняя от разрушения конструкцию (рис. 12.7). По мере разрушения протекторов их заменяют новыми.

На этом принципе основана и электрозащита. Конструкция, находящаяся в среде электролита, также соединяется с другим металлом (обычно куском железа, рельсом и т. п.), но через внешний источник тока. При этом защищаемую конструкцию присоединяют к катоду, а металл — к аноду источника тока. Электроны отнимаются от анода источником тока, анод (защищающий металл) разрушается, а на катоде происходит восстановление окислителя.

Электрозащита имеет преимущество перед протекторной защитой: радиус действия первой около 2000 м, а второй — около 50 м.

Изменение состава среды. Для замедления коррозии металлических изделий в электролит вводят вещества (чаще всего органические), называемые *замедлителями коррозии* или *ингибиторами*. Они применяются в тех случаях, когда металл следует защищать от разъедания кислотами. Наши ученые создали ряд ингибиторов (препараты марок ЧМ, ПБ и др.), которые, будучи добавлены к кислоте, в сотни раз замедляют растворение (коррозию) металлов.

Разработаны летучие (или атмосферные) ингибиторы. Ими пропитывают бумагу, которой обертывают металлические изделия. Пары ингибиторов адсорбируются на поверхности металла и образуют на ней защитную пленку.

Ингибиторы широко применяются при химической очистке от накипи паровых котлов, снятии окалины с обработанных изделий, а также при хранении и перевозке соляной кислоты в стальной таре. К числу неорганических ингибиторов относятся нитриты, хроматы, фосфаты, силикаты. Механизм действия ингибиторов является предметом исследования многих химиков.

Глава 13. МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

§ 13.1. Общая характеристика подгруппы лития

Подгруппу лития составляют элементы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций. Некоторые свойства этих элементов приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1. Свойства элементов подгруппы лития

Свойства	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
1. Порядковый номер	3	11	19	37	55	87
2. Валентные электроны	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
3. Энергия ионизации атома, эВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,83
4. Относительная электроотрицательность	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86
5. Степень окисления в соединениях	+1	+1	+1	+1	+1	+1
6. Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280

Это s-элементы (см. п. 2 табл. 13.1). Атомы на внешнем энергетическом уровне имеют по одному электрону. При химическом взаимодействии они отдают валентные электроны, проявляя постоянную степень окисления, равную +1.

Простые вещества этих элементов называются *щелочными металлами*. Все щелочные металлы — сильные восстановители. Они являются самыми активными металлами, непосредственно соединяются почти со всеми неметаллами. В соединениях преобладает преимущественно ионная связь. С ростом порядкового номера (п. 1 табл. 13.1) и уменьшением энергии ионизации (п. 3 табл. 13.1) металлические свойства элементов закономерно усиливаются. Это типичные представители элементов-металлов. Ими начинается каждый период периодической системы (кроме первого).

Элементы подгруппы лития образуют с кислородом оксиды R₂O. Оксиды с водой образуют основания ROH:



Сила оснований усиливается от лития к цезию, так как в этом направлении возрастает радиус атома (п. 6 табл. 13.1).

Водородные соединения щелочных металлов отвечают формуле RH. Это гидриды металлов — белые кристаллические вещества. В гидридах степень окисления водорода равна -1.

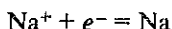
§ 13.2. Натрий и калий

Нахождение в природе. В природе щелочные металлы в свободном виде не встречаются. Натрий и калий входят в состав различных соединений. Наиболее важным является соединение натрия с хлором NaCl, которое образует залежи каменной соли (Донбасс, Соликамск, Соль-Илецк и др.). Хлорид натрия содержится также в морской воде и соляных источниках. Обычно верх-

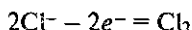
ние слои залежей каменной соли содержат калийные соли. Они имеются в морской воде, однако в значительно меньших количествах, чем соли натрия. Самые большие в мире запасы калийных солей находятся на Урале в районе Соликамска (минералы сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Разведаны и эксплуатируются крупные залежи калийных солей в Беларуси (г. Солигорск) (см. также § 10.12).

Натрий и калий относятся к числу распространенных элементов. Содержание натрия в земной коре составляет 2,64%, калия — 2,6%.

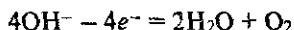
Получение натрия и калия. Натрий получают электролизом расплавленного хлорида натрия или гидроксида натрия. При электролизе расплава NaCl на катоде выделяется натрий:



а на аноде — хлор:

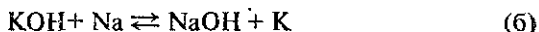


При электролизе расплава NaOH на катоде выделяется натрий (уравнение реакции приведено выше), а на аноде — вода и кислород:



Вследствие дороговизны гидроксида натрия основным современным методом получения натрия является электролиз расплава NaCl .

Калий также можно получить электролизом расплавленных KCl и KOH . Однако этот способ получения калия не нашел распространения из-за технических трудностей (низкий выход по току, трудность обеспечения техники безопасности). Современное промышленное получение калия основано на следующих реакциях:



В способе (а) через расплавленный хлорид калия пропускают пары натрия при 800°C , а выделяющиеся пары калия конденсируют. В способе (б) взаимодействие между расплавленным гидроксидом калия и жидким натрием осуществляется противотоком при 440°C в реакционной колонне из никеля*.

Этими же способами получают сплав калия с натрием, который применяется как жидкий металлический теплоноситель в

* Здесь имеет место смещение равновесия реакций в сторону образования продуктов.

атомных реакторах. Сплав калия с натрием используется также в качестве восстановителя в производстве титана.

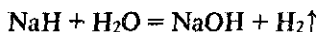
Физические свойства. Поскольку в атомах щелочных металлов один внешний электрон приходится на 4 и более свободные орбитали, а энергия ионизации атомов низкая, то между атомами металлов возникает металлическая связь (§ 3.5). Для вещества с металлической связью характерны металлический блеск, пластичность, мягкость, хорошая электрическая проводимость и теплопроводность. Такими свойствами обладают натрий и калий.

Натрий и калий — серебристо-белые металлы, плотность первого — 0,97 г/см³, второго — 0,86 г/см³, очень мягкие, легко режутся ножом.

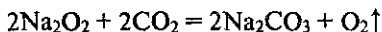
Природный натрий состоит из одного изотопа $^{23}_{11}\text{Na}$, калий — из двух стабильных изотопов $^{39}_{19}\text{K}$ (93,08%) и $^{41}_{19}\text{K}$ (6,91%) и одного радиоактивного $^{40}_{19}\text{K}$ (0,01%). В исследованиях применяются радиоактивные изотопы, получаемые искусственным путем: $^{22}_{11}\text{Na}$, $^{24}_{11}\text{Na}$ и $^{42}_{19}\text{K}$.

Химические свойства. Атомы натрия и калия при химическом взаимодействии легко отдают валентные электроны, переходя в положительно заряженные ионы: Na^+ и K^+ . Оба металла — сильные восстановители.

На воздухе натрий и калий быстро окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина. Они легко взаимодействуют со многими неметаллами — галогенами, серой, фосфором и др. Бурно реагируют с водой. С водородом при нагревании образуют гидриды NaH , KH . Гидриды металлов легко разлагаются водой с образованием соответствующей щелочи и водорода:



При сгорании натрия в избытке кислорода образуется пероксид натрия Na_2O_2 , который взаимодействует с влажным углекислым газом воздуха, выделяя кислород:



На этой реакции основано применение пероксида натрия для получения кислорода на подводных лодках и для регенерации воздуха в закрытых помещениях.

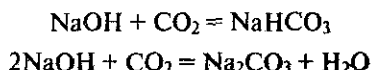
§ 13.3. Едкие щелочи

Едкими щелочами называются хорошо растворимые в воде гидроксиды. Важнейшие из них NaOH и KOH .

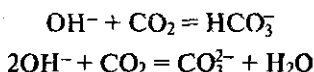
Гидроксид натрия и гидроксид калия — белые, непрозрачные,

твердые кристаллические вещества. В воде хорошо растворяются с выделением большого количества теплоты. В водных растворах практически нацело диссоциированы и являются сильными щелочами. Проявляют все свойства оснований.

Твердые гидроксиды натрия и калия и их водные растворы поглощают оксид углерода (IV):



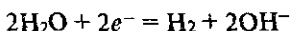
или в ионной форме:



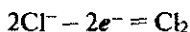
В твердом состоянии на воздухе NaOH и KOH поглощают влагу, благодаря чему используются как осушители газов.

В промышленности гидроксид натрия и гидроксид калия получают электролизом концентрированных растворов соответственно NaCl и KCl. При этом одновременно получают хлор и водород. Катодом служит железная сетка, анодом — графит.

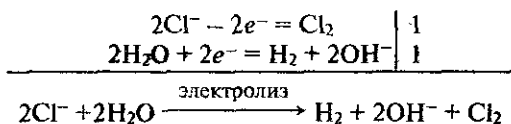
Схему электролиза (на примере KCl) следует представлять так. KCl полностью диссоциирует на ионы K^+ и Cl^- . При прохождении электрического тока к катоду подходят ионы K^+ , к аноду — хлорид-ионы Cl^- . Калий в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до алюминия, и его ионы восстанавливаются (присоединяют электроны) гораздо труднее, чем молекулы воды (см. § 7.7). Ионов же водорода H^+ в растворе очень мало. Поэтому на катоде разряжаются только молекулы воды с выделением молекулярного водорода:



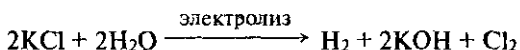
Хлорид-ионы в концентрированном растворе легче отдают электроны (окисляются), чем молекулы воды, поэтому на аноде разряжаются хлорид-ионы:



Общее уравнение электролиза раствора в ионной форме:



или



Аналогично протекает электролиз раствора NaCl (см. § 7.7). Раствор, содержащий NaOH и NaCl , подвергается упариванию, в результате чего выпадает в осадок хлорид натрия (он имеет намного меньшую растворимость и она мало изменяется с температурой), который отделяют и используют для дальнейшего электролиза.

Гидроксид натрия получают в очень больших количествах. Он является одним из важных продуктов основной химической промышленности. Применяют его для очистки нефтяных продуктов — бензина и керосина, для производства мыла, искусственного шелка, бумаги, в текстильной, кожевенной, химической промышленности, а также в быту (каустик, каустическая сода).

Более дорогой продукт — гидроксид калия — применяется реже, чем NaOH .

§ 13.4. Соли натрия и калия

Натрий образует соли со всеми кислотами. Почти все его соли растворимы в воде. Важнейшие из них — хлорид натрия (поваренная соль), сода и сульфат натрия.

Хлорид натрия NaCl — необходимая приправа к пище, используется для консервирования пищевых продуктов, а также служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др.

Применение соды — см. § 11.4.

Сульфат натрия Na_2SO_4 применяется в производстве соды и стекла. Из водных растворов кристаллизуется десятиводный гидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемый глауберовой солью. Глауберова соль применяется в медицине как слабительное. Соли натрия (ионы натрия) окрашивают пламя горелки в желтый цвет. Это очень чувствительный метод для обнаружения натрия в соединениях.

Калийные соли используют главным образом как калийные удобрения (см. § 10.12). Соли калия (ионы калия) окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Однако в присутствии даже ничтожных количеств соединений натрия фиолетовый цвет маскируется желтым. В этом случае его можно заметить через синее стекло, поглощающее желтые лучи.

§ 13.5. Общая характеристика подгруппы бериллия

Эту подгруппу составляют бериллий, магний и щелочно-земельные элементы (кальций, стронций, барий, радий). Некоторые свойства этих элементов приведены в табл. 13.2.

Таблица 13.2. Свойства элементов подгруппы бериллия

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
1. Порядковый номер	4	12	20	38	56	88
2. Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
3. Энергия ионизации атома, $R \rightarrow R^{2+}$, эВ	27,53	26,68	17,98	16,72	15,21	15,43
4. Относительная электроотрицательность	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
5. Степень окисления в соединениях	+2	+2	+2	+2	+2	+2
6. Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235

Это *s*-элементы (п. 2 табл. 13.2). В виде простых веществ — типичные металлы (п. 3 табл. 13.2). Атомы элементов подгруппы бериллия на внешнем уровне имеют по два электрона. Отдавая их, они проявляют в соединениях степень окисления +2. Все металлы подгруппы — сильные восстановители, однако несколько более слабые, чем щелочные металлы.

С ростом порядкового номера элемента отдача электронов облегчается (см. пп. 3 и 6 табл. 13.2), а потому металлические свойства элементов закономерно возрастают. Более ярко они проявляются у щелочно-земельных металлов.

Металлы подгруппы бериллия химически довольно активны. На воздухе окисляются, при этом получаются основные оксиды типа RO , которым соответствуют основания типа $R(OH)_2$. Растворимость и основной характер оснований возрастают от Be к Ra. $Be(OH)_2$ — амфотерное соединение.

По свойствам бериллий и магний несколько отличаются от остальных металлов. Например, Be с водой не взаимодействует, Mg взаимодействует лишь при нагревании, а остальные металлы — при обычных условиях:



Бериллий, магний и щелочно-земельные металлы с водородом образуют гидриды общей формулы RH_2 .

Из металлов подгруппы бериллия наибольшее значение имеет кальций.

§ 13.6. Кальций

Нахождение в природе. Кальций относится к распространенным элементам. Общее содержание его в земной коре составляет 3,6%. В природе наиболее широко распространены следующие соединения кальция: минерал кальцит CaCO_3 (из него образованы массивы известняка, мрамора и мела), гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 . Кальций в виде фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входит в состав апатитов, фосфоритов и костей животных. Он содержится в природных водах и почве.

Получение. В промышленности кальций получают электролизом смеси расплавленных солей: 6 частей хлорида кальция CaCl_2 и 1 часть фторида кальция CaF_2 . Последний добавляется для понижения температуры плавления хлорида кальция, при которой проводится электролиз.

Физические свойства. Кальций — серебристо-белый и довольно твердый металл, легкий (пл. $1,55 \text{ г/см}^3$). Температуры плавления и кипения выше, чем у щелочных металлов. Природный кальций состоит из смеси шести изотопов с массовыми числами 40 (основной изотоп), 42, 43, 44, 46 и 48. В исследованиях применяется искусственный изотоп $^{45}_{20}\text{Ca}$.

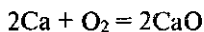
Химические свойства. Так как у кальция на внешнем энергетическом уровне находятся 2 электрона, то его степень окисления во всех соединениях всегда равна +2. На воздухе кальций окисляется, поэтому его хранят в закрытых сосудах, обычно в керосине. При обычных условиях кальций реагирует с галогенами, а с серой, азотом и с углем — при нагревании:



Будучи активным металлом, Ca вытесняет водород из воды:



При нагревании на воздухе сгорает, образуя оксид кальция:

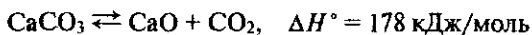


Кальций с углеродом образует карбид кальция CaC_2 .

§ 13.7. Оксид и гидроксид кальция

Оксид кальция (технические названия: *негашеная известь*, *жженная известь*, *кипелка*) — порошок белого цвета. В промыш-

ленности получается при обжиге известняка, мела или других карбонатных пород:



Эта реакция эндотермическая: проходит с поглощением теплоты. Термическая диссоциация на оксид кальция и оксид углерода (IV) наступает при давлении 0,1 МПа и температуре 900 °С. Реакция обратимая (гетерогенное равновесие) и при понижении температуры или повышении парциального давления оксида углерода (IV) может пойти в обратном направлении. Чтобы этого избежать, обжиг известняка ведется при 1000—1200 °С с удалением оксида углерода (IV) из сферы реакции.

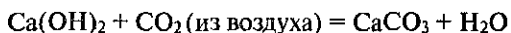
Оксид кальция энергично взаимодействует с водой с образованием гидроксида кальция:



Эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты. Техническое название гидроксида кальция — *гашеная известь*. Если гашеная известь приготовлена в виде порошка, то она называется *пушонкой*.

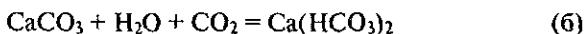
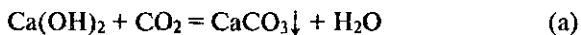
Смесь гашеной извести, песка и воды называется *строительным* или *известковым раствором*. Он применяется в качестве штукатурки, а также для скрепления кирпичей при кладке стен, хотя в последнем случае обычно используют цементные растворы.

Затвердение известкового раствора происходит в результате одновременного протекания двух процессов: 1) выпадения из пересыщенного раствора кристаллов гидроксида кальция, которые прочно связывают между собой частицы песка; 2) образования карбоната кальция в результате реакции:

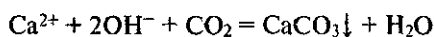


Гашеная известь — твердое вещество белого цвета, растворима в воде, однако растворимость ее невелика (при 20 °С 1,5 г в 1 л воды).

Раствор гашеной извести в воде называется *известковой водой*. Он обладает щелочными свойствами. При пропускании через известковую воду оксида углерода (IV) раствор мутнеет (а), а при дальнейшем пропускании муть исчезает (б):



или в ионной форме:

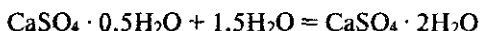


§ 13.8. Соли кальция

Карбонат кальция широко распространен в природе в виде горной породы — известняка. Многие горные хребты состоят из известняка и мела. Часто встречается и мрамор, образовавшийся в далекие геологические эпохи из известняка и мела под действием большого давления и высокой температуры. Известняк, мел и мрамор преимущественно содержат карбонат кальция CaCO_3 .

Известняк распространен по всей территории России. Он принадлежит к числу наиболее часто встречающихся полезных ископаемых. Употребляется как строительный камень, а также для производства извести, оксида углерода (IV) и цемента. В больших количествах он используется в металлургии. Известняк и известь применяют в сельском хозяйстве для известкования почв (с целью понижения кислотности и улучшения структуры почв).

Широко распространен гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обжигом гипса при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ получают белый порошок — жженный гипс, или алебастр $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Если алебастр смешать с водой, то он быстро затвердевает, снова превращаясь в гипс:



Благодаря этому свойству гипс применяют для изготовления строительных перегородочных плит и панелей, отливочных форм и слепков с различных предметов, гипсовых повязок в медицине, а также при изготовлении известково-гипсовых растворов для штукатурных работ. Недостатком этого строительного материала является то, что он все же немного растворяется в воде.

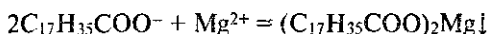
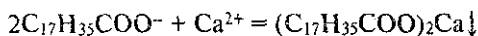
Растворимые соли кальция и магния обуславливают жесткость воды.

§ 13.9. Жесткость воды и способы ее устранения

В природе чистая вода не встречается: она всегда содержит примеси каких-либо веществ. В частности, взаимодействуя с солями, содержащимися в земной коре, она приобретает определенную жесткость.

Жесткость воды — совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и катионов Mg^{2+} .

Если концентрация этих катионов велика, то воду называют жесткой, если мала — мягкой. Именно они придают специфические свойства природным водам. При стирке белья жесткая вода ухудшает качество тканей и требует повышенной затраты мыла которое расходуется на связывание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :



и пена образуется лишь после полного освобождения этих катионов. Правда, некоторые синтетические моющие средства хорошо моют и в жесткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли легко растворяются. В жесткой воде с трудом развариваются пищевые продукты, а сваренные в ней овощи невкусны. Очень плохо заваривается чай и вкус его теряется. В то же время в санитарно-гигиеническом отношении эти катионы не представляют опасности, хотя при большом содержании катионов магния Mg^{2+} (как в море или океане) вода горьковата на вкус и оказывает послабляющее действие на кишечник человека.

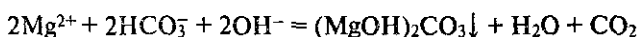
Жесткая вода непригодна для использования в паровых котлах: растворенные в ней соли при кипячении образуют на стенках котлов слой накипи, который плохо проводит теплоту. Это вызывает перерасход топлива, преждевременный износ котлов, а иногда, в результате перегрева котлов, и аварии. Жесткость воды вредна для металлических конструкций, трубопроводов, кожухов охлаждаемых машин.

Катионы кальция Ca^{2+} обуславливают *кальциевую жесткость*, а катионы магния Mg^{2+} — *магниевую жесткость воды*. *Общая жесткость* складывается из кальциевой и магниевой, т. е. из суммарной концентрации в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

По отношению к процессам умягчения воды различают жесткость карбонатную и некарбонатную. *Карбонатной* называется жесткость, вызванная присутствием той части катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде гидрокарбонатным ионам HCO_3^- . Иными словами, карбонатная жесткость вызвана присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок, и общая жесткость воды уменьшается на значение карбонатной жесткости. Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной жесткостью*. При кипячении катионы кальция Ca^{2+} осаждаются в виде карбоната кальция:



а катионы магния Mg^{2+} — в виде основного карбоната или в виде гидроксида магния (при $pH > 10,3$):



(гидроксид-ионы OH^- образуются за счет взаимодействия ионов HCO_3^- с водой: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$).

Остальная часть жесткости, сохраняющаяся после кипячения воды, называется *некарбонатной*. Она определяется содержанием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов. При кипячении эти соли не удаляются, а поэтому некарбонатную жесткость называют также *постоянной жесткостью*.

Рассмотрим количественную характеристику жесткости воды. Степень жесткости воды выражается по-разному. В нашей стране ее выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Так как 1 мэкв жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+} , то согласно определению, общую жесткость воды J (в мэкв/л) можно вычислить по формуле

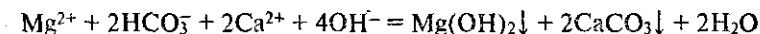
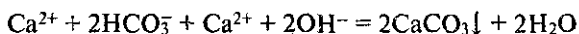
$$J = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16}$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[Mg^{2+}]$ — концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/л.

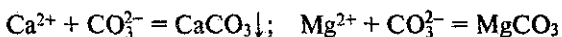
По значению жесткости природную воду различают как очень мягкую — с жесткостью до 1,5; мягкую от 1,5 до 4; средней жесткости — от 4 до 8; жесткую — от 8 до 12 и очень жесткую — свыше 12 мэкв/л.

Жесткость воды хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 мэкв/л.

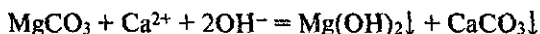
Очень часто жесткую воду перед употреблением умягчают. Обычно это достигается обработкой воды различными химическими веществами. Так, карбонатную жесткость можно устранить добавлением гашеной извести:



При одновременном добавлении извести и соды можно избавиться от карбонатной и некарбонатной жесткости (известково-содовый способ). Карбонатная жесткость при этом устраняется известью (см. выше), а некарбонатная — содой:



и далее



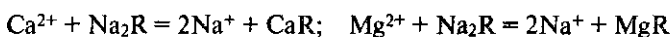
Применяются и другие способы устранения жесткости воды, среди которых один из наиболее современных основан на применении катионитов (катионитный способ). Имеются твердые вещества, которые содержат в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Они получили название *ионитов*. Особенно распространены ионообменные смолы, получаемые на основе синтетических полимеров.

Иониты (ионообменные смолы) делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются *катионитами*, другие обменивают свои анионы и называются *анионитами*. Иониты не растворяются в растворах солей, кислот и щелочей.

Катиониты имеют вид черных или темно-бурых зерен диаметром от 0,5 до 2 мм (КУ-1, КУ-2, СБС и др.), аниониты — зернистые вещества белого, розового или коричневого цвета (АВ-16, АВ-17, АН-2Ф и др.).

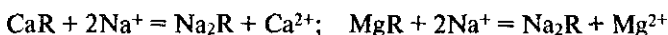
Для устранения жесткости воды применяются катиониты — синтетические ионообменные смолы и алюмосиликаты, например $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Их состав условно можно выразить общей формулой Na_2R , где Na^+ — весьма подвижный катион и R^{2-} — частица катионита, несущая отрицательный заряд. Так, в приведенном примере $\text{R}^{2-} = [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Если пропускать воду через слой катионита, то ионы натрия будут обмениваться на ионы кальция и магния. Схематически эти процессы можно выразить уравнениями:



Таким образом, ионы кальция и магния переходят из раствора в катионит, а ионы натрия — из катионита в раствор; жесткость при этом устраняется.

После использования большей части ионов натрия катиониты обычно регенерируют — выдерживают в растворе хлорида натрия, при участии которого происходит обратный процесс: ионы натрия замещают в катионите ионы кальция и магния, которые переходят в раствор:



Регенерированный катионит снова может быть использован для умягчения новых порций жесткой воды.

§ 13.10. Общая характеристика подгруппы бора

Главную подгруппу III группы (подгруппу бора) составляют элементы бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Некоторые свойства этих элементов приведены в табл. 13.3.

Таблица 13.3. Свойства элементов подгруппы бора

Свойства	B	Al	Ga	In	Tl
1. Порядковый номер	5	13	31	49	81
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
3. Энергия ионизации атома, $R \rightarrow R^{3+}$, эВ	71,35	53,20	57,20	52,69	56,31
4. Относительная электроотрицательность	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
5. Степень окисления в соединениях	+3, -3	+3	+3	+3	+1, +3
6. Радиус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,116	0,171

Все элементы подгруппы относятся к p -элементам (см. п. 2 табл. 13.3). Их атомы на внешнем энергетическом уровне имеют по три электрона ($s^2 p^1$), чем объясняется сходство в ряде свойств. В химических соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +3 (бор также и -3), хотя для таллия более устойчивой является степень окисления +1. Металлические свойства элементов подгруппы бора выражены значительно слабее, чем у элементов подгруппы бериллия. Так, элемент бор, который в периоде расположен между бериллием и углеродом, относится к элементам-неметаллам. Он имеет наибольшую энергию ионизации атома (см. п. 3 табл. 13.3). Внутри подгруппы с возрастанием заряда ядра энергия ионизации атомов уменьшается и металлические свойства элементов усиливаются. Алюминий — уже металл, но не типичный. Его гидроксид обладает амфотерными свойствами. У таллия более сильно выражены металлические свойства, а в степени окисления +1 он близок к элементам-металлам подгруппы лития. Все элементы подгруппы бора образуют оксиды типа R_2O_3 . Им отвечают гидроксиды состава $R(OH)_3$. Кроме бора в водных растворах они могут находиться в виде гидратированных ионов R^{3+} . Бор — кислотообразующий элемент.

Из металлов главной подгруппы III группы наибольшее значение имеет алюминий.

§ 13.11. Алюминий

Природные соединения алюминия. Алюминий относится к числу весьма распространенных элементов. Среди металлов по распространенности в природе ему принадлежит первое место. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Важнейшие природные соединения алюминия — алюмосиликаты, боксит, корунд и криолит.

Алюмосиликаты составляют основную массу земной коры. Их можно рассматривать как соли, образованные оксидами алюминия, кремния, щелочных и щелочно-земельных металлов. При выветривании многих алюмосиликатов образуется глина (§ 11.8). Основной состав глины отвечает формуле $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Алюмосиликат состава $(Na, K)_2 [Al_2Si_2O_8]$ — минерал нефелин — относится к важнейшим алюминиевым рудам. Крупные залежи нефелина имеются на Кольском полуострове и в Красноярском крае.

Бокситы — горная порода, состоящая главным образом из гидратированного оксида алюминия и оксидов железа, которые придают им красный цвет. Содержат от 30 до 60% Al_2O_3 . Из бокситов получают алюминий.

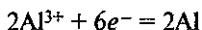
Месторождения боксита имеются в России (на Урале, в Ленинградской области, Башкортостане, Сибири), в Казахстане и других местах.

Корунд — минерал состава Al_2O_3 обладает большой твердостью, применяется как абразивный материал.

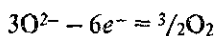
Криолит — минерал состава $AlF_3 \cdot 3NaF$ или Na_3AlF_6 . В настоящее время приготавливается искусственным путем, применяется в металлургии алюминия.

Получение алюминия. В промышленности алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой фторида кальция CaF_2 . Электролиз проводится при 950—980 °С. Сырье применяется чистым, так как примеси при электролизе восстанавливаются и загрязняют алюминий.

Чистый оксид алюминия Al_2O_3 , свободный от воды, оксидов железа, а также от оксида кремния (IV), получают из боксита и в последние годы из нефелина. Он хорошо растворяется в расплавленном криолите. Добавка фторида кальция способствует поддержанию температуры ниже 1000 °С, улучшает электрическую проводимость электролита, уменьшает его плотность, что способствует выделению алюминия на дне ванны. При электролизе такого расплава алюминий выделяется на катоде:



На угольном аноде разряжаются оксид-ионы O^{2-} , входящие в состав Al_2O_3 :



Электролизер представляет собой стальную ванну прямоугольной формы (рис. 13.1), изнутри выложенную огнеупорным кирпичом и блоками из угольной массы. В блоки на дне ванны заложены стальные стержни, концы которых выведены наружу. Эти блоки вместе с расплавленным алюминием служат катодом. Анод представляет собой угольный брусок и сверху опущен в ванну. Выделяющийся кислород окисляет угольный анод до CO и CO_2 . Материал анода при этом расходуется, а потому анод по мере окисления постепенно опускается.

Сверху и со стороны боковых стенок ванны электролит охлаждается окружающим воздухом и застывает сплошной коркой. В ней около анодов пробиваются отверстия для выхода образующихся при окислении анода газов. При загрузке ванны сначала вводится криолит и фторид кальция. После их расплавления (пропусканием электрического тока) добавляют чистый оксид алюминия или очищенный боксит.

Производство алюминия требует большой затраты электроэнергии и материалов: для получения 1 т алюминия расходуется около 18 тыс. кВт-ч электроэнергии, около 2 т оксида алюминия, 40—60 кг криолита, 20—30 кг добавок других фторидов и 500—700 кг анодного угля. Поэтому заводы по производству алюминия обычно располагаются около больших гидроэлектростанций,

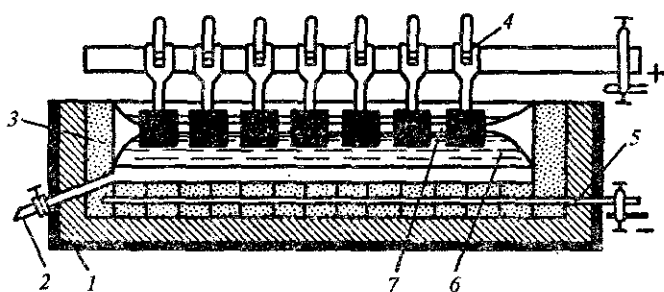


Рис. 13.1. Схема электролитического получения алюминия: 1 — стальная ванна; 2 — канал для стока расплавленного алюминия; 3 — термическая изоляция из огнеупорного кирпича; 4 — анод из угля; 5 — катод из угольных брусков и расплавленного алюминия; 6 — оксид алюминия в расплавленном криолите; 7 — корка

производящих дешевую электроэнергию (Волховская, Братская, Красноярская и др.).

Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый металл, легкий, но механически прочный. Плотность его равна $2,7 \text{ г/см}^3$, т. пл. 650°C . Обладает хорошей электрической проводимостью и теплопроводностью, но уступает в этом отношении меди. Легко поддается обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку, отливается. Легко образует сплавы. При 600°C алюминий становится хрупким и его можно истолочь в зерна или в порошок. Природный алюминий состоит из одного изотопа $^{27}_{13}\text{Al}$ (100%).

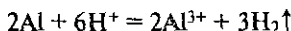
Химические свойства. У атома алюминия на внешнем энергетическом уровне находятся три электрона, которые он отдает при химическом взаимодействии. Во всех своих устойчивых соединениях алюминий имеет степень окисления +3. Он является сильным восстановителем.

Алюминий легко соединяется с кислородом уже при обычной температуре. При этом поверхность его покрывается оксидной пленкой Al_2O_3 , предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Толщина оксидной пленки составляет $0,00001 \text{ мм}$. Она прочна, тверда и гибка, не отстает при растягивании, сжатии, закручивании и изгибе, проводит ток, плавится при 2050°C , тогда как алюминий — при 660°C . Оксидная пленка придает поверхности матовый вид. Благодаря ей алюминий не разрушается (не корродирует) от влаги и воздуха.

Если оксидную пленку разрушить (например, потеряв поверхность алюминия наждачным порошком или опустив его ненадолго в горячий раствор щелочи), то алюминий будет взаимодействовать с водой:



При обычной температуре алюминий практически не взаимодействует с концентрированной и сильно разбавленной азотной кислотой* (в результате образования защитной оксидной пленки), поэтому HNO_3 хранят и перевозят в алюминиевой таре. Однако он растворяется в соляной и серной кислотах:

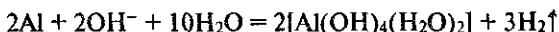


В отличие от многих металлов на алюминий очень сильно действуют растворы щелочей. Например:

* Весьма медленно алюминий растворяется в азотной кислоте средних концентраций.



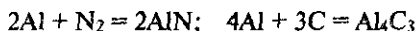
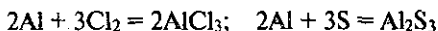
или в ионной форме:



Поэтому в алюминиевой посуде нельзя хранить щелочи и щелочные растворы.

По предложению химика А. И. Горбова, в русско-японскую войну взаимодействием алюминия со щелочью получали водород для азростатов, что связано было с легкостью перевозки исходных веществ.

При нагревании алюминий реагирует с галогенами, а при высокой температуре — с серой, азотом и углем:



§ 13.12. Оксид и гидроксид алюминия

Оксид алюминия (глинозем) Al_2O_3 — вещество белого цвета, весьма тугоплавкое, с очень высокой твердостью. Является исходным продуктом для получения алюминия. В природе встречается в виде корунда и его разновидностей. Если бесцветные кристаллы корунда окрашены примесями в синий цвет, то они называются сапфирами, в фиолетовый — аметистами, в красный — рубинами. Кристаллы рубинов с примесями оксида хрома (III) используются в качестве активных сред в лазерах.

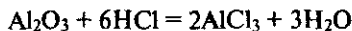
В лаборатории оксид алюминия получают сжиганием алюминия в кислороде или прокаливанием гидроксида алюминия:



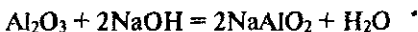
В промышленности, как уже отмечалось, его получают из бокситов или нефелинов.

Оксид алюминия не растворяется в воде и с ней не реагирует. Он амфотерен — взаимодействует с кислотами (правда, с большим трудом) и щелочами:

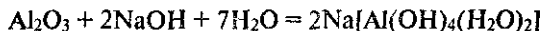
а) с соляной кислотой



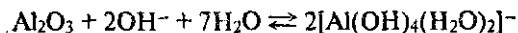
б) при плавлении с твердым гидроксидом натрия



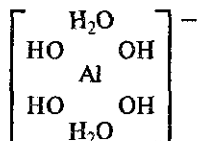
в) с раствором гидроксида натрия



или

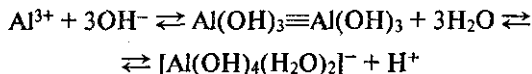


Растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах рассматривается как процесс образования гидроксосолей (гидроксо-комплексов). Экспериментально доказано существование гидроксо-комплексов $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$; из них первый наиболее прочный. Координационное число алюминия в этом комплексе равно 6, т. е. алюминий является шестикоординированным:

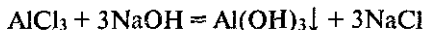


Поэтому взаимодействие гидроксида алюминия с раствором щелочи следует изображать уравнением (в).

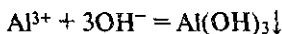
Диссоциацию амфотерного гидроксида алюминия в водном растворе более точно можно выразить уравнением



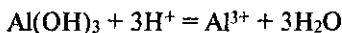
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — белое твердое вещество, в воде практически нерастворимо. Получается косвенным путем — из солей алюминия действием на них растворами щелочей:

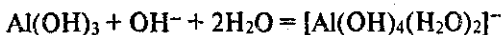


или



$\text{Al}(\text{OH})_3$ — типичный амфотерный гидроксид. При взаимодействии с кислотами образует соли, содержащие катионы алюминия; при взаимодействии с растворами щелочей (взятыми в избытке) образует алюминаты, т. е. соли, в которых алюминий входит в состав аниона. Например:





Как видно из уравнения диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$, в присутствии избытка ионов H^+ (т. е. в кислой среде) в водном растворе преобладает ион Al^{3+} , а в щелочной среде преимущественно образуется однозарядный анион $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, он же и наиболее устойчивый.

§ 13.13. Применение алюминия и его сплавов

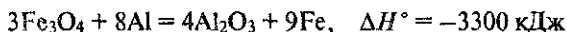
Физические и химические свойства алюминия обусловили его широкое применение в технике. Крупным потребителем алюминия является авиационная промышленность: самолет на $\frac{2}{3}$ состоит из алюминия и его сплавов, а авиационный мотор — на $\frac{1}{4}$ из сплавов алюминия. Поэтому алюминий называют крылатым металлом. Из алюминия изготовляют кабели и провода: при одинаковой электрической проводимости масса их в 2 раза меньше, чем соответствующих изделий из меди.

Учитывая коррозионную устойчивость алюминия, из него изготовляют детали аппаратов и тару для азотной кислоты. Корпуса автобусов, троллейбусов, цельнометаллических вагонов делаются из алюминия и его сплавов. Из алюминия изготовляют упаковку для пищевых продуктов и посуду. Для туристов лучший чайник алюминиевый — в нем быстрее закипает вода.

Порошок алюминия является основой при изготовлении сербристой краски для защиты железных изделий от коррозии.

В производстве металлов алюминий занимает второе место после железа. Одно из важнейших применений алюминия в металлургии — получение с его помощью металлов из оксидов. Алюминотермия открыта русским химиком Н. Н. Бекетовым. При алюминотермии реакция протекает очень быстро, выделяется большое количество теплоты, а температура смеси достигает 3500°C . В этих условиях восстановленный металл получается в жидком состоянии, а на поверхность всплывает оксид алюминия в виде шлака.

Смесь эквивалентных количеств порошка алюминия и оксида железа (II, III) (железной окалины) называется *термитом*. Реакция горения термита протекает по уравнению



Выделяющейся теплоты вполне достаточно для полного расплавления получаемого железа. Термит используется для сварки стальных изделий.

Алюминотермия применяется для получения хрома, марганца, ванадия, титана, циркония и других металлов из их оксидов, а также для получения специальных сталей.

Глава 14. МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

§ 14.1. Общая характеристика подгруппы хрома

К металлам побочных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева относятся все *d*-элементы. Таких подгрупп 10: скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка. Здесь рассматриваются общие характеристики подгруппы хрома и семейства железа.

Побочную подгруппу VI группы составляют элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. На внешнем энергетическом уровне атомов хрома и молибдена содержится по одному электрону, вольфрама — два электрона, что обуславливает металлический характер этих элементов и отличие от элементов главной подгруппы. В соответствии с числом валентных электронов они проявляют максимальную степень окисления +6 и образуют оксиды типа RO_3 , которым соответствуют кислоты общей формулы H_2RO_4 . Сила кислот закономерно снижается от хрома к вольфраму. Большинство солей этих кислот в воде малорастворимо, хорошо растворяются только соли щелочных металлов и аммония.

Элементы подгруппы хрома проявляют также степени окисления +5, +4, +3, +2. Но наиболее типичны соединения высшей степени окисления, которые во многом весьма похожи на соответствующие соединения серы. С водородом элементы подгруппы хрома соединений не образуют.

С ростом порядкового номера в подгруппе возрастает температура плавления металлов. Вольфрам плавится при 3390 °С. Это самый тугоплавкий металл. Поэтому он используется для изготовления нитей в электрических лампочках накаливания.

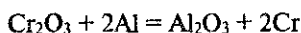
Металлы подгруппы хрома в обычных условиях весьма устойчивы к воздействию воздуха и воды. При нагревании взаимодействуют с кислородом, галогенами, азотом, фосфором, углем, кремнием и др. Известны их многочисленные сплавы с другими металлами. Сплавы и сами металлы — весьма ценные материалы современной техники.

По физическим и химическим свойствам молибден и вольфрам сходны между собой и несколько отличаются от хрома. Химическая активность металлов в ряду хром — молибден — вольфрам заметно понижается.

§ 14.2. Хром

Нахождение в природе. Хром встречается в виде соединений в различных минералах. Наиболее распространен минерал хромит, или хромистый железняк FeCr_2O_4 , богатые месторождения которого имеются на Урале и в Казахстане. Общее содержание хрома в земной коре составляет 0,03%. Хром обнаружен на Солнце, звездах и в метеоритах.

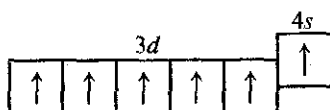
Получение. Металлический хром получают восстановлением оксида хрома (III) при нагревании с алюминием:



Металлический хром получают также электролизом водных растворов соединений хрома.

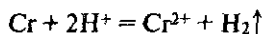
Физические свойства. Хром — серовато-белый блестящий металл. Из металлов он самый твердый, его плотность $7,2 \text{ г/см}^3$, т. пл. $1855 \text{ }^\circ\text{C}$. Природный хром состоит из смеси пяти изотопов с массовыми числами 50, 52, 53, 54 и 56. Радиоактивные изотопы получены искусственно.

Химические свойства. Расположение электронов на $3d$ - и $4s$ -орбиталях атома хрома можно представить схемой



Отсюда видно, что хром может проявлять в соединениях различные степени окисления — от +1 до +6; из них наиболее устойчивы соединения хрома со степенями окисления +2, +3, +6. Таким образом, в образовании химических связей участвует не только электрон внешнего уровня, но и пять электронов d -подуровня второго снаружи уровня.

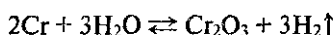
Как и у алюминия, на поверхности хрома образуется оксидная пленка Cr_2O_3 . Поэтому хром в разбавленных серной и соляной кислотах начинает растворяться не сразу, а после растворения оксидной пленки:



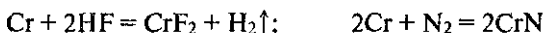
В азотной и концентрированной серной кислотах хром не растворяется, так как его оксидная пленка упрочняется, т. е. хром переходит в пассивное состояние. По этой же причине не взаимодействуют с хромом разбавленные серная и соляная кислоты,

содержащие растворенный кислород. Пассивацию хрома можно устранить очисткой поверхности металла.

При высокой температуре хром горит в кислороде, образуя оксид Cr_2O_3 . Раскаленный хром реагирует с парами воды:



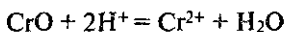
Металлический хром при нагревании реагирует также с галогенами, галогеноводородами, серой, азотом, фосфором, углем, кремнием и бором. Например:



§ 14.3. Оксиды и гидроксиды хрома

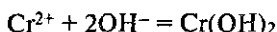
Хром образует три оксида: CrO , Cr_2O_3 и CrO_3 .

Оксид хрома (II) CrO — пирофорный черный порошок (пирофорность — способность в тонкораздробленном состоянии воспламеняться на воздухе). Получается окислением амальгамы хрома кислородом воздуха. Растворяется в разбавленной соляной кислоте:



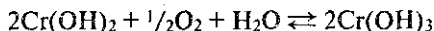
На воздухе при нагревании выше 100°C оксид хрома (II) превращается в оксид хрома (III).

Гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ получают в виде желтого осадка при действии раствора щелочи на хлорид хрома (II) CrCl_2 :

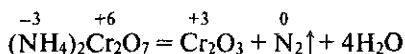


$\text{Cr}(\text{OH})_2$ обладает основными свойствами. Является восстановителем. При прокаливании превращается в Cr_2O_3 .

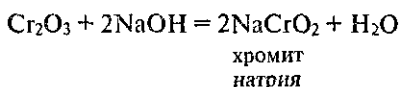
Все соединения хрома (II) довольно неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха в соединения хрома (III). Например:



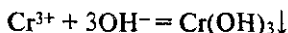
Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — тугоплавкий порошок зеленого цвета. По твердости близок к корунду, поэтому его вводят в состав полирующих средств. Получается соединением элементов при высокой температуре. В лаборатории оксид хрома (III) можно получить нагреванием дихромата аммония:



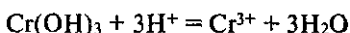
Как и Al_2O_3 , оксид хрома (III) амфотерен. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами образуются соединения хрома (III) — хромиты:



Оксид хрома (III) с водой не взаимодействует, однако ему соответствует гидроксид хрома (III) $Cr(OH)_3$, который получают в виде студнеобразного осадка серо-зеленого цвета действием растворов щелочей на растворы солей хрома (III):

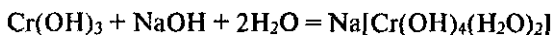


Гидроксид хрома (III) обладает амфотерными свойствами — реагирует с кислотами и щелочами. При растворении в кислотах образуются соли хрома (III), например:

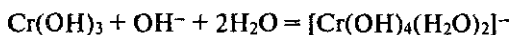


Соли хрома (III) сходны с солями алюминия. Они легко подвергаются гидролизу. В водных растворах катион Cr^{3+} встречается только в виде гидратированного иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, который придает раствору фиолетовый цвет (для простоты пишут Cr^{3+}).

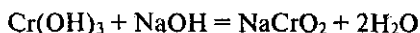
При растворении $Cr(OH)_3$ в щелочах образуются гидроксохромиты [аналогия с $Al(OH)_3$]:



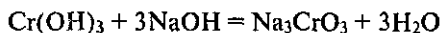
или



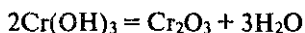
При сплавлении $Cr(OH)_3$ со щелочами получают метахромиты и ортохромиты:



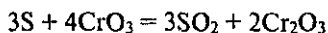
и



При прокаливании гидроксида хрома (III) образуется оксид хрома (III):



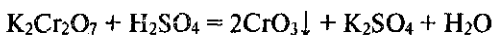
Оксид хрома (VI) CrO_3 — темно-красное кристаллическое вещество. Сильный окислитель: окисляет иод, серу, фосфор, уголь, превращаясь при этом в Cr_2O_3 . Например:



При нагревании до 250 °С разлагается:



Получается при взаимодействии концентрированной серной кислоты с насыщенным раствором дихромата натрия или калия:



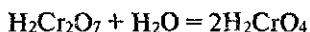
CrO_3 имеет кислотный характер: легко растворяется в воде, образуя хромовые кислоты. С избытком воды образует хромовую кислоту H_2CrO_4 :



При большой концентрации CrO_3 образуется дихромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



которая при разбавлении переходит в хромовую кислоту:



Хромовые кислоты существуют только в водном растворе. Однако их соли весьма устойчивы.

Если сопоставить гидроксиды хрома с разной степенью окисления $\overset{+2}{\text{Cr}}(\text{OH})_2$, $\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{OH})_3$ и $\overset{+6}{\text{H}_2\text{CrO}_4}$, то легко сделать вывод, что

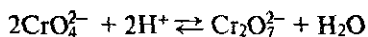
с возрастанием степени окисления основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные усиливаются.

$\text{Cr}(\text{OH})_2$ проявляет основные свойства, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — амфотерные, а H_2CrO_4 — кислотные.

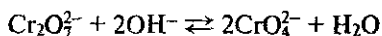
§ 14.4. Хроматы и дихроматы

Хромовые кислоты образуют два ряда солей: хроматы — так называются соли хромовой кислоты, и дихроматы — так называются соли дихромовой кислоты. Хроматы окрашены в желтый цвет (цвет хромат-иона CrO_4^{2-}), дихроматы — в оранжевый (цвет дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращаются друг в друга при изменении концентрации водородных ионов по уравнениям:



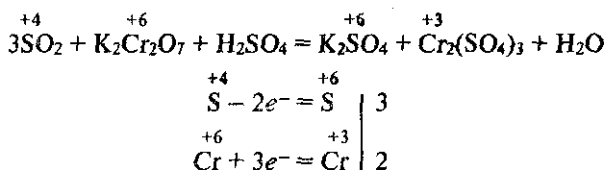
и



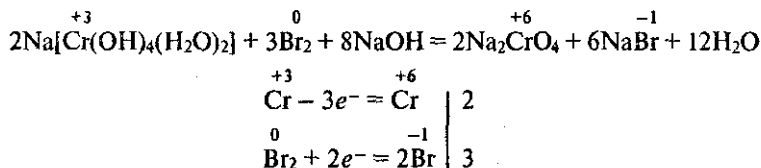
Отсюда видно, что если подкислить раствор, то равновесие будет смещаться в сторону образования дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и наоборот, если добавлять щелочи, то равновесие будет смещаться в сторону образования хромат-ионов CrO_4^{2-} . Так хроматы можно превратить в дихроматы и наоборот.

Дихроматы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ называются *хромпиками*. Они как окислители применяются в кожевенной (дубление кож), лакокрасочной, спичечной и текстильной промышленности. Хромовая смесь — так называется 3%-ный раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте — применяется в химических лабораториях для мытья стеклянной посуды.

Соли хромовых кислот в кислой среде — сильные окислители. Например:

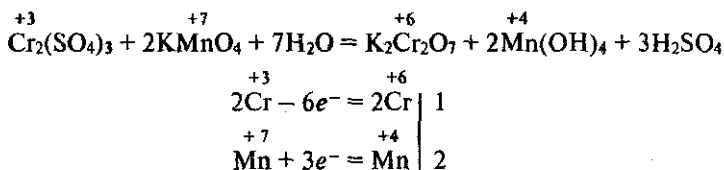


Соединения хрома (III) в щелочной среде играют роль восстановителей. Под действием различных окислителей — Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , KMnO_4 и др. — они переходят в соединения хрома (IV) — хроматы:



Здесь соединение Cr (III) изображено в форме $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, так как в виде ионов Na^+ и $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ оно существует в избытке раствора щелочи.

Сильные окислители, такие, как KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, в кислой среде переводят соединения Cr (III) в дихроматы:



Таким образом, окислительные свойства последовательно усиливаются с изменением степеней окисления в ряду: $\text{Cr} \xrightarrow{+2} \text{Cr} \xrightarrow{+3} \text{Cr} \xrightarrow{+6}$.

Соединения хрома (II) — сильные восстановители, легко окисляются, превращаясь в соединения хрома (III). Соединения хрома (VI) — сильные окислители, легко восстанавливаются в соединения хрома (III). Соединения с промежуточной степенью окисления, т. е. соединения хрома (III), могут при взаимодействии с сильными восстановителями проявлять окислительные свойства, переходя в соединения хрома (II), а при взаимодействии с сильными окислителями (например, бромом, KMnO_4) проявлять восстановительные свойства, превращаясь в соединения хрома (VI).

Соли хрома (III) весьма разнообразны по окраске: фиолетовые, синие, зеленые, коричневые, оранжевые, красные и черные. Все хромовые кислоты и их соли, а также оксид хрома (VI) ядовиты: поражают кожу, дыхательные пути, вызывают воспаление глаз, поэтому, работая с ними, необходимо соблюдать все меры предосторожности.

§ 14.5. Общая характеристика семейства железа

В побочной подгруппе VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится 9 элементов: железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Сходные между собой элементы этой группы образуют горизонтальные группировки — *триады*. Элементы железо, кобальт и никель образуют триаду железа, или семейство железа. Остальные элементы VIII группы составляют семейство платиновых металлов, которое включает триады палладия и платины. По свойствам эти семейства существенно различаются между собой.

Атомы элементов триады железа имеют на внешнем энергетическом уровне по 2 электрона, которые они отдают в химических реакциях. Однако в образовании химических связей участвуют и электроны $3d$ -орбиталей второго снаружи уровня. В своих устойчивых соединениях эти элементы проявляют степень окисления +2, +3. Образуют оксиды состава RO и R_2O_3 . Им соответствуют гидроксиды состава $\text{R}(\text{OH})_2$ и $\text{R}(\text{OH})_3$.

Для элементов триады (семейства) железа характерно свойство присоединять нейтральные молекулы, например оксида углерода (II). Карбонилы $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ используются для получения сверхчистых металлов.

Кобальт и никель менее реакционноспособны, чем железо. При обычной температуре они устойчивы к коррозии на воздухе,

в воде и в различных растворах. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют железо и кобальт, а никель — лишь при нагревании. Концентрированная азотная кислота все три металла пассивирует.

Металлы семейства железа при нагревании взаимодействуют с кислородом, парами воды, галогенами, серой, фосфором, кремнием, углем и бором. Наиболее устойчивыми являются соединения железа (III), кобальта (II) и никеля (II).

Железо, кобальт и никель в ряду стандартных электродных потенциалов расположены до водорода, платиновые металлы — после. Поэтому первые распространены в природе в виде соединений (оксиды, сульфиды, сульфаты, карбонаты), в свободном состоянии встречаются редко — в виде железных метеоритов. По распространенности в природе за железом следует никель, а затем кобальт.

Соединения элементов семейства железа в степени окисления +2 сходны между собой. В состоянии высших степеней окисления они проявляют окислительные свойства.

Железо, кобальт, никель и их сплавы — весьма важные материалы современной техники. Но наибольшее значение имеет железо.

§ 14.6. Железо

Важнейшие руды железа. Железо после алюминия — самый распространенный в природе металл. Общее содержание его в земной коре составляет 5,1%. Железо входит в состав многих минералов. Важнейшими железными рудами являются: 1) магнитный железняк Fe_3O_4 , крупные месторождения этой руды высокого качества находятся на Урале — горы Высокая, Благодать, Магнитная; 2) красный железняк Fe_2O_3 ; наиболее мощное месторождение — Криворожское; 3) бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$; крупное месторождение — Керченское. Россия богата железными рудами. Большие залежи их обнаружены в районе Курской магнитной аномалии, на Кольском полуострове, в Сибири и на Дальнем Востоке.

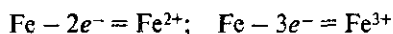
В природе в больших количествах часто встречается серный колчедан (пирит) FeS_2 . Он служит исходным сырьем для получения серной кислоты.

Физические свойства. Железо — блестящий серебристо-белый металл, его плотность $7,87 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1539°C . Обладает хорошей пластичностью. Железо легко намагничивается и размагничивается, а потому применяется в качестве сердечников динамо-машин и электромоторов.

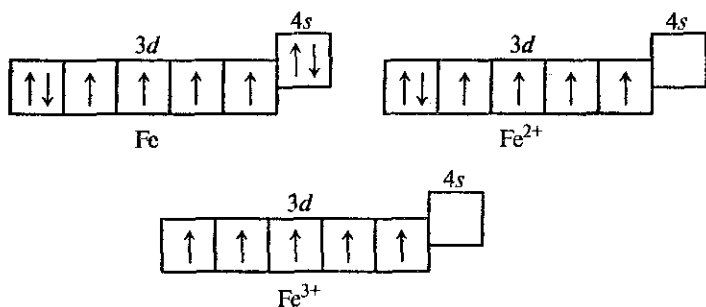
Железо состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56 (основной), 57 и 58. Применяются радиоактивные изотопы $^{55}_{26}\text{Fe}$ и $^{59}_{26}\text{Fe}$.

Химические свойства. Расположение электронов по энергетическим уровням у атомов железа можно представить схемой: 2.8. (8 + 6).2. На последнем уровне — 2 электрона, на предпоследнем — 14, в том числе 6 сверхоктетных.

Железо, отдавая два внешних электрона, проявляет степень окисления +2; отдавая три электрона (два внешних и один сверхоктетный с предпоследнего энергетического уровня), проявляет степень окисления +3:

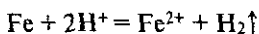


Электронные структуры 3d- и 4s-орбиталей атома железа и ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} можно изобразить так:



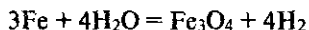
Другие степени окисления для железа не характерны.

В разбавленных соляной и серной кислотах железо растворяется, т. е. окисляется ионами водорода:



Растворяется железо и в разбавленной азотной кислоте, образуя соль железа (III), воду и продукт восстановления азотной кислоты — NH_3 , N_2O или N_2 .

При высокой температуре (700—900 °C) железо реагирует с парами воды:



Накаленная железная проволока ярко горит в кислороде, образуя окалину — оксид железа (II, III):



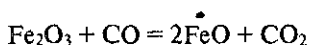
При слабом нагревании железо взаимодействует с хлором и серой, а при высокой температуре — с углем, кремнием и фосфором. Карбид железа Fe_3C называется цементитом. Это твердое вещество серого цвета, очень хрупкое и тугоплавкое.

С металлами и неметаллами железо образует сплавы (см. § 12.4), имеющие исключительно большое значение в народном хозяйстве.

§ 14.7. Соединения железа

Для железа наиболее характерны два ряда соединений: соединения железа (II) и железа (III). Известно также небольшое число соединений железа (VI) — ферраты, например феррат калия K_2FeO_4 , феррат бария BaFeO_4 .

Оксид железа (II) FeO — черный легко окисляющийся порошок. Получается восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) при 500°C :



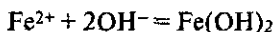
FeO проявляет свойства основного оксида: легко растворяется в кислотах, образуя соли железа (II).

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — самое устойчивое природное кислородсодержащее соединение железа. Растворяясь в кислотах, образует соли железа (III).

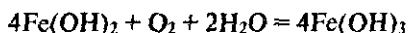
Оксид железа (II, III) Fe_3O_4 встречается в природе в виде минерала магнетита. Он хороший проводник тока, поэтому используется для изготовления электродов.

Оксидам соответствуют гидроксиды железа.

Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:

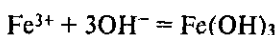


Выпадает осадок белого цвета. В присутствии воздуха окраска делается зеленоватой, а затем бурой. Катионы железа (II) Fe^{2+} очень легко окисляются кислородом воздуха или другими окислителями в катионы железа (III) Fe^{3+} . Поэтому в растворах соединений железа (II) всегда имеются катионы железа (III). По этой же причине белый гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на воздухе становится сначала зеленоватым, а затем бурым, переходя в гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

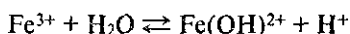
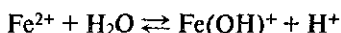


$\text{Fe}(\text{OH})_2$ проявляет основные свойства, хорошо растворяется в минеральных кислотах, образуя соли.

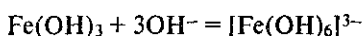
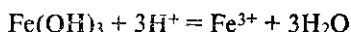
Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется в виде красно-бурого осадка при действии щелочами на соли железа (III):



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ — более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряд иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а значит, Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид-ионы, т. е. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ более легко диссоциирует. Поэтому соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа (III) — очень сильно:

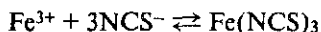


Гидроксид железа (III) обладает слабо выраженной амфотерностью: он растворяется в разбавленных кислотах и в концентрированных растворах щелочей:



Из солей железа наибольшее применение нашли: 1) гептагидрат сульфата железа (II) (железный купорос) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для борьбы с вредителями растений, приготовления минеральных красок и т. д.; 2) хлорид железа (III) FeCl_3 как коагулянт при очистке воды, а также как протрава при крашении тканей; 3) нонагидрат сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ как коагулянт, а также для травления металлов; 4) нонагидрат нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ как протрава при крашении хлопчатобумажных тканей и утяжелитель шелка.

Качественные реакции на катион железа (II) и катион железа (III). Катион железа (III) легко обнаруживается с помощью бесцветного раствора тиоцианата аммония NH_4NCS или тиоцианата калия KNCS , точнее, тиоцианат-иона NCS^- . При действии NCS^- на раствор соли железа (III) образуется соединение кроваво-красного цвета — тиоцианат железа (III) $\text{Fe}(\text{NCS})_3$:



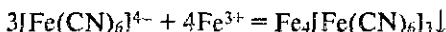
Тиоцианат-ион NCS^- служит реагентом на катион железа (III) Fe^{3+} .

Для обнаружения катиона железа (III) Fe^{3+} удобно применять сложное (комплексное) соединение железа гексацианофер-

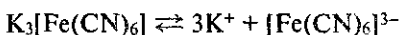
рат (II) калия, известное под названием желтая кровавая соль, $K_4[Fe(CN)_6]$. В растворе эта соль диссоциирует на ионы:



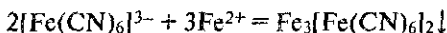
При взаимодействии гексацианоферрат (II)-ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с катионами железа (III) Fe^{3+} образуется темно-синий осадок — гексацианоферрат (II) железа (III) (берлинская лазурь):



Другое сложное соединение железа гексацианоферрат (III) калия (красная кровавая соль) в растворе диссоциирует:



а при взаимодействии гексацианоферрат (III)-ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ с катионами железа (II) Fe^{2+} также образуется темно-синий осадок гексацианоферрат (III) железа (II) (турнбулева синь):



Таким образом, соединения $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ являются важными реагентами соответственно на катион железа (III) Fe^{3+} и катион железа (II) Fe^{2+} .

§ 14.8. Доменный процесс

Получение железа из руд основано на восстановлении его оксидов оксидом углерода (II) и углем (коксом). При этом получается не чистое железо, а сплав его с углем и другими примесями (кремнием, марганцем, серой, фосфором). Этот сплав называется чугуном (см. § 14.9).

Выплавка чугуна производится в доменных печах, или домнах. Это сложное сооружение объемом 5000 м³ и высотой до 80 м с внутренней обкладкой из огнеупорного кирпича и стальным внешним кожухом (для прочности). Верхняя половина домны называется шахтой, верхнее отверстие колошником, самая широкая часть — распаром, нижняя часть — горном. Схемы доменного процесса и его химизм представлены на рис. 14.1. Исходные материалы: шихта — руда, содержащая оксид железа, а также кокс, флюсы (плавни).

Кокс служит источником теплоты, а также используется для получения восстановителя — оксида углерода (II). Флюсы превращают пустую породу в легкоплавкие соединения — шлаки.

Домну загружают через колошник исходными материалами (чередующимися слоями). Горение и необходимая температура

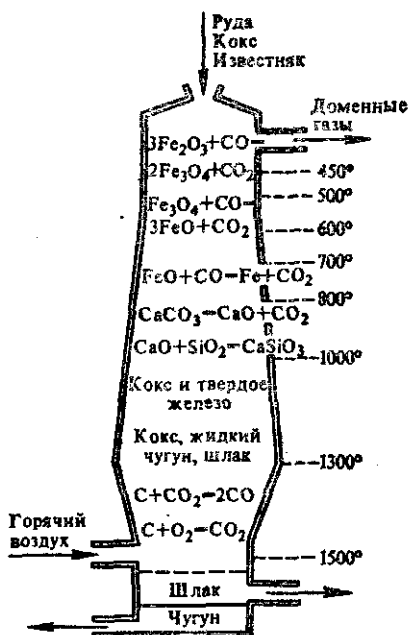
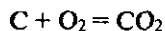


Рис. 14.1. Химизм доменного процесса

поддерживаются вдуванием через специальные отверстия в горне горячего воздуха. Производительность домы повышается примерно на $\frac{1}{3}$ при вдувании воздуха, обогащенного кислородом, т. е. при применении кислородного дутья.

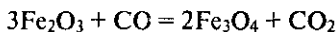
В верхней части горна, где температура достигает 1850°C , происходит интенсивное сгорание кокса в струе вдуваемого воздуха, нагретого до $600\text{--}800^\circ\text{C}$:



Оксид углерода (IV), проходя через раскаленный кокс, превращается в оксид углерода (II):



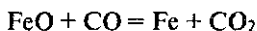
Оксид углерода (II) постепенно восстанавливает руду. При температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$ из оксида железа (III) Fe_2O_3 образуется оксид железа (II, III) Fe_3O_4 :



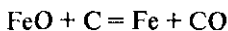
При 600°C Fe_3O_4 восстанавливается до оксида железа (II):



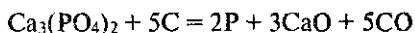
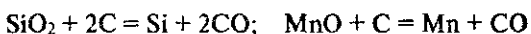
а при температуре примерно 700°C оксид железа (II) восстанавливается до свободного металла:



Наряду с оксидом углерода (II) при высоких температурах в восстановлении оксидов железа используют уголь (кокс):

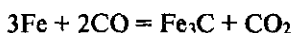
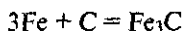


Восстановление железа из руды заканчивается примерно при 1100°C . При этой температуре частично восстанавливаются кремний, марганец и фосфор из их соединений, содержащихся в руде в виде примесей. Эти процессы можно выразить уравнениями:



Сера, содержащаяся в исходных материалах в виде соединений (CaSO_4 , FeS_2 и др.), частично превращается в сульфид железа FeS , хорошо растворимый в чугуне.

Восстановленное железо постепенно опускается вниз и, соприкасаясь с раскаленным коксом и оксидом углерода (II), образует карбид железа (*цементит*):



При этом температура плавления науглероженного железа понижается до 1200°C . Расплавленное железо растворяет в себе углерод, цементит, кремний, марганец, фосфор, серу и образует жидкий чугун.

Пустая порода, находящаяся в руде, состоит в основном из кремнезема и других оксидов. Для ее удаления в исходные материалы включают *флюсы* — чаще всего известняк CaCO_3 . При высокой температуре известняк разлагается:



Оксид кальция взаимодействует с веществами пустой породы, образуя шлаки — главным образом силикаты и алюмосиликаты кальция.

Жидкие чугун и шлак стекают в горн, причем шлак, как более легкий, собирается над чугуном, предохраняя его от действия кислорода. Чугун и шлак выпускают через отверстия, расположенные на разных уровнях (см. рис. 14.1).

Выходящий из домы газ называется колошниковым или домненным. Он содержит до 30% оксида углерода (II), азот, оксид углерода (IV) и используется для накаливания специальных сооружений — доменных воздухонагревателей (кауперов), в которых подогревается до $600\text{--}800^\circ\text{C}$ подаваемый в домну воздух.

§ 14.9. Чугун и стали

Выплавленный в домне чугун содержит железа около 93%, углерода до 4,5%, кремния 0,5—2%, марганца 1—3%, фосфора 0,02—2,5% и серы 0,005—0,08%. Чугун хрупок, не поддается ковке и прокатке. Различают два вида чугуна: серый и белый.

Серый чугун содержит углерод в виде графита и на изломе имеет серый цвет. В технике он применяется для литья (отливка тяжелых частей машин, маховиков, плит и т. д.).

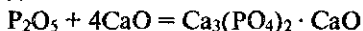
Белый чугун содержит углерод главным образом в виде цемента Fe_3C , он светлее серого. Весь белый чугун идет на дальнейшую переработку в сталь.

В твердой стали содержание углерода составляет от 0,3 до 1,7%. В мягкой стали (раньше ее называли ковким железом) углерода содержится до 0,3%. Сталь в отличие от чугуна легко поддается ковке и прокатке. При быстром охлаждении она получается очень твердой, при медленном охлаждении — мягкой. Мягкую сталь легко обрабатывать. Из нее изготовляют гвозди, болты, проволоку, кровельное железо, детали машин. Из твердой стали изготавливают инструменты.

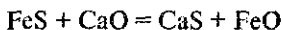
Большое значение в современной технике имеют легированные стали. Они содержат так называемые легирующие элементы, к которым относятся хром, никель, молибден, ванадий, вольфрам, марганец, медь, кремний и др. Легирующие элементы добавляются для придания стали определенных свойств. Так, хромоникелевые стали, содержащие помимо неизбежных примесей хром и никель, обладают высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также жаростойкостью. Из них изготовляют многие части машин и предметы домашнего обихода (нержавеющие ложки, вилки и др.). Хромомолибденовые и хромованадиевые стали тверды и прочны при повышенных температурах и давлениях. Они идут на изготовление трубопроводов, деталей авиамоторов и компрессоров. Из хромовольфрамовых сталей делают режущие инструменты. Марганцовистые стали весьма устойчивы к трению и удару.

Задача переработки чугуна в сталь сводится к удалению из него избытка углерода и других примесей. Это достигается путем их окисления. При высокой температуре кислород легко соединяется с углеродом и другими примесями, образуя оксиды. Оксид углерода (II) удаляется в виде газа, а остальные оксиды, реагируя с флюсами, образуют шлак, всплывающий на поверхность стали.

Особенно нежелательно в сталях повышенное содержание фосфора и серы: фосфор делает сталь тонкой, а сера вызывает образование трещин при механической обработке раскаленной стали. Эти примеси удаляют, добавляя в расплавленный чугун известь. Оксид фосфора (V) P_2O_5 с известью образует томасов шлак состава $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$:



Процесс удаления серы можно изобразить уравнением



Томасов шлак используется как фосфорное удобрение.

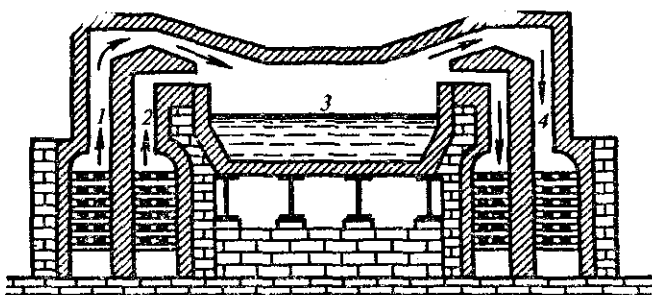


Рис. 14.2. Мартеновская печь для передела чугуна в сталь:
1 — газ; 2 — воздух; 3 — чугун; 4 — продукты горения

Основными способами переработки чугуна и стали являются мартеновский и электротермический. При мартеновском способе процесс проводится в особых печах, называемых *пламенными регенеративными мартеновскими печами* (рис. 14.2). В плавильную ванну печи загружается чугун, а также железный лом, чистая руда (они содержат кислород) и известь (флюс). Печь обогревается газом, который сгорает над загруженной ванной. Температура в печи достигает 1800°C . Шихта плавится и происходит окисление углерода и примесей, содержащихся в чугуне, кислородом воздуха, поступающего в печь вместе с горючими газами, а также кислородом железного лома и руды. В мартеновском способе получения стали кислородное дутье сильно интенсифицирует процесс: повышается производительность печей, уменьшается расход топлива, возрастает выход стали, улучшается ее качество.

В мартеновской печи легко получать легированные стали. Для этого необходимо перед окончанием плавки добавить необходимые металлы или сплавы.

Однако легированные стали выплавляют обычно в особых электрических печах при температуре свыше 3000°C . Это электротермический способ, применяющийся для получения сталей, содержащих тугоплавкие металлы — молибден, вольфрам и др.

Мартеновским способом производится до 85% стали. Наряду с ним применяются бессемеровский и томасовский способы.

При бессемеровском способе расплавленный чугун поступает в специальный *конвертер* (рис. 14.3) — обычно грушевидный стальной сосуд, выложенный внутри огнеупорным материалом (футеровкой). Сосуд может вращаться. Через конвертер продувается воздух. При этом происходит выгорание (окисление) примесей. Образующиеся оксиды марганца и железа реагируют с футе-

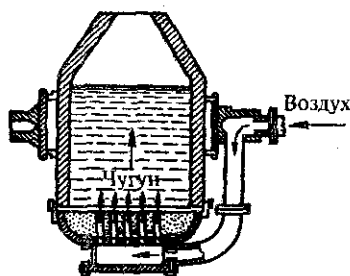


Рис. 14.3. Конвертер для выплавки стали из чугуна

ровкой конвертера. Однако при этом способе передела чугуна содержание серы и фосфора в нем почти не уменьшается, что является недостатком способа.

Томасовский способ служит для переработки чугуна, выплавляемого из железных руд, богатых фосфором. Главное отличие этого способа от бессемеровского состоит в том, что футеровка конвертера изготавливается из доломитовой массы, а в конвертер

добавляется известь для связывания оксида фосфора (V), образующегося в результате сгорания фосфора. Получаемый при этом шлак называется томасовским и содержит около 20% P_2O_5 . Химизм всех способов получения стали один и тот же. Чистое железо, как простое вещество, можно получить восстановлением оксида железа водородом при нагревании, а также электролизом растворов его солей.

§ 14.10. Решение типовых задач

Металлы и сплавы

Задача 1. Восстанавливая углем соединение $Fe(CrO_2)_2$ (хромистый железняк), получают сплав феррохром, используемый в металлургии. Определите массовую долю хрома в этом сплаве, считая, что других компонентов, кроме железа и хрома, он не содержит.

Решение. Выбираем для расчета образец хромистого железняка количеством вещества 1 моль, т. е. $n(Fe(CrO_2)_2) = 1$ моль. Из формулы соединения следует

$$n(Fe) = n(Fe(CrO_2)_2); \quad n(Fe) = 1 \text{ моль};$$

$$n(Cr) = 2n(Fe(CrO_2)_2); \quad n(Cr) = 2 \text{ моль},$$

где $n(Fe)$ и $n(Cr)$ — количества веществ железняка и хрома, которые содержатся в выбранном образце соединения.

Определяем массы железа и хрома, которые будут получены из 1 моль $Fe(CrO_2)_2$.

$$m(Fe) = n(Fe) \cdot M(Fe); \quad m(Fe) = 1 \cdot 56 \text{ г} = 56 \text{ г};$$

$$m(Cr) = n(Cr) \cdot M(Cr); \quad m(Cr) = 2 \cdot 52 \text{ г} = 104 \text{ г}.$$

Масса полученного сплава феррохрома состоит из масс двух металлов:

$$m(\text{сплава}) = m(\text{Fe}) + m(\text{Cr}); \quad m(\text{сплава}) = (56 + 104) \text{ г} = 160 \text{ г}.$$

Вычисляем массовую долю хрома в полученном феррохроме:

$$w(\text{Cr}) = \frac{m(\text{Cr})}{m(\text{сплава})}; \quad w(\text{Cr}) = \frac{104}{160} = 0,65, \text{ или } 65\%.$$

Задача 2. Молярная масса иодида металла MeI_3 в 4 раза больше молярной массы оксида этого металла Me_2O_3 . Определите этот металл.

Решение. Молярная масса иодида металла составляет

$$M(\text{MeI}_3) = M(\text{Me}) + 3M(\text{I});$$

$$M(\text{MeI}_3) = (x + 3 \cdot 127) \text{ г/моль} = (x + 381) \text{ г/моль},$$

где x — молярная масса металла.

Представляем в таком же виде молярную массу оксида металла:

$$M(\text{Me}_2\text{O}_3) = 2M(\text{Me}) + 3M(\text{O});$$

$$M(\text{Me}_2\text{O}_3) = (2x + 3 \cdot 16) \text{ г/моль} = (2x + 48) \text{ г/моль}.$$

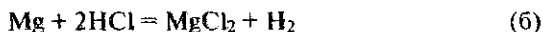
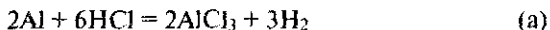
Из условия задачи следует

$$\frac{M(\text{MeI}_3)}{M(\text{Me}_2\text{O}_3)} = 4 \quad \text{или} \quad \frac{x + 381}{2x + 48} = 4.$$

Решая полученное уравнение, получаем, что $x = 27$, т. е. $M(\text{Me}) = 27$ г/моль. Этот металл — алюминий.

Задача 3. Сплав дюралюмин содержит алюминий, магний и медь. Для анализа взят кусочек сплава массой 6,8 г. Этот кусочек поместили в соляную кислоту, получив водород объемом 8,176 л (нормальные условия) и нерастворимый осадок массой 0,2 г. Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве.

Решение. Из трех компонентов сплава с соляной кислотой реагируют только алюминий и магний:



Нерастворимый осадок — это медь, следовательно, $m(\text{Cu}) = 0,2$ г.

Рассчитываем массу алюминия и магния в сплаве:

$$m(\text{Al} + \text{Mg}) = m(\text{сплава}) - m(\text{Cu}); \quad m(\text{Al} + \text{Mg}) = (6,8 - 0,2) \text{ г} = 6,6 \text{ г}.$$

Определяем количество вещества водорода, полученного при растворении сплава:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}; \quad n(\text{H}_2) = \frac{8,176}{22,4} \text{ моль} = 0,365 \text{ моль.}$$

Введем обозначения: x — масса алюминия в сплаве, т. е. $m(\text{Al}) = x$ г; y — количество вещества водорода, полученного по реакции (а), т. е. $n_a(\text{H}_2) = y$ моль. Тогда масса магния будет равна

$$m(\text{Mg}) = m(\text{Al} + \text{Mg}) - m(\text{Al}); \quad m(\text{Mg}) = (6,6 - x) \text{ г.}$$

Количество вещества водорода, полученного по реакции (б), будет равно

$$n_6(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) - n_a(\text{H}_2); \quad n_6(\text{H}_2) = (0,365 - y) \text{ моль.}$$

Вычисляем количество вещества магния и алюминия:

$$n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})}; \quad n(\text{Mg}) = \frac{6,6 - x}{24} \text{ моль};$$

$$n(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})}; \quad n(\text{Al}) = \frac{x}{27} \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции (а) следует

$$\frac{n(\text{Al})}{n_a(\text{H}_2)} = \frac{2}{3}; \quad n(\text{Al}) = \frac{2}{3} n_a(\text{H}_2)$$

или

$$\frac{x}{27} = \frac{2}{3} y. \quad (\text{в})$$

Из уравнения (б) следует

$$n(\text{Mg}) = n_6(\text{H}_2)$$

или

$$\frac{6,6 - x}{24} = 0,365 - y. \quad (\text{г})$$

Решая систему уравнений (в) и (г), получаем, что $x = 6,48$, т. е. $m(\text{Al}) = 6,48$ г. Тогда

$$m(\text{Mg}) = m(\text{Al} + \text{Mg}) - m(\text{Al}); \quad m(\text{Mg}) = (6,6 - 6,48) \text{ г} = 0,12 \text{ г.}$$

Рассчитываем массовые доли металлов в сплаве:

$$w(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m(\text{сплава})}; \quad w(\text{Al}) = \frac{6,48}{6,8} \approx 0,953, \text{ или } 95,3\%;$$

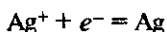
$$w(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{m(\text{сплава})}; \quad w(\text{Mg}) = \frac{0,12}{6,8} \approx 0,018, \text{ или } 1,8\%;$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{сплава})}; \quad w(\text{Cu}) = \frac{0,2}{6,8} \approx 0,029, \text{ или } 2,9\%.$$

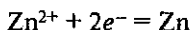
Ряд стандартных электродных потенциалов

Задача 1. *Какие вещества и в какой последовательности выедаются на катоде при электролизе водного раствора смеси солей: KNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 ?*

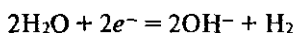
Решение. Легче всего восстанавливаются на катоде ионы металла с наиболее положительным электродным потенциалом. По табл. 12.1 определяем: $E^\circ_{\text{K}^+/\text{K}} = -2,92 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}$. Следовательно, в первую очередь на катоде будут восстанавливаться ионы серебра и выделится металлическое серебро:



вслед за ними восстановятся ионы цинка, образуя металлический цинк:



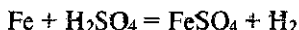
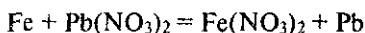
Ионы калия относятся к тем катионам, восстановление которых невозможно осуществить в водном растворе. Поэтому после восстановления ионов серебра и цинка на катоде будут восстанавливаться молекулы воды с образованием гидроксид-ионов и молекулярного водорода:



Задача 2. *Будет ли взаимодействовать железо с водными растворами: 1М нитрата свинца (II), 1М серной кислоты, 1М хлорида калия (см. § 5.1)?*

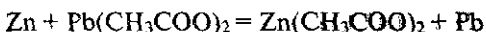
Решение. Стандартный электродный потенциал железного электрода $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ (см. табл. 12.1), что больше, чем стандартный электродный потенциал калиевого электрода ($E^\circ_{\text{K}^+/\text{K}} = -2,92 \text{ В}$), и меньше электродных потенциалов свинцового ($E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$) и водородного ($E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$) электродов. Следовательно, железо не будет взаимодействовать с раствором

хлорида калия, но будет реагировать с растворами нитрата свинца (II) и серной кислоты:



Задача 3. Цинковую пластинку массой 12 г поместили в раствор ацетата свинца (II). Через некоторое время масса пластинки увеличилась на 3,55 г. Рассчитайте массу выделившегося свинца и массу растворившегося цинка.

Решение. Стандартные электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов равны $E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76\text{В}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = -0,13\text{В}$. Следовательно, в растворе происходит замещение свинца цинком:



Обозначаем изменение массы пластинки символом Δm , т. е. $\Delta m = 3,55\text{ г}$. Изменение массы произошло из-за того, что цинк частично растворился, а свинец (более тяжелый металл) осадился на ней, т. е.

$$\Delta m = m(\text{Pb}) - m(\text{Zn});$$

$$m(\text{Pb}) - m(\text{Zn}) = 3,55\text{ г}, \quad (\text{a})$$

где $m(\text{Pb})$ — масса образовавшегося свинца, а $m(\text{Zn})$ — масса растворившегося цинка.

Выражаем количества веществ цинка и свинца, принявших участие в реакции, через их массы:

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}; \quad n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{65} \text{ моль};$$

$$n(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{M(\text{Pb})}; \quad n(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{207} \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует, что $n(\text{Zn}) = n(\text{Pb})$. Поэтому

$$\frac{m(\text{Zn})}{65} = \frac{m(\text{Pb})}{207}. \quad (\text{б})$$

Решая систему уравнения (а) и (б), находим

$$m(\text{Zn}) = 1,625\text{ г}; \quad m(\text{Pb}) = 5,175\text{ г}.$$

Часть III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 15. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 15.1. Предмет органической химии

Органическими называются соединения, в состав которых входит элемент углерод. Огромное большинство его соединений — *природных и синтетических* — относят к органическим, и их изучает органическая химия. Простейшие соединения углерода — его оксиды, угольную кислоту и ее соли и некоторые другие — принято относить к неорганическим соединениям. Их изучает неорганическая химия (см. ч. II, гл. 11)

Органические соединения, кроме углерода, чаще всего содержат элементы водород, кислород, азот, значительно реже — серу, фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Органическая химия — большой и самостоятельный раздел химии, предметом которого является химия соединений углерода: их строение, свойства, методы получения, возможности практического использования. Провести четкую грань между неорганической и органической химией практически невозможно.

Органическая химия выделилась в самостоятельную науку в начале XIX в. Этому способствовало открытие и исследование большого числа органических веществ, главным образом тех, которые выделялись из растений и организмов животных. В первой половине XIX в. органические вещества были впервые получены синтетическим путем.

Органическая химия играет большую роль в жизни и практической деятельности человека. Отметим важнейшие отрасли промышленности, которые производят органические вещества или перерабатывают органическое сырье: производство каучука, резины, смол, пластмасс, волокон, нефтехимическая промышленность, пищевая, фармацевтическая, лакокрасочная и др. В наш век исключительно большое значение приобрело производство синтетических высокомолекулярных соединений — полимеров.

§ 15.2. Особенности органических соединений

В отличие от неорганических веществ органические вещества имеют ряд характерных особенностей. Прежде всего атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя цепи и кольца, что не так типично для неорганических соединений. Это одна из причин многообразия органических соединений.

В органических молекулах связь атомов ковалентная. Поэтому органические вещества обычно являются неэлектролитами.

Если ионные (неорганические) соединения легко диссоциируют в воде на ионы и реакции между ними протекают весьма быстро, то органические вещества, содержащие простые (одинарные) C—C и C—H связи, взаимодействуют между собой с большим трудом или вовсе не взаимодействуют.

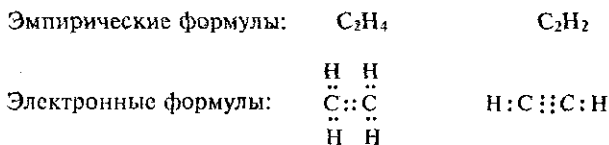
При нагревании в пределах 400—600 °С органические соединения полностью разлагаются и обугливаются, а в присутствии кислорода сгорают. Это объясняется сравнительно небольшой прочностью связи между атомами углерода (355,6 кДж/моль).

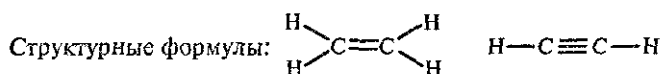
Важной особенностью органических соединений является и то, что среди них широко распространено явление изомерии (см. § 15.3).

Особенности атома углерода объясняются его строением: он имеет четыре валентных электрона. Атомы углерода образуют с другими атомами, а также друг с другом общие электронные пары. При этом на внешнем уровне каждого атома углерода будет восемь электронов (октет), четыре из которых одновременно принадлежат другим атомам.

В органической химии обычно пользуются структурными формулами, поскольку атомы имеют пространственное расположение в молекуле. Структурные формулы — это язык органической химии.

В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой (см. § 3.10). Как и в структурных формулах неорганических веществ, каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекуле. Используются также эмпирические и электронные формулы. Такие формулы изображены в § 3.8 для молекул воды, аммиака и метана. Напишем соответствующие формулы для этилена и ацетилена:





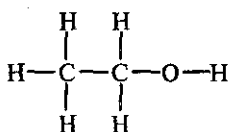
Как отмечалось в § 3.10, в органической химии вместо понятия степени окисления применяют понятие валентности. Валентность атома углерода в возбужденном состоянии всегда равна четырем: он образует четыре ковалентные связи.

§ 15.3. Изомерия

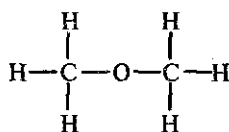
Свойства органических веществ зависят не только от их состава, но и от порядка соединения атомов в молекуле. Так, состав этилового (винного) спирта и диметилового эфира выражается одной эмпирической формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но свойства их различны: этиловый спирт — жидкость с температурой кипения $78,3^\circ\text{C}$, а диметиловый эфир — газ, сжижающийся при $-23,6^\circ\text{C}$.

Вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются изомерами.

В приведенном примере этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры. Структурные формулы их имеют следующий вид:

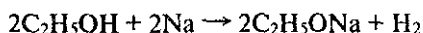


этиловый спирт



диметиловый эфир

В молекуле этилового спирта один атом водорода связан с углеродом через кислород (полярная ковалентная связь), а поэтому этот атом водорода более подвижен, чем атомы водорода, связанные с углеродом. В молекуле диметилового эфира все атомы водорода одинаково связаны с атомами углерода (ковалентная связь). Разным строением молекулы объясняется различное отношение этих веществ к металлическому натрию. Этиловый спирт взаимодействует с натрием по уравнению:

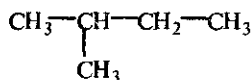


Диметиловый эфир с натрием не взаимодействует. Для углеводорода пентана C_5H_{12} возможны три изомера: 1) у первого все

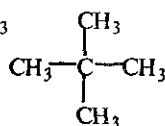
атомы углерода связаны в виде прямой цепи и каждый атом углерода в середине цепи соединен только с двумя соседними атомами С; 2) у второго среднего атома углерода связан одновременно с тремя атомами С, в результате чего цепь разветвляется; 3) у третьего среднего атома углерода одновременно соединен с четырьмя атомами С. Структурные формулы изомеров:



нормальный пентан



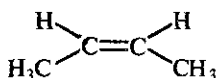
изопентан



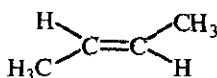
тетраметилметан

Число изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле. Так, например, бутан C_4H_{10} имеет 2 изомера, углеводород C_5H_{12} — 3, C_6H_{14} — 5, C_7H_{16} — 9, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — 75, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — 802, а у $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — может быть 366 319 изомеров и т. д. Не все изомеры получены. Однако строение получаемых изомеров можно заранее предвидеть.

Все указанные случаи изомерии обычно относят к *структурной изомерии*. Кроме нее возможна *пространственная изомерия*, возникающая в результате различного расположения отдельных частей молекулы в пространстве. Так, молекулы соединений с двойной связью имеют плоское строение в месте, где находятся атомы углерода, соединенные этой связью. Связанные с ними метильные группы могут находиться по одну или по разные стороны этой плоскости, например:



цис-бутен-2
(заместители с одной стороны
плоской молекулы)



транс-бутен-2
(заместители с двух сторон
плоской молекулы)

Пространственная изомерия также приводит к различию свойств изомеров.

§ 15.4. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

Крупнейшим событием в развитии органической химии было создание в 60-х годах прошлого столетия великим русским уче-

ным А. М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений. Эта теория заложила научные основы органической химии и объяснила ее важнейшие закономерности. Основные принципы своей теории А. М. Бутлеров изложил в докладе «О теории химического строения» на международном съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере 19 сентября 1861 г. В дальнейшем она успешно развивалась как самим ученым, так и его учениками.

Основные положения теории строения сводятся к следующему.

1. В молекулах атомы соединены друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Порядок связи атомов называется химическим строением.

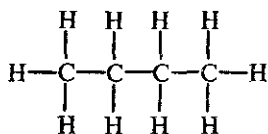
2. Свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой, т. е. от химического строения молекулы.

3. Атомы или группы атомов, образовавшие молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность молекулы.

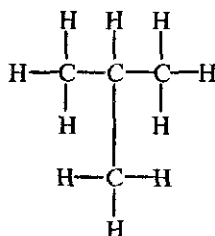
Поясним эти положения. До А. М. Бутлерова считалось невозможным познать строение молекулы, т. е. порядок химической связи между атомами. Многие ученые даже отрицали реальность атомов и молекул. А. М. Бутлеров опроверг это мнение. Он исходил из правильных материалистических и философских представлений о реальности существования атомов и молекул, о возможности познания химической связи атомов в молекуле. Он показал, что строение молекулы можно установить опытным путем, изучая химические превращения вещества. И наоборот, зная строение молекулы, можно вывести химические свойства соединения.

Теория химического строения учитывает особенности элемента углерода (см. § 15.2). Изучение строения органических соединений остается основной задачей органической химии и в наше время. Для этого кроме химических широко применяются физические методы исследования, такие, как спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, масс-спектрометрия, определение электрических моментов диполей, рентгено- и электронография. Существование изомеров (см. § 15.3) вытекает из основных положений теории строения органических соединений. Большим успехом А. М. Бутлерова было предсказание двух изомеров бутана на основе теории строения (в углеводородах, начиная с бутана, возможен различный порядок соединения атомов в молекулах). В 1867 г.

А. М. Бутлеров синтезировал предсказанный изомер, что явилось блестящим подтверждением правильности теории строения. Это был изобутан, который от нормального бутана отличается строением молекулы, хотя оба имеют эмпирическую формулу $C_4H_{10}^*$:

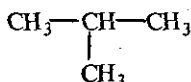
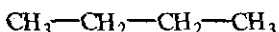


n-бутан



изобутан

или в сокращенном виде



Итак, теория химического строения объясняет многообразие органических соединений. Оно обусловлено способностью четырехвалентного углерода образовывать углеродные цепи и кольца, соединяться с атомами других элементов, а также наличием изомерии.

В теории химического строения большое внимание уделяется взаимному влиянию атомов и групп атомов в молекуле. Оно имеет место в молекуле любого вещества (органического или неорганического). Поясним это на примере следующих соединений: $NaOH$, $Al(OH)_3$, C_2H_5OH , NO_2-OH (азотная кислота), $SO_2(OH)_2$ (серная кислота). Все они содержат гидроксильную группу (гидроксо- или оксигруппу) OH . Тем не менее в водном растворе свойства веществ последовательно изменяются: $NaOH$ — сильное основание, $Al(OH)_3$ — амфотерный гидроксид, C_2H_5OH — практически нейтральное вещество, азотная и серная кислоты образуют ионы H^+ . Причина различного химического характера группы OH обусловлена влиянием связанных с ней атомов и групп атомов. С возрастанием неметаллических свойств центрального атома

* Принято соединения, имеющие прямую углеродную цепь, называть *нормальными*, а имеющие разветвленную цепь — *изо соединениями*. В примере: первый бутан — нормального строения (*n*-бутан), второй бутан — изо строения (изобутан).

ослабляется диссоциация по типу основания и возрастает диссоциация по типу кислоты (в ряду Na, Al, C₂H₅, NO₂, SO₂) (см. также § 17.4).

Взаимное влияние могут оказывать друг на друга и атомы, непосредственно не связанные друг с другом. Например, различная реакционная способность хлора в хлорэтаноле CH₃—CH₂Cl и хлорэтилене CH₂=CH—Cl обусловлена различным влиянием на атом хлора этильной (CH₃—CH₂—) и винильной (CH₂=CH—) групп. В молекуле хлорэтанола хлор весьма реакционноспособен, в молекуле хлорэтилена инертен. Большая заслуга в установлении закономерностей взаимного влияния атомов в молекуле принадлежит ученику А. М. Бутлерова В. В. Марковникову.

С современной точки зрения основные положения теории строения требуют некоторого дополнения — указания о пространственном и электронном строении. Тогда в пункте 2 основных положений теории строения следует подчеркнуть, что свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также их химическим, пространственным и электронным строением.

Теория химического строения А. М. Бутлерова является важнейшей частью теоретического фундамента органической химии. По значимости ее можно сопоставить с периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Подобно последней, она дала возможность систематизировать огромный практический материал, заранее предсказать существование новых веществ, а также указать пути их получения. А это обеспечило невиданные успехи органического синтеза. И в настоящее время теория химического строения служит руководящей основой во всех исследованиях по органической химии.

§ 15.5. Гомологические ряды органических соединений

Среди многообразия органических соединений можно выделить группы веществ, которые сходны по химическим свойствам и отличаются друг от друга на группу CH₂.

Соединения, сходные по химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на группу CH₂, называются гомологами. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют гомологический ряд. Группы CH₂ называются гомологической разностью.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель —

метан CH_4 . Гомологами метана являются: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} и т. д. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности.

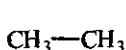
Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой. Для рассмотренного гомологического ряда предельных углеводородов такой формулой будет $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — число атомов углерода.

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда. Это обуславливает важность понятия гомологии при изучении органической химии.

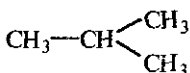
§ 15.6. Классификация органических соединений

Все органические соединения в зависимости от природы углеродного скелета можно разделить на *ациклические* и *циклические*.

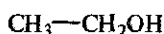
Ациклические (нециклические, цепные) соединения называют также *жирными* или *алифатическими*. Эти названия связаны с тем, что одними из первых хорошо изученных соединений такого типа были природные жиры. Среди ациклических соединений различают *предельные*, например:



этан

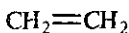


изобутан

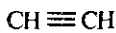


этиловый спирт

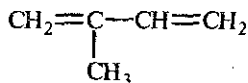
и *непредельные*, например:



этилен



ацетилен



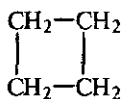
изопрен

Среди **циклических** соединений обычно выделяют *карбоциклические*, молекулы которых содержат кольца из углеродных атомов, и *гетероциклические*, кольца которых содержат кроме углерода атомы других элементов (кислорода, серы, азота и др.).

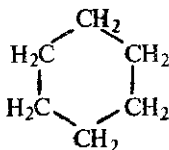
Карбоциклические соединения подразделяются на *алициклические* (предельные и непредельные), похожие по свойствам на али-

фатические, и *ароматические*, которые содержат бензольные кольца.

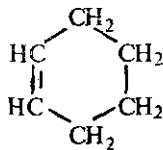
Примеры алициклических соединений:



циклобутан

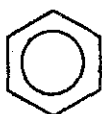


циклогексан

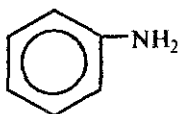


циклогексен

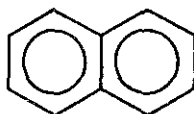
ароматических:



бензол

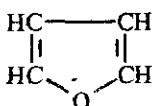


анилин

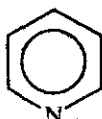


нафталин

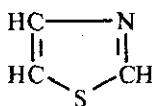
гетероциклических:



фуран

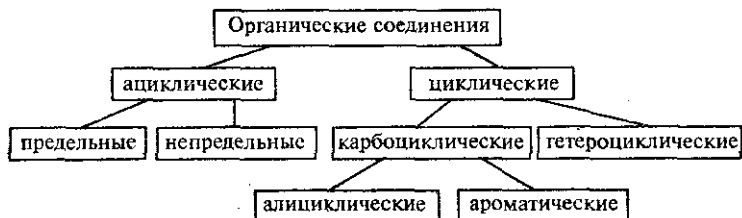


пиридин



тиазол

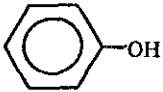
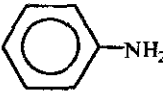
Рассмотренную классификацию органических соединений можно представить в виде краткой схемы:



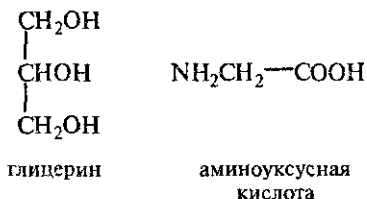
В состав многих органических соединений кроме углерода и водорода входят и другие элементы, причем в виде *функциональных групп* — групп атомов, определяющих химические свойства

данного класса соединений. Наличие этих групп позволяет подразделить указанные выше типы органических соединений на классы и облегчить их изучение. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1. Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Пример
—OH	Гидроксид	Спирты	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы	 фенол
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=O$	Карбонил	Альдегиды	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ уксусный альдегид
		Кетоны	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} -CH_3$ ацетон
$\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array} C$	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ уксусная кислота
—NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	CH_3NO_2 нитрометан
—NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины	 анилин
$\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array} C$	Амидогруппа	Амиды кислот	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ амид уксусной кислоты
—F, —Cl, —Br, —I	Галогены	Галогено-производные	CH_3Cl хлористый метил

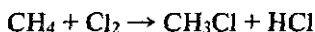
В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп, например:



§ 15.7. Типы органических реакций

Органические реакции, как и неорганические, обычно подразделяют на 3 основных типа:

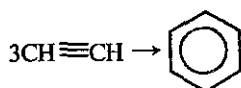
1. *Реакции замещения*, например:



2. *Реакции отщепления*, например:



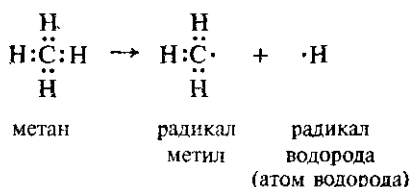
3. *Реакции присоединения*, например:



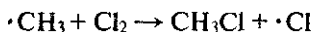
К реакциям присоединения относятся реакции полимеризации (§ 16.7). Особым типом органических реакций являются реакции поликонденсации (§ 17.8).

Органические реакции можно классифицировать и по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах. В зависимости от двух способов ее разрыва и строится данная классификация.

1. Если общая электронная пара делится между атомами, то образуются *радикалы* — частицы, имеющие неспаренные электроны. Такой разрыв связи называется *радикальным* или *гомолитическим*:

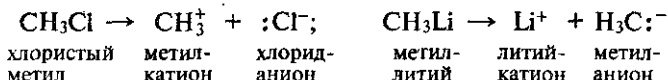


Образующиеся радикалы взаимодействуют с имеющимися в реакционной системе молекулами или друг с другом:

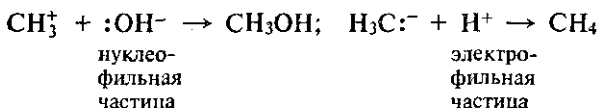


По радикальному механизму протекают реакции, в которых разрыву подвергаются связи малой полярности (C—C, C—H, N—N) при высокой температуре, под действием света или радиоактивного излучения.

2. Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то образуются *ионы* — катион и анион. Такой механизм называется *ионным* или *гетеролитическим*. Он приводит к образованию органических катионов или анионов:



Органические ионы вступают в дальнейшие превращения. При этом катионы взаимодействуют с *нуклеофильными* («любящими ядра») частицами (H₂O, NH₃, Cl⁻, Br⁻, I⁻ и другие анионы кислот и т. п.), а органические анионы — с *электрофильными* («любящими электроны») частицами (H⁺, катионы металлов, галогены и др.), например:



Ионный механизм наблюдается, как правило, при разрыве полярной ковалентной связи (углерод — галоген, углерод — кислород и др.).

Органические ионные частицы подобны ионам в неорганической химии — имеют соответствующие заряды. Однако они и резко отличаются: ионы неорганических соединений присутствуют в водных растворах постоянно, а органические ионные частицы

возникают только в момент реакции. Поэтому во многих случаях правильнее говорить не о свободных органических ионах, а о сильно поляризованных молекулах.

Глава 16. УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 16.1. Предельные углеводороды (алканы)

Углеводороды — простейшие органические соединения, состоящие из двух элементов: углерода и водорода. *Предельными углеводородами*, или *алканами* (международное название), называются соединения, состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода. В молекулах предельных углеводородов атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Алканы называют также *насыщенными углеводородами*, или *парафинами**.

Первым членом гомологического ряда алканов является метан CH_4 . Окончание *-ан* является характерным для названий предельных углеводородов. Далее следует этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Начиная с пятого углеводорода, название образуется из греческого числительного, указывающего число углеродных атомов в молекуле, и окончания *-ан*. Это пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $C_{10}H_{22}$ и т. д.

В гомологическом ряду наблюдается постепенное изменение физических свойств углеводородов: повышаются температуры кипения и плавления, возрастает плотность. При обычных условиях (температура $\approx 22^\circ C$) первые четыре члена ряда (метан, этан, пропан, бутан) — газы, с C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ — жидкости, а с $C_{17}H_{36}$ — твердые вещества.

Алканы, начиная с четвертого члена ряда (бутана), имеют изомеры (см. § 15.3).

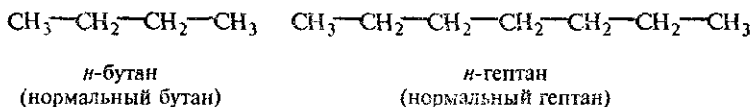
Все алканы насыщены водородом до предела (максимально). Их атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, а значит, имеют простые (одинарные) связи.

§ 16.2. Номенклатура алканов и их производных

Названия первых десяти членов ряда предельных углеводородов уже даны. Чтобы подчеркнуть, что алкан имеет неразветвлен-

* Термин «парафины» означает «имеющие малое сродство».

ную углеродную цепь, часто к названию добавляют слово нормальный (*n*-), например:



При отрыве атома водорода от молекулы алкана образуются одновалентные частицы, называемые *углеводородными радикалами* (сокращенно обозначаются буквой R). Названия одновалентных радикалов производятся от названий соответствующих углеводородов с заменой окончания *-ан* на *-ил*. Вот соответствующие примеры:

Углеводороды		Одновалентные радикалы	
Метан CH_4	Гексан C_6H_{14}	Метил CH_3-	Гексил $\text{C}_6\text{H}_{13}-$
Этан C_2H_6	Гептан C_7H_{16}	Этил C_2H_5-	Гептил $\text{C}_7\text{H}_{15}-$
Пропан C_3H_8	Октан C_8H_{18}	Пропил C_3H_7-	Октил $\text{C}_8\text{H}_{17}-$
Бутан C_4H_{10}	Нонан C_9H_{20}	Бутил C_4H_9-	Нонил $\text{C}_9\text{H}_{19}-$
Пентан C_5H_{12}	Декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Пентил $\text{C}_5\text{H}_{11}-$	Децил $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$
		(амил)	

Радикалы образуются не только органическими, но и неорганическими соединениями. Так, если от азотной кислоты отнять гидроксильную группу OH, то получится одновалентный радикал $-\text{NO}_2$, называемый нитрогруппой, и т. д.

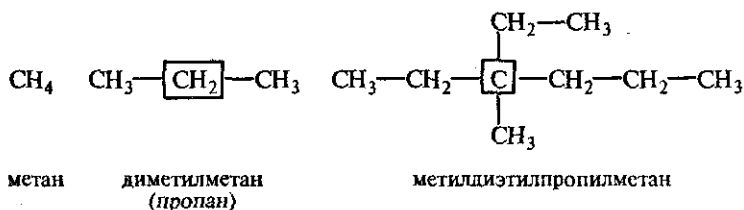
При отнятии от молекулы углеводорода двух атомов водорода получаются двухвалентные радикалы. Их названия также производятся от названий соответствующих предельных углеводородов с заменой окончания *-ан* на *-илиден* (если атомы водорода оторваны от одного атома углерода) или *-илен* (если атомы водорода оторваны от двух соседних атомов углерода). Радикал $\text{CH}_2=$ имеет название *метилен*.

Названия радикалов используются в номенклатуре многих производных углеводородов. Например: CH_3I — иодистый метил, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — хлористый бутил, CH_2Cl_2 — хлористый метилен, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — бромистый этилен (если атомы брома связаны с разными атомами углерода) или бромистый этилиден (если атомы брома связаны с одним атомом углерода).

Для названия изомеров широко применяют две номенклатуры: старую — *рациональную* и современную — *заместительную*, которую также называют *систематической* или *международной* (пред-

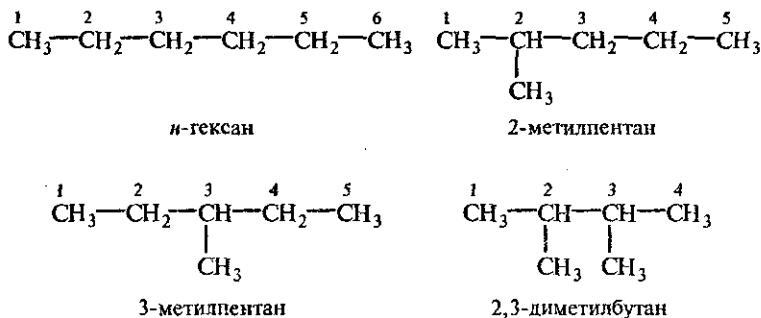
ложена Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК).

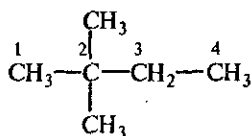
По рациональной номенклатуре углеводороды рассматриваются как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Если в формуле одинаковые радикалы повторяются несколько раз, то их указывают греческими числительными: ди — два, три — три, тетра — четыре, пента — пять, гекса — шесть и т. д. Например:



Рациональная номенклатура удобна для не очень сложных соединений.

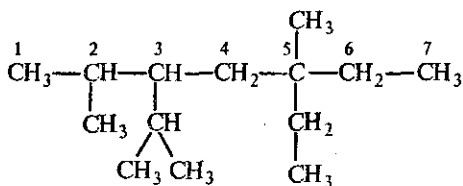
По заместительной номенклатуре основой для названия служит одна углеродная цепь, а все другие фрагменты молекулы рассматриваются как заместители. В этом случае выбирают наиболее длинную цепь углеродных атомов и атомы цепи нумеруют с того конца, к которому ближе стоит углеводородный радикал. Затем называют: 1) номер углеродного атома, с которым связан радикал (начиная с простейшего радикала); 2) углеводород, которому соответствует длинная цепь. Если в формуле содержится несколько одинаковых радикалов, то перед их названием указывают число прописью (ди-, три-, тетра- и т. д.), а номера радикалов разделяют запятыми. Вот как по этой номенклатуре следует назвать изомеры гексана:





2,2-диметилбутан

А вот более сложный пример:



2,5-диметил-5-этил-3-изопропилгептан

Как заместительная, так и рациональная номенклатура применяются не только для углеводородов, но и для других классов органических соединений. Для некоторых органических соединений используются исторически сложившиеся (эмпирические) или так называемые *тривиальные* названия (муравьиная кислота, серный эфир, мочеви́на и др.).

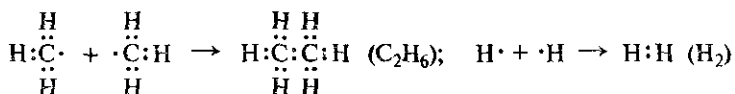
При написании формул изомеров легко заметить, что атомы углерода занимают в них неодинаковое положение. Атом углерода, который связан только с одним атомом углерода в цепи, называется *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Так, например, в последнем примере атомы углерода 1 и 7 — первичные, 4 и 6 — вторичные, 2 и 3 — третичные, 5 — четвертичный. Свойства атомов водорода, других атомов и функциональных групп зависят от того, с каким углеродным атомом они связаны: с первичным, вторичным или третичным. Это всегда надо учитывать.

§ 16.3. Химические свойства метана и его гомологов

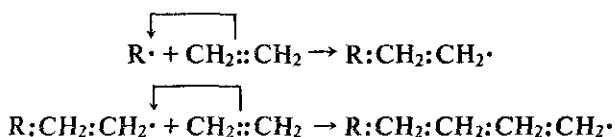
Члены гомологического ряда алканов имеют общие химические свойства. Это малоактивные вещества. Все реакции с их участием можно подразделить на два типа: реакции с разрывом связей С—Н (например, реакции замещения) и реакции с разрывом связей С—С, при котором происходит расщепление молекул на отдельные осколки (крекинг).

Радикалы существуют ничтожные доли секунды и очень активны в момент образования. Так, они легко взаимодействуют

между собой, образуя из неспаренных электронов новую ковалентную связь. Например:



Они легко реагируют и с молекулами органических веществ, присоединяясь к ним или отрывая от них атом с неспаренным электроном. В результате образуются новые радикалы, которые могут реагировать с другими молекулами. Примером может служить радикальная полимеризация непредельных соединений:



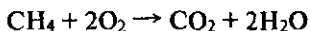
В ходе такой цепной реакции образуются макромолекулы (см. § 16.7), рост которых продолжается до тех пор, пока не оборвется цепь, например при соединении двух радикалов.

Как отмечалось ранее, реакциями свободных радикалов объясняются многие важные химические процессы — окисление, взрывы, полимеризация непредельных соединений, крекинг нефти и др.

Химические свойства алканов подробнее рассматриваются на примере метана.

Строение молекулы и свойства метана. Электронное строение молекулы метана рассмотрено в § 3.2. Атом углерода в молекуле метана находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В результате перекрывания четырех гибридных орбиталей атома углерода с s -орбиталями атомов водорода образуется весьма прочная молекула метана. Электронное строение молекулы метана см. рис. 3.11.

Метан — газ без цвета и запаха, легче воздуха, малорастворим в воде. Предельные углеводороды способны гореть, образуя оксид углерода (IV) и воду. Метан горит бледным синеватым пламенем:



В смеси с воздухом (или с кислородом, особенно в соотношении по объему 1 : 2, что видно из уравнения реакции) метан образует взрывчатые смеси. Поэтому он опасен как в быту (утечка газа через краны), так и в шахтах. При неполном сгорании мета-

на образуется сажа. Так ее получают в промышленных условиях. В присутствии катализаторов при окислении метана получают метиловый спирт и формальдегид (см. § 17.2 и 17.6).

При сильном нагревании метан распадается по уравнению:



В печах специальной конструкции распад метана может быть осуществлен до промежуточного продукта — ацетилена:

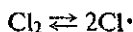


Себестоимость такого ацетилена почти в два раза ниже себестоимости ацетилена, полученного из карбида кальция.

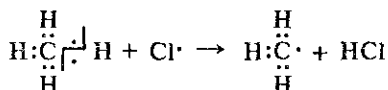
Конверсией метана с водяным паром получают водород (см. § 8.2).

Для метана характерны реакции замещения. На свету при обычной температуре галогены — хлор и бром — постепенно (по стадиям) вытесняют из молекулы метана водород, образуя так называемые *галогенопроизводные*. Атомы хлора замещают атомы водорода в ней с образованием смеси различных соединений: CH_3Cl — хлорметана (хлористого метила), CH_2Cl_2 — дихлорметана (хлористого метилена), CHCl_3 — трихлорметана (хлороформа), CCl_4 — тетрахлорметана (четырёххлористого углерода). Из этой смеси каждое соединение может быть выделено. Важное значение имеют хлороформ и тетрахлорметан как растворители смол, жиров, каучука и других органических веществ.

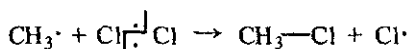
Образование галогенопроизводных метана протекает по цепному свободнорадикальному механизму. Под действием света молекулы хлора распадаются на неорганические радикалы:



Неорганический радикал $\text{Cl}\cdot$ отрывает от молекулы метана атом водорода с одним электроном, образуя HCl и свободный радикал $\text{CH}_3\cdot$:

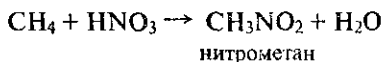


Свободный радикал взаимодействует с молекулой хлора Cl_2 , образуя галогенопроизводное и радикал хлора:



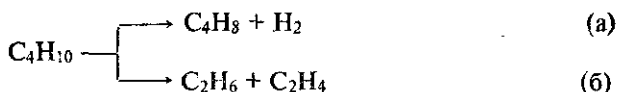
Радикал хлора снова продолжает цепь превращений и т. д.

Метан при обычной температуре обладает большой стойкостью к кислотам, щелочам и многим окислителям. Однако он вступает в реакцию с азотной кислотой:



Метан не способен к реакциям присоединения, поскольку в его молекуле все валентности насыщены.

Приведенные реакции замещения сопровождаются разрывом связей С—Н. Однако известны процессы, при которых происходит не только расщепление связей С—Н, но и разрыв цепи углеродных атомов (у гомологов метана). Эти реакции протекают при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Например:



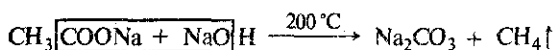
Процесс (а) называется *дегидрогенизацией*, процесс (б) — *крекингом*.

Окислением предельных углеводородов получают кислоты: уксусную кислоту из бутана (см. § 17.12) и жирные кислоты с большой молекулярной массой из парафина (см. § 17.15).

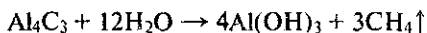
Получение алканов. Метан широко распространен в природе. Он является главной составной частью многих горючих газов как природных (90—98%), так и искусственных, выделяющихся при сухой перегонке дерева, торфа, каменного угля, а также при крекинге нефти. Природные газы, особенно попутные газы нефтяных месторождений, помимо метана содержат этан, пропан, бутан и пентан.

Метан выделяется со дна болот и из каменноугольных пластов в рудниках, где он образуется при медленном разложении растительных остатков без доступа воздуха. Поэтому метан часто называют *болотным* или *рудничным газом*.

В лабораторных условиях метан получают при нагревании смеси ацетата натрия с гидроксидом натрия:

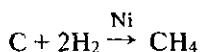


или при взаимодействии карбида алюминия с водой:

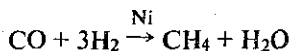


В последнем случае метан получается весьма чистым.

Метан может быть получен из простых веществ при нагревании в присутствии катализатора:

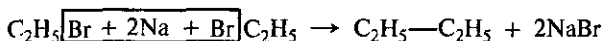


а также синтезом на основе водяного газа

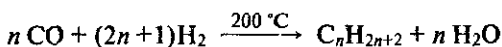


Этот способ имеет промышленное значение. Однако используют обычно метан природных газов или газов, образующихся при коксовании каменных углей и при переработке нефти.

Гомологи метана, как и метан, в лабораторных условиях получают прокаливанием солей соответствующих органических кислот с щелочами. Другой способ — реакция Вюрца, т. е. нагревание моногалогенопроизводных с металлическим натрием, например:



В технике для получения синтетического бензина (смесь углеводородов, содержащих 6—10 атомов углерода) применяют синтез из оксида углерода (II) и водорода в присутствии катализатора (соединения кобальта) и при повышенном давлении. Процесс можно выразить уравнением



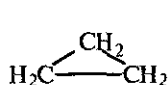
Применение алканов. Зная свойства метана, можно составить представление о его применении. Оно весьма разнообразно. Благодаря большой теплотворной способности метан в больших количествах расходуется в качестве топлива (в быту — бытовой газ и в промышленности). Широко применяются получаемые из него вещества: водород, ацетилен, сажа. Он служит исходным сырьем для получения формальдегида, метилового спирта, а также различных синтетических продуктов.

Большое промышленное значение имеет окисление высших предельных углеводородов — парафинов с числом углеродных атомов 20—25. Этим путем получают синтетические жирные кислоты с различной длиной цепи, которые используются для производства мыл, различных моющих средств, смазочных материалов, лаков и эмалей.

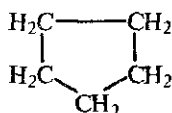
Жидкие углеводороды используются как горючее (они входят в состав бензина и керосина). Алканы широко используются в органическом синтезе.

§ 16.4. Циклоалканы

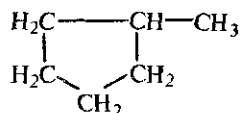
Помимо предельных углеводородов с открытой цепью, имеются предельные углеводороды с замкнутой (циклической) цепью. Они имеют несколько названий: *циклоалканы*, *циклопарафины*, *нафтены*, *цикланы*, *полиметилены*. Примеры таких соединений:



циклопропан

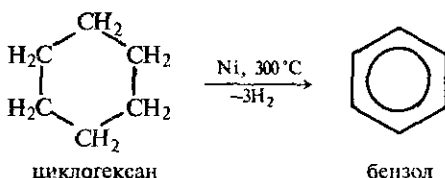


циклопентан



метилциклопентан

Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы (за счет их отщепления замыкается углеродное кольцо). Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Циклоалканы были выделены из бакинской нефти и подробно изучены В. В. Марковниковым. По химическим свойствам они близки к алканам: горючи, химически малоактивны, атомы водорода замещаются галогенами. Трех- и четырехчленные циклоалканы менее прочны, чем пяти- и шестичленные. Из химических свойств циклоалканов выделим очень важную реакцию дегидрогенизации циклогексана (отщепления водорода) с образованием бензола (см. § 16.12):

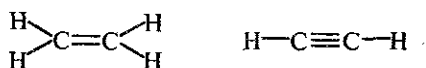


Циклоалканы и их гомологи относятся к карбоциклическим соединениям.

§ 16.5. Непредельные углеводороды

Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными или тройными связями. Их также называют **ненасыщенными** углеводородами, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

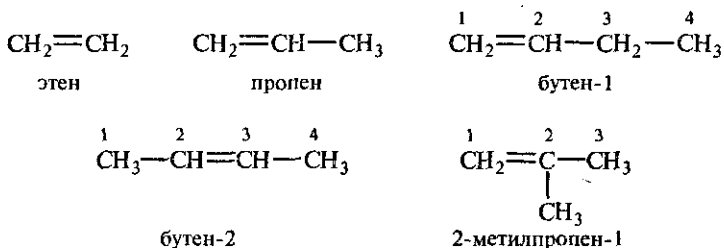
Первыми представителями гомологических рядов непредельных углеводородов являются этилен (с двойной связью) и ацетилен (с тройной связью):



Электронная природа двойных и тройных связей рассмотрена в § 3.2 и 10.2.

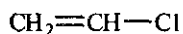
Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи. По своей природе π -связь резко отличается от σ -связи — π -связь менее прочная вследствие перекрывания электронных облаков вне плоскости молекулы (см. рис. 10.2). И хотя двойная связь изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность. Тройная связь состоит из одной σ -связи и двух π -связей. Это обуславливает некоторые специфические свойства ацетилена и его гомологов. Как следует из электронного строения, кратные связи (двойные и тройные) сравнительно легко (легче, чем одинарные) разрываются при химическом взаимодействии.

Гомологические ряды непредельных углеводородов. Соединения гомологического ряда этилена изображаются общей формулой C_nH_{2n} . Названия гомологов по рациональной номенклатуре производятся от названий соответствующих предельных углеводородов путем замены окончания *-ан* на *-илен*. Например: этан C_2H_6 — этилен C_2H_4 , пропан C_3H_8 — пропилен C_3H_6 и т. д. По заместительной номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончания *-ан* на *-ен* (*ен* — двойная связь) с указанием номера атома углерода при двойной связи (главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена двойная связь). Например:

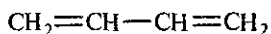


Общее международное название этиленовых углеводородов — *алкены*. Непредельные углеводороды ряда этилена, содержащие одну двойную связь, называются *олефинами*.

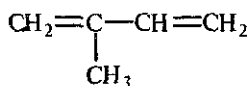
Радикал этилена $\text{CH}_2=\text{CH}-$, называемый *винилом*, является составной частью ряда молекул. Например:



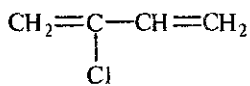
хлористый винил



дивинил



изопрен



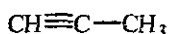
хлоропрен

Гомологический ряд ацетилен выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Гомологи рассматривают как производные ацетилена и называют метилацетилен (C_3H_4), этилацетилен (C_4H_6) и т. д.

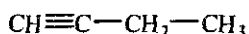
Названия ацетиленовых углеводородов по заместительной номенклатуре производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончание *-ан* на *-ин*. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена тройная связь. Например:



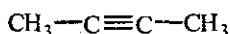
этин



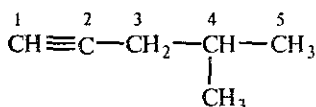
пропин



бутин-1



бутин-2



4-метилпентин-1

Общее название ацетиленовых углеводородов по заместительной номенклатуре — *алкины*.

Химические свойства непредельных углеводородов рассматриваются на примерах этилена и ацетилена.

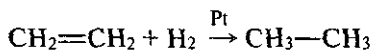
§ 16.6. Этилен и его гомологи

Свойства. Этилен — первый член гомологического ряда — бесцветный газ с очень слабым сладковатым запахом, немного легче воздуха, малорастворим в воде.

По химическим свойствам этилен резко отличается от метана, что обусловлено электронным строением его молекулы. Имея в молекуле двойную связь, состоящую из σ - и π -связей, этилен способен присоединять два одновалентных атома или радикала за счет разрыва π -связи.

Способность к реакциям присоединения характерна для всех алкенов. Рассмотрим наиболее типичные из них.

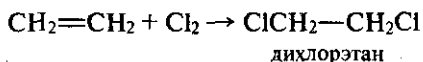
1. Присоединение водорода. Эта реакция протекает в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля, платины или палладия — при комнатной температуре:



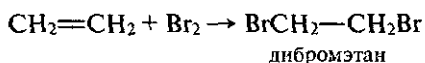
Присоединение водорода к веществу называется реакцией гидрирования или гидрогенизации.

При гидрогенизации олефины превращаются в предельные углеводороды.

2. Присоединение галогенов. Реакция протекает при обычных условиях. Например:

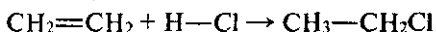


Дихлорэтан — жидкость, хорошо растворяет органические вещества.



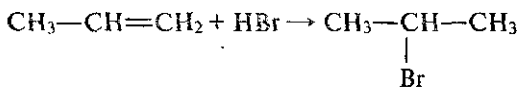
Реакция присоединения брома служит качественной реакцией на непредельные углеводороды. О наличии последних судят по обесцвечиванию красно-бурой окраски бромной воды.

3. Присоединение галогеноводородов:

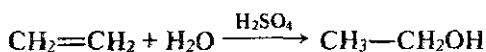


Легко сделать вывод, что галогенопроизводные углеводородов, например хлористый этил $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$, можно получить двумя путями: или присоединением к этилену хлороводорода, или замещением водорода в этане на хлор.

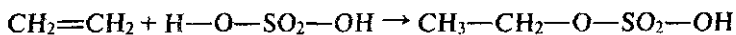
Присоединение галогеноводородов к гомологам этилена происходит *по правилу В. В. Марковникова*: атом водорода становится к наиболее гидрогенизованному атому углерода, а атом галогена — к наименее гидрогенизованному. Например:



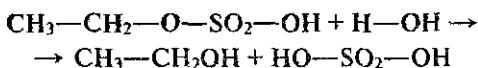
4. Присоединение воды (реакция гидратации). Реакция протекает в присутствии катализатора — серной кислоты:



Это суммарное уравнение реакции. В действительности реакция протекает в две стадии. Сначала происходит присоединение серной кислоты к этилену по месту разрыва двойной связи с образованием этилсерной кислоты:

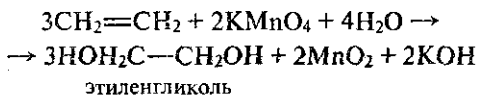


Затем этилсерная кислота, взаимодействуя с водой, образует спирт и кислоту:



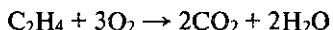
В настоящее время реакция присоединения воды к этилену в присутствии твердых катализаторов используется для промышленного получения этилового спирта из непредельных углеводородов, содержащихся в газах крекинга нефти (попутных газах), а также в коксовых газах.

Важным химическим свойством этилена и его гомологов является способность легко окисляться уже при обычной температуре. При этом окислению подвергаются оба атома углерода, соединенные двойной связью. Если этилен пропускать через водный раствор перманганата калия KMnO_4 , то характерная фиолетовая окраска последнего исчезает, происходит окисление этилена перманганатом калия:



Эта реакция используется для установления непредельности органического вещества — наличия в нем двойных или тройных связей.

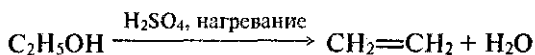
Этилен горит светящимся пламенем с образованием оксида углерода (IV) и воды:



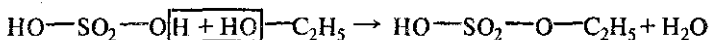
Для этилена, как и для всех непредельных углеводородов, характерны реакции полимеризации (см. § 16.7).

Получение. В лабораторных условиях этилен получают при нагревании этилового спирта с водоотнимающими вещества-

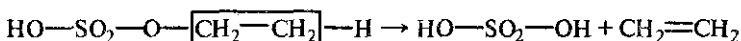
ми [концентрированной серной кислотой, оксидом фосфора (V) и др.]:



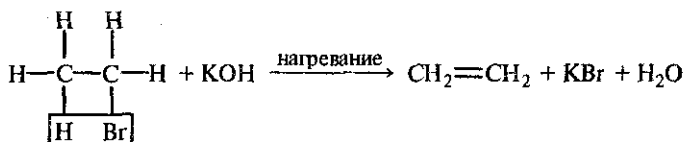
Это процесс, обратный получению спирта из этилена (см. выше). Его можно представить так. Сначала спирт взаимодействует с серной кислотой, образуя этилсерную кислоту и воду:



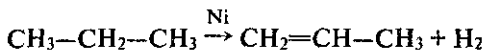
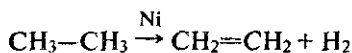
Затем этилсерная кислота при температуре 180–200 °С распадается на серную кислоту и этилен:



Олефины получают также при нагревании галогенопроизводных с концентрированным спиртовым раствором щелочи:



В промышленных условиях этилен и его гомологи выделяют из газов крекинга нефти. Весьма важный способ их получения — дегидрирование соответствующих предельных углеводородов над никелевым катализатором:

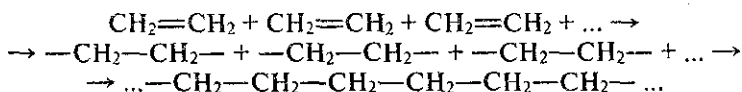


Применение. Этилен применяется для получения этилового спирта, полиэтилена. Он ускоряет созревание плодов (помидоров, citrusовых и др.) при введении небольших количеств его в воздух теплиц. Этилен и его гомологи используются как химическое сырье для синтеза многих органических веществ.

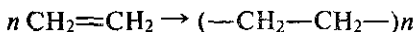
§ 16.7. Реакция полимеризации. Полиэтилен

Полимеризация — это последовательное соединение одинаковых молекул в более крупные. Простой случай реакции полимеризации рассмотрен на примере оксида азота (IV) (см. § 10.6).

Реакции полимеризации особенно характерны для непредельных соединений. Так, например, из этилена образуется высокомолекулярное вещество — полиэтилен. Соединение молекул этилена происходит по месту разрыва двойной связи:



Сокращенно уравнение этой реакции записывается так:



К концам таких молекул (макромолекул) присоединяются какие-нибудь свободные атомы или радикалы (например, атомы водорода из этилена). Продукт реакции полимеризации называется *полимером* (от греческого поли — много, мерос — часть), а исходное вещество, вступающее в реакцию полимеризации, называется *мономером*.

Полимер — вещество с очень высокой молекулярной массой, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение. Эти группировки называют *элементарными звеньями* или *структурными единицами*. Например, элементарным звеном полиэтилена является группировка атомов —CH₂—CH₂—.

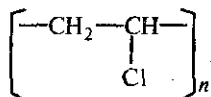
Число элементарных звеньев, повторяющихся в макромолекуле, называется *степенью полимеризации* (обозначается *n*). В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. Так, полиэтилен с короткими цепями (*n* = 20) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в 1500—2000 звеньев представляет собой твердый, но гибкий пластический материал, из которого можно получать пленки, изготавливать бутылки и другую посуду, эластичные трубы и т. д. Наконец, полиэтилен с длиной цепи в 5—6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого можно готовить литые изделия, жесткие трубы, прочные нити.

Если в реакции полимеризации принимает участие небольшое число молекул, то образуются низкомолекулярные вещества, например димеры, тримеры и т. д. Условия протекания реакций полимеризации весьма различные. В некоторых случаях необходимы катализаторы и высокое давление. Но главным фактором является строение молекулы мономера. В реакцию полимеризации вступают непредельные (ненасыщенные) соединения за счет разрыва кратных связей.

Структурные формулы полимеров кратко записывают так: формулу элементарного звена заключают в скобки и справа внизу ставят букву *n*. Например, структурная формула полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Легко заключить, что название полимера складывается из названия мономера и приставки поли-, например полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т. д.

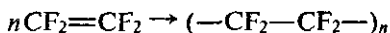
С помощью реакций полимеризации получают высокомолекулярные синтетические вещества, например полиэтилен, политетрафторэтилен (тефлон), полистирол, синтетические каучуки и др. Они имеют огромное народнохозяйственное значение.

Поливинилхлорид — продукт полимеризации хлористого винила (винилхлорида) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Структурная формула



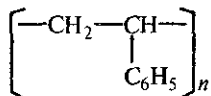
Этот полимер обладает ценными свойствами: он негорюч, устойчив к действию химических реагентов, легко окрашивается. Из пластмасс на его основе изготавливают клеенки, плащи, портфели, искусственную кожу для обуви и т. п. Широко применяется для изоляции проводов и кабелей.

Тефлон — продукт полимеризации тетрафторэтилена:



Это самое инертное органическое вещество (на него оказывают воздействие только расплавленные калий и натрий). Обладает высокой морозо- и теплоустойчивостью.

Полистирол — твердое прозрачное упругое вещество. Получается полимеризацией стирола (см. § 16.11). Структурная формула



Полистирол широко используется в качестве диэлектрика в электро- и радиотехнике. Идет на изготовление кислотоупорных труб, тары, а также бытовых изделий — расчесок, игрушек и др. Из него готовят легкие пористые пластмассы — пенопласты.

Наряду с реакциями полимеризации для получения высокомолекулярных соединений широко используются реакции поликонденсации (§ 17.8).

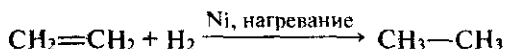
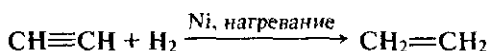
§ 16.8. Ацетилен и его гомологи

Свойства. Ацетилен — первый член гомологического ряда ацетиленовых углеводородов — бесцветный газ, легче воздуха, мало-растворим в воде. Как уже отмечалось, его углеродные атомы, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации (см. § 3.2 и рис. 3.6). Молекула ацетилена имеет линейное строение, а атомы углерода в ней соединены одной σ - и двумя π -связями, причем π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

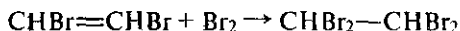
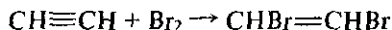
По химическим свойствам ацетилен во многом аналогичен этилену. Для него характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения протекают аналогично соответствующим реакциям олефинов. Они протекают в две стадии: сначала идет присоединение по месту одной π -связи с образованием производных олефинов, а затем по месту второй π -связи с образованием производных алканов.

1. Присоединение водорода происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора. Реакция протекает в две стадии: сначала образуется этилен, а затем — этан:

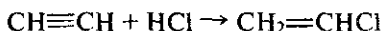


2. Присоединение галогенов протекает очень легко (также в две стадии):



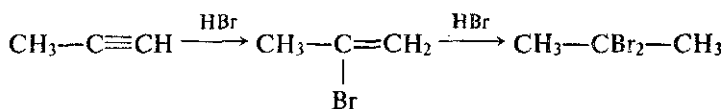
Бромная вода при этом обесцвечивается. Обесцвечивание бромной воды служит качественной реакцией на ацетилен, как и на все непредельные углеводороды.

3. Присоединение галогеноводородов. Важное значение имеет реакция присоединения хлороводорода:

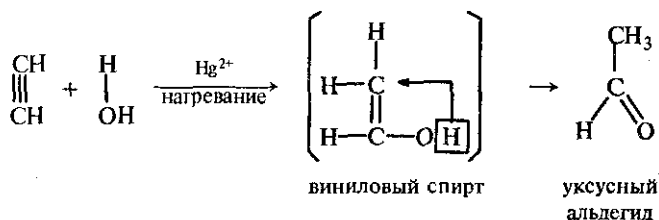


Получаемый продукт — хлористый винил (или винилхлорид) — подобно этилену легко полимеризуется, а потому широко применяется в производстве поливинилхлоридных смол. Присоедине-

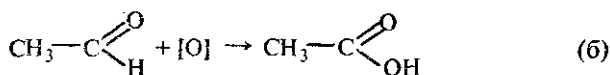
ние галогеноводородов к гомологам ацетилена осуществляется по правилу Марковникова:



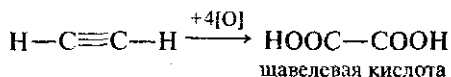
4. Присоединение воды протекает в присутствии солей ртути (II) — HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ — с образованием уксусного альдегида (при обычных условиях ацетилен с водой не взаимодействует):



Как видно из уравнения, промежуточным продуктом является неопределенный спирт. Спирты, у которых группа OH находится при углероде с двойной связью, неустойчивы, водород гидроксильной группы переходит к соседнему углероду (показано стрелкой), в результате изомеризации (самопроизвольного изменения строения) образуется устойчивое соединение — альдегид. Эта реакция получила название *реакции Кучерова* в честь русского ученого М. Г. Кучерова, открывшего ее в 1881 г. Этой реакцией в промышленности из ацетилена получают уксусный альдегид, а из него при восстановлении — этиловый спирт (а), при окислении — уксусную кислоту (б):

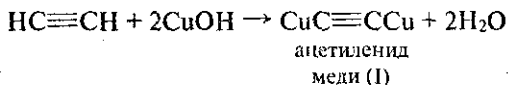
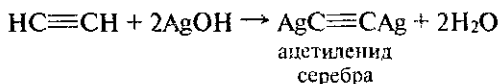


Ацетилен очень чувствителен к окислителям. При пропускании через раствор перманганата калия он легко окисляется, а раствор KMnO_4 обесцвечивается:



Обесцвечивание перманганата может быть использовано как качественная реакция на тройную связь.

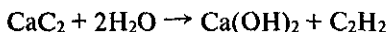
Под влиянием тройной связи водород в молекуле ацетилена становится весьма подвижным и способен замещаться металлами. Так, если пропускать ацетилен через растворы солей серебра или меди (I), то образуются *ацетилениды* — металлические производные ацетилена:



Ацетилениды серебра и меди в сухом виде взрываются от удара. Однако карбид кальция, который также является ацетиленидом, весьма устойчив к удару. Он широко используется для получения ацетилена.

Ацетилен горит на воздухе сильно коптящим пламенем, а в кислороде ослепительно белым с выделением большого количества тепловой энергии. При сгорании ацетилена в смеси с кислородом температура достигает 3500 °С. Смеси ацетилена с воздухом и кислородом весьма взрывоопасны (взрываются от искры).

Получение. В промышленности и в лаборатории ацетилен получают из карбида кальция при взаимодействии последнего с водой:



В больших количествах его получают из метана:



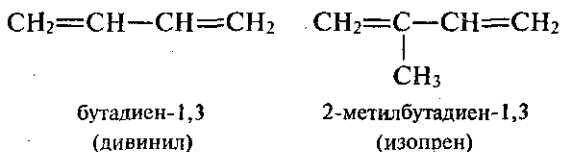
Применение. Ацетилен применяется в качестве исходного сырья для многих промышленных химических синтезов. Из него получают уксусную кислоту, синтетический каучук, поливинилхлоридные смолы. Тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$ — продукт присоединения хлора к ацетилену — служит хорошим растворителем жиров и многих органических веществ и, что очень важно, безопасен в пожарном отношении. Ацетилен используют для автогенной сварки металлов.

§ 16.9. Диеновые углеводороды

Углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойные связи, называются *диеновыми*. Их состав может быть выражен

общей формулой C_nH_{2n-2} . Они изомерны ацетиленовым углеводородам.

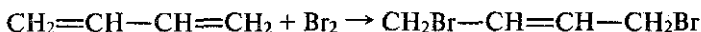
Названия диеновых углеводородов производят от предельных углеводородов, в которых последняя буква заменяется окончанием *-диен*. Цифрами указывается место расположения двойных связей в цепи. Например (в скобках даны тривиальные названия):



Общее международное название диеновых углеводородов — *алкадиены*. Для алкадиенов возможна изомерия углеродной цепи и положения двойных связей.

Большое применение имеют алкадиены, в молекулах которых двойные связи разделены простой связью, это — дивинил, или бутадиен-1,3 (легко сжижающийся газ), и изопрен, или 2-метилбутадиен-1,3 (жидкость с низкой температурой кипения).

По химическим свойствам бутадиен и изопрен аналогичны непредельным углеводородам — для них характерны реакции присоединения. Обычно присоединение происходит по концам молекулы этих диенов. Так, при взаимодействии с бромом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода присоединяются атомы брома, а свободные валентности образуют двойную связь, т. е. в результате присоединения происходит перемещение двойной связи:

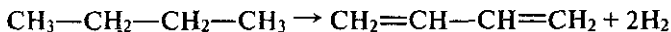


При избытке брома может быть присоединена еще одна молекула его по месту оставшейся двойной связи.

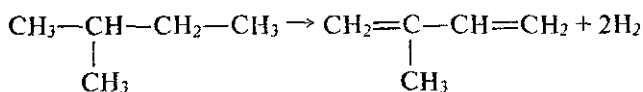
Бутадиен получают при пропускании паров этилового спирта над катализатором (*способ С. В. Лебедева*):



Но наиболее перспективным промышленным способом получения бутадиена является каталитическое дегидрирование бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получается изопрен:

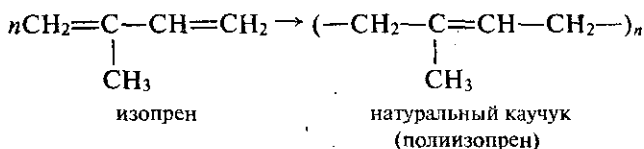


Бутадиен и изопрен легко полимеризуются и сополимеризуются, т. е. совместно полимеризуются с другими непредельными соединениями, образуя каучуки.

§ 16.10. Природный и синтетический каучуки

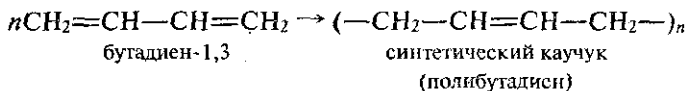
Каучуки — это эластичные материалы, из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину. Из каучуков изготавливаются покрышки и камеры для колес самолетов, автомобилей и велосипедов. Они применяются для электроизоляции, производства промышленных товаров и медицинских приборов.

Натуральный (природный) каучук по химическому составу представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, где n составляет от 1000 до 3000. Натуральный каучук — полимер изопрена:



Его получают из молочного сока каучуконосных растений, главным образом из гевеи бразильской. Бразилия — родина каучука.

Синтетический каучук в промышленном масштабе впервые получен в 1932 г. в нашей стране по способу С. В. Лебедева. Его получают полимеризацией дивинила. Процесс полимеризации, протекающий в присутствии катализатора (металлического натрия), можно выразить схемой



Сырьем для получения синтетического каучука по способу Лебедева служит этиловый спирт. Теперь разработано получение бутадиена из бутана через каталитическое дегидрирование последнего.

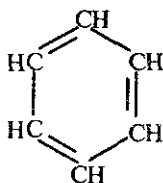
Однако бутадиеновый каучук уступает натуральному как по эластичности, так и по износостойкости. В настоящее время освоено производство изопренового каучука стереорегулярного строения (в нем метильные группы расположены в строго определенном порядке), аналогичного по структуре натуральному каучуку. Получен также и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения, это так называемый дивиниловый каучук. Каучуки стереорегулярного строения — изопреновый и дивиниловый — близки по свойствам к натуральному каучуку, а дивиниловый по стойкости к истиранию даже превосходит его.

Для улучшения качества натуральных и синтетических каучуков их превращают в резину. Резина — это вулканизированный каучук. Сущность вулканизации состоит в том, что атомы серы присоединяются к линейным (нитевидным) молекулам каучука по месту двойных связей и как бы сшивают эти молекулы друг с другом. В результате вулканизации липкий и непрочный каучук превращается в упругую и эластичную резину. Резина прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

§ 16.11. Ароматические углеводороды (арены)

Ароматическими называются соединения, в молекуле которых имеется циклическая группа атомов с особым характером связи — ядро бензола. Международное название ароматических углеводородов — арены.

Простейшим представителем аренов является бензол C_6H_6 . Формула, отражающая строение молекулы бензола, была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865):



Атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный плоский шестиугольник, хотя обычно его рисуют вытянутым.

Окончательно строение молекулы бензола подтверждено реакцией образования его из ацетилена (см. § 16.12). В структурной формуле изображается по три одинарных и три двойных чередующихся углерод-углеродных связей. Но такое изображение

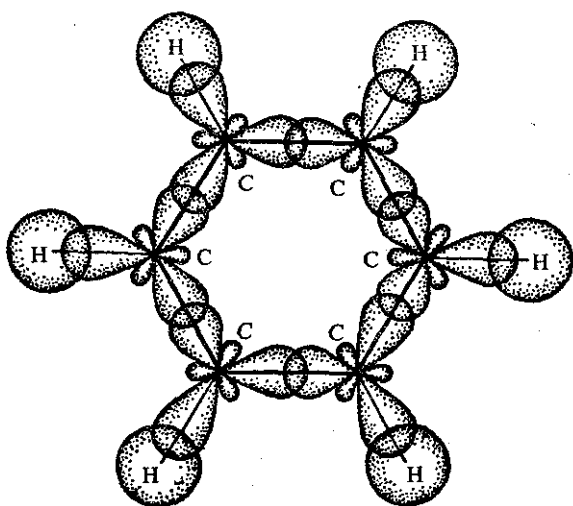


Рис. 16.1. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

не передает истинного строения молекулы. В действительности углерод-углеродные связи в бензоле равноценны, и они обладают свойствами, не похожими на свойства ни одинарных, ни двойных связей. Эти особенности объясняются электронным строением молекулы бензола.

Электронное строение бензола. Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации (см. § 3.2). Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник, где все шесть атомов углерода и все σ -связи C—C и C—H лежат в одной плоскости (рис. 16.1). Электронное облако четвертого электрона (p -электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие p -электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца (рис. 16.2). В результате шесть p -электронов образуют общее электронное облако и единую химическую связь для всех атомов углерода. Две области большой электронной плоскости расположены по обе стороны плоскости σ -связей (рис. 16.3).

π -Электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,14 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молеку-

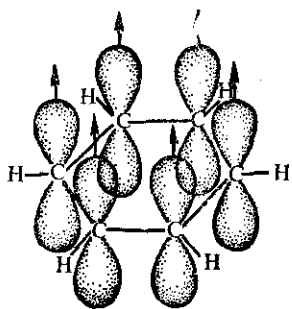


Рис. 16.2. Схема образования π -связей в молекуле бензола

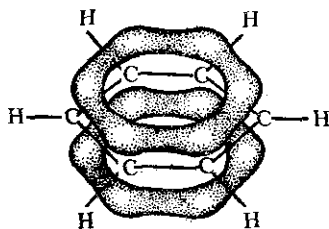


Рис. 16.3. σ - и π -Связи в молекуле бензола

ле бензола нет простых и двойных связей. Молекула бензола — устойчивый шестичленный цикл из одинаковых СН-групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода в бензоле *равноценны*, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра. Наиболее точно это отражает структурная формула бензола в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри (I). (Окружность символизирует равноценность связей между атомами углерода.) Однако часто пользуются и формулой Кекуле с указанием двойных связей (II):



I

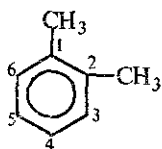


II

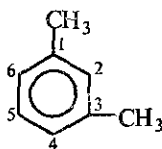
Гомологический ряд бензола. Гомологический ряд бензола имеет общую формулу $C_n H_{2n-6}$. Гомологи можно рассматривать как производные бензола, в котором один или несколько атомов водорода замещены различными углеводородными радикалами. Например, $C_6H_5-CH_3$ — метилбензол или толуол, $C_6H_4(CH_3)_2$ диметилбензол или ксилол, $C_6H_5-C_2H_5$ — этилбензол и т. д.

Так как в бензоле все углеродные атомы равноценны, то у первого его гомолога — толуола — изомеры отсутствуют. У второго гомолога — диметилбензола — имеются три изомера, отличающиеся взаимным расположением метильных групп (заместителей). Это *орто*- (сокращенно *о*-), или 1,2-изомер, в нем заместители находятся у соседних атомов углерода. Если заместители разделены одним атомом углерода, то это *мета*- (сокращенно *м*-) или 1,3-изомер, а если они разделены двумя атомами углерода, то это

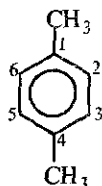
пара- (сокращенно *n-*) или 1,4-изомер. В названиях заместители обозначаются буквами (*o-*, *m-*, *n-*) или цифрами. Например:



o-диметилбензол
орто-ксилол
1,2-диметилбензол



m-диметилбензол
мета-ксилол
1,3-диметилбензол



n-диметилбензол
пара-ксилол
1,4-диметилбензол

Стирол. При замещении в молекуле бензола одного атома водорода на радикал винил образуется винилбензол, или стирол: $C_6H_5-CH=CH_2$.

Стирол — бесцветная жидкость с приятным запахом, легче воды, кипит при 145 °С. Сохраняет свойства непредельных углеводородов: обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия (за счет двойной связи в винильном радикале).

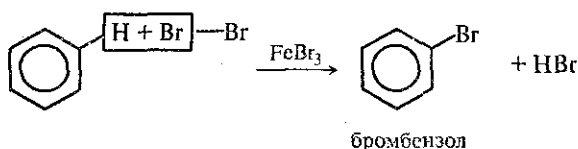
Стирол очень легко полимеризуется, образуя полистирол (§ 16.7). Особенно ценна его способность к совместной полимеризации с бутадиеном, в результате которой получают различные сорта бутадиенстирольных каучуков (жаро- и морозоустойчивые, прочные на износ, высокоэластичные, устойчивые к маслам). Из них изготавливают шины, ленты для транспортеров, эскалаторов, облегченную микропористую подошву и др.

§ 16.12. Бензол и его гомологи

Свойства. Бензол — бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость со своеобразным запахом. В воде практически нерастворим. Горит сильно коптящим пламенем. Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь. Жидкий бензол и пары бензола ядовиты. При обычных условиях большинство ароматических углеводородов также представляют собой бесцветные жидкости, нерастворимые в воде, обладающие характерным запахом.

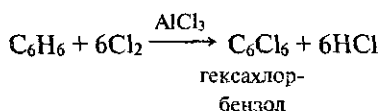
По химическим свойствам бензол и другие ароматические углеводороды отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Наиболее характерны для них реакции замещения атомов водорода бензольного ядра. Они протекают легче, чем у предельных углеводородов. Таким путем получают множество органических соединений. Так, при взаимодействии бензола с бромом

(в присутствии катализатора FeBr_2) атом водорода замещается атомом брома:



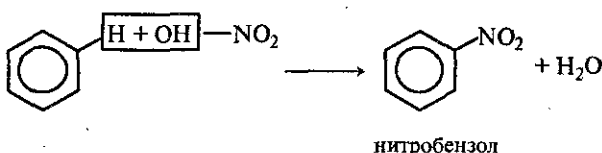
Бромбензол — бесцветная жидкость, нерастворимая в воде.

При другом катализаторе можно все атомы водорода в бензоле заместить на галоген. Это происходит, например, при пропускании в бензол хлора в присутствии хлорида алюминия:



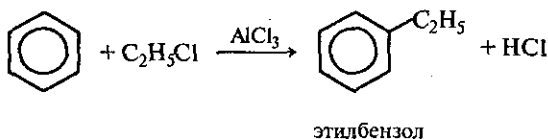
Гексахлорбензол — бесцветное кристаллическое вещество, применяемое для протравливания семян и консервирования древесины.

Если на бензол действовать смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующей смесью), то атом водорода замещается нитрогруппой — NO_2 :

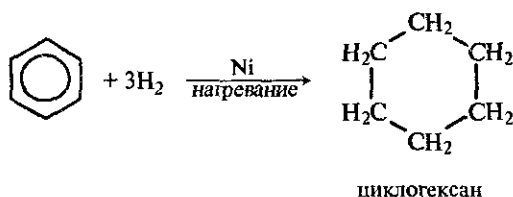


Это реакция нитрования бензола. Нитробензол — бледно-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, нерастворима в воде, применяется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

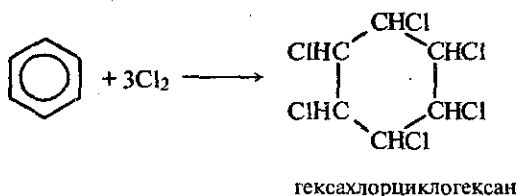
В молекуле бензола можно заместить атом водорода на алкильный радикал действием галогенопроизводных углеводородов в присутствии хлорида алюминия:



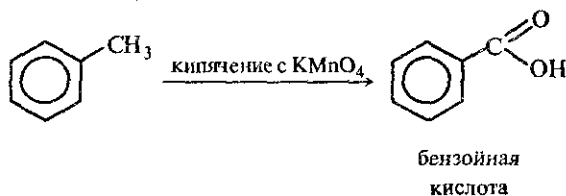
Реакции присоединения к бензолу протекают с большим трудом. Для их протекания необходимы особые условия: повышение температуры и давления, подбор катализатора, световое облучение и др. Так, в присутствии катализатора — никеля или платины — бензол гидрируется, т. е. присоединяет водород, образуя циклогексан:



Циклогексан — бесцветная летучая жидкость с запахом бензина, в воде нерастворим. При ультрафиолетовом облучении бензол присоединяет хлор:



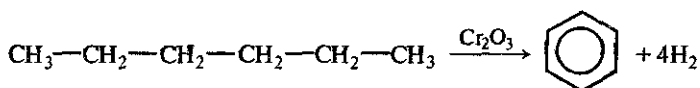
Гексахлорциклогексан, или гексахлоран, — кристаллическое вещество, применяется как сильное средство для уничтожения насекомых. Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду. Он очень устойчив к окислителям. В отличие от непредельных углеводородов он не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 . В обычных условиях бензольное кольцо не разрушается и при действии многих других окислителей. Однако гомологи бензола подвергаются окислению легче предельных углеводородов. При этом окислению подвергаются лишь радикалы, связанные с бензольным кольцом:



Таким образом, ароматические углеводороды могут вступать как в реакции замещения, так и в реакции присоединения, однако условия этих превращений значительно отличаются от аналогичных превращений предельных и непредельных углеводородов.

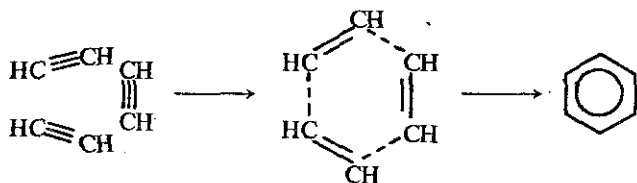
Получение. Бензол и его гомологи в больших количествах получают из нефти и каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке каменного угля (коксовании). Сухая перегонка производится на коксохимических и газовых заводах.

Реакция превращения циклогексана в бензол (дегидрогенизация или дегидрирование) протекает при пропускании его над катализатором (платиновой чернью) при 300 °С (§ 16.4). Предельные углеводороды реакцией дегидрогенизации также можно превращать в ароматические. Например:



Реакции дегидрирования позволяют использовать углеводороды нефти для получения углеводородов ряда бензола. Они указывают на связь между различными группами углеводородов и на взаимное превращение их друг в друга.

По способу Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского бензол можно получить, пропуская ацетилен через нагретую до 600 °С трубку с активированным углем. Весь процесс полимеризации трех молекул ацетилена можно изобразить схемой



Применение. Бензол и его гомологи применяются как химическое сырье для производства лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ. Широко используются как растворители. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

§ 16.13. Нефть и ее переработка

Нефть — маслянистая жидкость темно-бурого или почти черного цвета с характерным запахом. Она легче воды (пл. 0,73—0,97 г/см³), в воде практически нерастворима.

По составу нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Обычно это углеводороды парафиновые, циклоалканы, ароматические, соотношение которых в нефти различных месторождений колеблется в широких пределах. Бакинская и эмбинская нефть содержит больше циклоалканов (с пяти- и шестичленными кольцами), грозненская и западноукраинская — парафиновых, уральская — ароматических. Кроме углеводородов нефть содержит кислородные, сернистые и азотистые органические соединения.

Сырая нефть обычно не применяется. Для получения из нефти технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Первичная переработка нефти заключается в ее *перегонке*. Перегонку производят на нефтеперерабатывающих заводах после отделения попутных газов. При перегонке нефти получают светлые нефтепродукты: бензин (т. кип. от 40 до 150—200 °С), лигроин (т. кип. 120—240 °С), керосин (т. кип. 150—300 °С), газойль — соляровое масло (т. кип. выше 300 °С), а в остатке — вязкую черную жидкость — мазут. Мазут подвергают дальнейшей переработке. Его перегоняют под уменьшенным давлением (чтобы предупредить разложение) и выделяют смазочные масла: веретенное, машинное, цилиндрическое и др. Из мазута некоторых сортов нефти выделяют вазелин и парафин. Остаток мазута после отгонки называют *нефтяным пеком* или *гудроном*.

Продукты перегонки нефти имеют различное применение. Бензин в больших количествах используется как авиационное и автомобильное топливо. Он состоит обычно из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 5 до 9 атомов углерода.

Лигроин служит топливом для дизельных двигателей, а также растворителем в лакокрасочной промышленности. Большие количества его перерабатывают в бензин.

Керосин применяется как горючее для реактивных и тракторных двигателей, а также для бытовых нужд. Он состоит из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 9 до 16 атомов углерода.

Соляровое масло используется как моторное топливо, а смазочные масла — для смазки механизмов.

Вазелин используется в медицине. Он состоит из смеси жидких и твердых углеводородов.

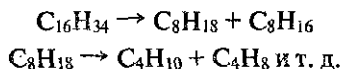
Парафин применяется для получения высших карбоновых кислот (см. § 17.15), для пропитки древесины в производстве спичек и карандашей, для изготовления свечей, гуталина и т. д. Он состоит из смеси твердых углеводородов.

Гудрон — нелетучая темная масса, после частичного окисления применяется для получения асфальта.

Мазут помимо переработки на смазочные масла и бензин используется в качестве котельного жидкого топлива.

При вторичных методах переработки нефти происходит изменение структуры углеводородов, входящих в ее состав. Среди этих методов большое значение имеет крекинг (расщепление) углеводородов нефти, проводимый с целью повышения выхода бензина.

Термический крекинг проводится при нагревании исходного сырья (мазута и др.) при температуре 450—550 °С и давлении 2—7 МПа. При этом молекулы углеводородов с большим числом атомов углерода расщепляются на молекулы с меньшим числом атомов как предельных, так и непредельных углеводородов. Например:



Таким способом получают главным образом автомобильный бензин. Выход его из нефти достигает 70%. Термический крекинг открыт русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г.

Каталитический крекинг производится в присутствии катализаторов (обычно алюмосиликатов) при 450 °С и атмосферном давлении. Этим способом получается авиационный бензин с выходом до 80%. Такому виду крекинга подвергается преимущественно керосиновая и газойлевая фракции нефти. При каталитическом крекинге наряду с реакциями расщепления протекают реакции изомеризации. В результате последних образуются предельные углеводороды с разветвленным углеродным скелетом молекул, что улучшает качество бензина.

Важным каталитическим процессом является ароматизация углеводородов, т. е. превращение парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды. При нагревании тяжелых фракций нефтепродуктов в присутствии катализатора (платины или молибдена) углеводороды, содержащие 6—8 атомов углерода в молекуле, превращаются в ароматические углеводороды. Эти процессы протекают при риформинге (облагораживании бензинов).

При крекинг-процессах образуется большое количество газов (газы крекинга), которые содержат главным образом предельные и непредельные углеводороды. Эти газы используются в качестве сырья для химической промышленности.

В последние годы (наряду с увеличением выработки топлива и масел) углеводороды нефти широко используются как источ-

ник химического сырья. Различными способами из них получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств, взрывчатых веществ, ядохимикатов, синтетических жиров и т. д.

§ 16.14. Природные газы и их использование

Природные газы, нефть и каменный уголь — основные источники углеводородов. По запасам природного газа первое место в мире принадлежит России.

В природном газе содержатся углеводороды с низкой молекулярной массой. Он имеет следующий примерный состав (по объему): 80—98% метана, 2—3% его ближайших гомологов — этана, пропана, бутана и небольшое количество примесей — сероводорода, азота, благородных газов, оксида углерода (IV) и паров воды. Так, например, газ Ставропольского месторождения содержит 97,7% метана и 2,3% прочих газов, газ Саратовского месторождения — 93,4% метана, 3,6% этана, пропана, бутана и 3% негорючих газов.

К природным газам относятся и так называемые *попутные* газы, которые обычно растворены в нефти и выделяются при ее добыче. В попутных газах содержится меньше метана, но больше этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Кроме того, в них присутствуют в основном те же примеси, что и в других природных газах, не связанных с залежами нефти, а именно: сероводород, азот, благородные газы, пары воды, углекислый газ.

Раньше попутные газы не находили применения и при добыче нефти сжигались факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как в качестве топлива, так и, главным образом, в качестве ценного химического сырья. Из попутных газов, а также газов крекинга нефти путем перегонки при низких температурах получают индивидуальные углеводороды. Из пропана и бутана путем дегидрирования получают непредельные углеводороды — пропилен, бутилен и бутадиен, из которых затем синтезируют каучуки и пластмассы.

Природный газ широко используется как дешевое топливо с высокой теплотворной способностью (при сжигании 1 м³ выделяется до 54 400 кДж). Это один из лучших видов топлива для бытовых и промышленных нужд. Кроме того, природный газ служит ценным сырьем для химической промышленности.

Разработано много способов переработки природных газов. Главная задача этой переработки — превращение предельных

углеводородов в более активные — непредельные, которые затем переводят в синтетические полимеры (каучук, пластмассы). Кроме того, окислением углеводородов получают органические кислоты, спирты и другие продукты.

В последние годы значительно возросло производство газов путем переработки каменных углей, торфа и сланцев. Уголь, так же как и природные газы и нефть, является источником энергии и ценным химическим сырьем.

Основной метод переработки каменного угля — коксование (сухая перегонка). При коксовании (нагревании до 1000—1200 °С без доступа воздуха) получают различные продукты: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ. Примерный состав коксового газа: 60% водорода, 25% метана, 5% оксида углерода (II), 4% азота, 2% оксида азота (IV), 2% этилена и 2% прочих газов.

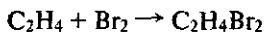
Коксовый газ применяют для обогрева печей (при сгорании 1 м³ выделяется около 18 000 кДж), но в основном его подвергают химической переработке. Так, из него выделяют водород для синтеза аммиака, используемого затем для получения азотных удобрений.

Каменноугольная смола служит источником ароматических углеводородов. Ее подвергают ректификационной перегонке и получают бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также фенолы, азотсодержащие соединения и др. Пек — густая черная масса, оставшаяся после перегонки смолы, используется для приготовления электродов и кровельного толя.

§ 16.15. Решение типовых задач

Задача 1. Смесь этана и этилена объемом 200 мл (нормальные условия) обесцветила бромную воду массой 25 г. Рассчитайте объемную долю этилена в смеси, если массовая доля брома в бромной воде равна 3,2%.

Решение. С бромной водой легко взаимодействует только этилен с образованием 1,2-дибромэтана:



Определяем массу и количество вещества молекулярного брома, содержавшегося в бромной воде:

$$m(\text{Br}_2) = \frac{m \cdot w(\text{Br}_2)}{100}; \quad m(\text{Br}_2) = \frac{25 \cdot 3,2}{100} \text{ г} = 0,8 \text{ г};$$

$$n(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}; \quad n(\text{Br}_2) = \frac{0,8}{160} \text{ моль} = 0,005 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{Br}_2); \quad n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,005 \text{ моль.}$$

Вычисляем объем этилена при нормальных условиях:

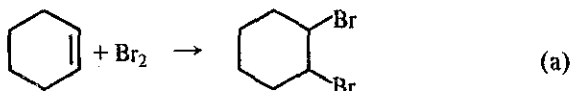
$$V(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot V_m; \quad V(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,005 \cdot 22,4 \text{ л} = 0,112 \text{ л} = 112 \text{ мл.}$$

Рассчитываем объемную долю этилена в исходной газовой смеси:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_4)}{V(\text{смеси})}; \quad \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{112}{200} = 0,56, \text{ или } 56\%.$$

Задача 2. Смесь бензола с циклогексаном массой 5 г обесцвечивает бромную воду массой 125 г (массовая доля брома 3,2%). Определите массу воды, которая образуется при сжигании в кислороде той же смеси массой 20 г.

Решение. С бромной водой взаимодействует только один компонент смеси — циклогексен:



Определяем массу и количество вещества брома, вступившего в реакцию:

$$m(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{бромной воды}) \cdot w(\text{Br}_2)}{100}; \quad m(\text{Br}_2) = \frac{125 \cdot 3,2}{100} \text{ г} = 4 \text{ г};$$

$$n(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}; \quad n(\text{Br}_2) = \frac{4}{160} \text{ моль} = 0,025 \text{ моль.}$$

Вычисляем количество вещества циклогексена (обозначаем его буквой Ц), вступившего в реакцию с бромом. Из уравнения реакции (а) следует

$$n(\text{Ц}) = n(\text{Br}_2); \quad n(\text{Ц}) = 0,025 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу и массовую долю циклогексена в смеси:

$$m(\text{Ц}) = n(\text{Ц}) \cdot M(\text{Ц}); \quad m(\text{Ц}) = 0,025 \cdot 82 \text{ г} = 2,05 \text{ г};$$

$$w(\text{Ц}) = \frac{m(\text{Ц})}{m}; \quad w(\text{Ц}) = \frac{2,05}{5} = 0,41.$$

Массовая доля бензола (Б) в смеси двух веществ равна

$$w(\text{Б}) = 1 - w(\text{Ц}); \quad w(\text{Б}) = 1 - 0,41 = 0,59.$$

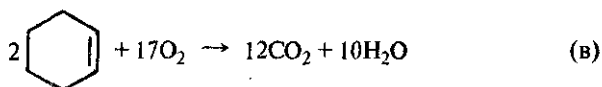
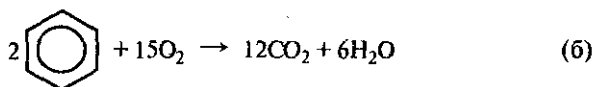
Определяем массу и количество вещества бензола в образце смеси массой $m' = 20$ г:

$$m'(\text{Б}) = m'w(\text{Б}); \quad m'(\text{Б}) = 20 \cdot 0,59 \text{ г} = 11,8 \text{ г};$$

$$n'(\text{Б}) = \frac{m'(\text{Б})}{M(\text{Б})}; \quad n'(\text{Б}) = \frac{11,8}{78} \text{ моль} \approx 0,15 \text{ моль}.$$

Аналогично для циклогексена получаем $m'(\text{Ц}) = 8,2$ г и $n'(\text{Ц}) = 0,1$ моль.

Составляем уравнения реакции горения бензола и циклогексена:



На основании уравнения реакции (б) записываем

$$\frac{n'(\text{Б})}{n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3};$$

$$n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O}) = 3n'(\text{Б}); \quad n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 0,15 \text{ моль} = 0,45 \text{ моль}.$$

Используя уравнение реакции (в), пишем

$$n_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}) = 5n'(\text{Ц}); \quad n_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}.$$

Общее количество вещества воды, выделившейся при горении смеси массой 20 г, составляет

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}_2\text{O}) = (0,45 + 0,5) \text{ моль} = 0,95 \text{ моль}.$$

Вычисляем массу полученной воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 0,95 \cdot 18 \text{ г} = 17,1 \text{ г}.$$

Задача 3. При сжигании углеводорода, количество вещества которого равно 0,1 моль, образовались оксид углерода (IV) объемом 6,72 л (нормальные условия) и вода массой 7,2 г. Определите формулу углеводорода.

Решение. Вычисляем количество вещества оксида углерода (IV), полученного при горении углеводорода:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m}; \quad n(\text{CO}_2) = \frac{6,72}{22,4} \text{ моль} = 0,3 \text{ моль.}$$

Количество вещества углерода, содержащегося в сожженном образце углеводорода, равно

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2); \quad n(\text{C}) = 0,3 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количество вещества воды, полученной при сжигании углеводорода:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{7,2}{18} \text{ моль} = 0,4 \text{ моль.}$$

Определяем количество вещества водорода, содержавшегося в образце углеводорода:

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}) = 2 \cdot 0,4 \text{ моль} = 0,8 \text{ моль.}$$

Таким образом, образец углеводорода количеством вещества 0,1 моль содержит 0,3 моль углерода и 0,8 моль водорода. Следовательно, 1 моль углеводорода содержит 3 моль С и 8 моль Н, т. е. формула углеводорода C_3H_8 . Это пропан.

Задача 4. Органическое вещество имеет относительную плотность паров по водороду 46. Образец этого вещества массой 13,8 г сожгли, получив оксид углерода (IV) объемом 23,52 л (нормальные условия) и воду массой 10,8 г. Определите формулу органического вещества, учитывая, что оно является ароматическим.

Решение. Вычисляем молярную массу органического вещества (В), используя относительную плотность его паров по водороду:

$$M(\text{B}) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(\text{B}) = 2 \cdot 46 \text{ г/моль} = 92 \text{ г/моль.}$$

Определяем количество вещества В, которое сожгли:

$$n(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}; \quad n(\text{B}) = \frac{13,8}{92} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количество вещества образовавшегося оксида углерода (IV):

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m}; \quad n(\text{CO}_2) = \frac{23,54}{22,4} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль.}$$

Количество вещества углерода в сожженном веществе равно

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2); \quad n(\text{C}) = 1,05 \text{ моль.}$$

Вычисляем количество вещества воды и количество вещества атомного водорода в сожженном веществе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{10,8}{18} \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}) = 2 \cdot 0,6 \text{ моль} = 1,2 \text{ моль.}$$

Определяем массу атомных углерода и водорода:

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}); \quad m(\text{C}) = 1,05 \cdot 12 \text{ г} = 12,6 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}); \quad m(\text{H}) = 1,2 \cdot 1 \text{ г} = 1,2 \text{ г};$$

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = (12,6 + 1,2) \text{ г} = 13,8 \text{ г.}$$

Сумма масс углерода и водорода равна массе сожженного вещества, следовательно, других элементов оно не содержит. Таким образом, В — ароматический углеводород, формулу которого можно представить в виде C_xH_y .

Мы определили, что образец C_xH_y , количество вещества которого равно 0,15 моль, содержит 1,05 моль С и 1,2 моль Н.

Вычисляем коэффициенты x и y :

$$x = \frac{n(\text{C})}{n(\text{В})}; \quad x = \frac{1,05}{0,15} = 7;$$

$$y = \frac{n(\text{H})}{n(\text{В})}; \quad y = \frac{1,2}{0,15} = 8.$$

Формула ароматического углеводорода C_7H_8 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$. Это толуол.

Глава 17. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 17.1. Предельные спирты

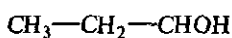
К числу кислородсодержащих органических соединений, состоящих из атомов углерода, водорода и кислорода, относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, углеводороды и др. Их химические свойства определяются наличием в молекулах различных функциональных групп.

Спирты — это органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

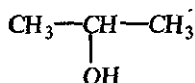
Их можно рассматривать как производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

Номенклатура и изомерия спиртов. Названия спиртов производятся от названий радикалов, а также из названий углеводов прибавлением окончания *-ол* (международные названия): CH_3OH — метиловый спирт, или метанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — этиловый спирт, или этанол, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — пропиловый спирт, или пропанол, и т. д. Эти спирты образуют гомологический ряд, так как они по составу молекул отличаются друг от друга на гомологическую разность. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или R—OH , где R — углеводородный радикал.

Начиная с третьего представителя гомологического ряда — пропанола, у спиртов появляются изомеры:

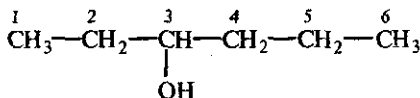


пропиловый спирт,
или пропанол-1



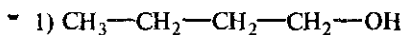
изопропиловый спирт,
или пропанол-2

В соответствии с международной номенклатурой цифрой после названия спирта обозначают, с каким по счету углеродным атомом связана гидроксильная группа, например:

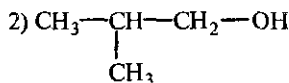


гексанол-3

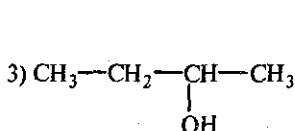
У спиртов всегда больше изомеров, чем у соответствующих предельных углеводов. Например, бутан имеет два изомера (нормальный бутан и изобутан, § 15.3), бутиловый спирт — четыре:



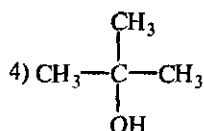
первичный бутиловый спирт,
или бутанол-1
(т. кип. 118 °С)



первичный изобутиловый
спирт, или 2-метилпропанол-1
(т. кип. 108 °С)



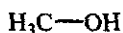
вторичный бутиловый спирт
или бутанол-2
(т. кип. 100 °С)



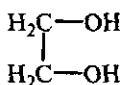
третичный бутиловый спирт,
или 2-метилпропанол-2
(т. кип. 85 °С)

Здесь словами «первичный», «вторичный» и «третичный» определяется место гидроксильной группы. Как видим, число изомеров у спиртов зависит от строения радикалов и от положения гидроксильной группы.

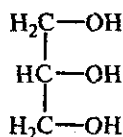
Если в молекуле спирта содержится одна гидроксильная группа, то он называется одноатомным, две — двухатомным, три — трехатомным и т. д. Простейшими представителями одноатомных, двухатомных и трехатомных спиртов соответственно являются метанол, этиленгликоль и глицерин:



метанол



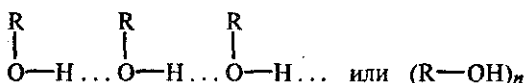
этиленгликоль



глицерин

Свойства спиртов. Низшие спирты — жидкости, высшие с числом углеродных атомов больше 12 — твердые вещества. Все спирты легче воды. Растворимость их в воде уменьшается с ростом молекулярной массы. Метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых отношениях.

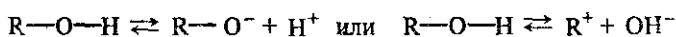
Молекулы спиртов ассоциированы вследствие возникновения между ними водородных связей (§ 3.6):



Этим объясняется то, что уже первые члены гомологического ряда спиртов — жидкости, которые имеют сравнительно высокие температуры кипения. Образованием водородных связей между молекулами спирта и воды объясняется их хорошая растворимость в воде. Уменьшение же растворимости у последующих членов гомологического ряда вызывается увеличением числа атомов углерода в углеводородном радикале. Водородные свя-

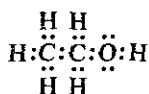
зи — непрочные (17—22 кДж/моль) и при испарении спиртов легко разрываются.

Химические свойства спиртов обусловлены наличием в их молекулах полярных ковалентных связей С—О и О—Н. Спирты вступают в химические реакции с разрывом одной из этих связей. Так как обе связи полярны, то их разрыв происходит по ионному (гетеролитическому) механизму с образованием органических анионов или катионов:



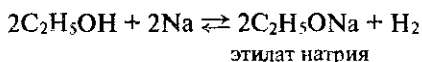
Диссоциация спиртов на ионы происходит в незначительной степени, поэтому спирты дают нейтральную реакцию — в их присутствии не изменяется окраска лакмуса или фенолфталеина.

Как можно заключить из электронной формулы, например, этилового спирта

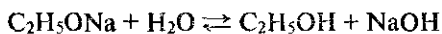


электронная пара, связывающая атом кислорода с атомом водорода, смещена к атому кислорода как к более электроотрицательному атому. Этот атом водорода отличается от остальных атомов водорода в молекуле спирта, у него связь с атомом кислорода менее прочная по сравнению со связью между углеродными и водородными атомами. Поэтому водород гидроксильной группы может легко замещаться металлом.

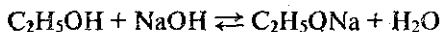
Действительно, спирты энергично взаимодействуют с металлическим натрием или калием с выделением водорода и образованием так называемых *алкоголятов*:



Алкоголяты — вещества непрочные и водой разлагаются на спирт и щелочь:



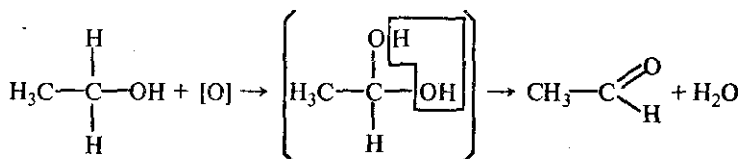
Со щелочами одноатомные спирты обратимо взаимодействуют:



При этом равновесие сильно смещено в сторону спирта и щелочи. Однако при определенных условиях (например, при удале-

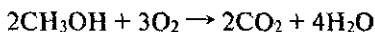
нии воды) его можно сместить в сторону алкоголята. На этом основано промышленное получение этилата натрия.

Спирты сравнительно легко окисляются такими окислителями, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислородом воздуха в присутствии катализаторов (платины, меди). При этом сказывается влияние гидроксильной группы, а именно: кислород присоединяется к атому углерода, связанному с группой OH :

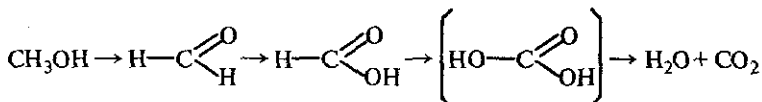


Промежуточным продуктом является спирт с двумя гидроксильными группами при одном атоме углерода. Такие спирты неустойчивы и распадаются на альдегид и воду.

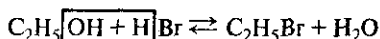
Спирты, как и большинство других органических соединений, горят. Например:



Горение можно представить как предельное окисление. Тогда окисление метилового спирта можно выразить схемой

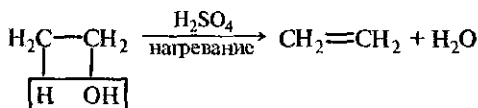


Спирты взаимодействуют с галогеноводородами:

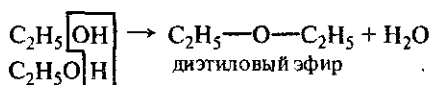


В этой реакции функциональная группа замещается на бром. Реакция обратима: в присутствии щелочи равновесие смещается в сторону исходных веществ, в избытке кислоты — в сторону конечных веществ.

Важное свойство спиртов — их способность к *дегидратации* (потере воды). Дегидратация происходит при нагревании спирта ($>140^\circ\text{C}$) с водоотнимающими веществами, например с концентрированной серной кислотой:



В этом случае молекула воды отщепилась от одной молекулы спирта. В других условиях (при избытке спирта и при более низкой температуре) молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, в результате чего образуется простой эфир:



Простые эфиры

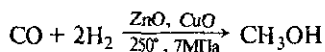
Простые эфиры — это органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: $\text{R}'\text{—O—R}''$, где R' и R'' — радикалы, которые могут быть различными или одинаковыми.

Диэтиловый, или серный, эфир* — хороший растворитель многих органических веществ, применяется для чистки тканей, а в медицине — при хирургических операциях, так как обладает анестезирующим действием.

Из отдельных представителей одноатомных спиртов рассмотрим метанол и этанол, двухатомных — этиленгликоль, трехатомных — глицерин.

§ 17.2. Метанол и этанол

Метилловый спирт. Метилловый спирт (другие названия: метанол, карбинол, древесный спирт) — простейший одноатомный спирт, бесцветная жидкость. Сильный яд (прием внутрь вызывает слепоту, при больших дозах — смерть). Современный метод получения — каталитический синтез из оксида углерода (II) и водорода [температура 250 °С, давление 7 МПа, катализатор — смесь оксидов цинка и меди (II)]:



Ранее метанол получали при сухой перегонке дерева (отсюда его название «древесный спирт»). Он применяется как растворитель и для различных органических синтезов — получение фор-

* Название «серный» сохранилось от первоначального способа получения диэтилового эфира взаимодействием спирта с серной кислотой.

мальдегида, некоторых красителей, фотореактивов, фармацевтических препаратов.

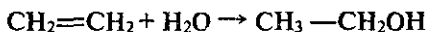
Этиловый спирт. Этиловый спирт, или этанол, — бесцветная жидкость. Кипит при 78,3 °С, замерзает при -114 °С. Горит слабо светящимся пламенем.

Этиловый спирт получают брожением сахаристых веществ в присутствии дрожжей. Сущность брожения заключается в том, что получаемая из крахмала глюкоза, или виноградный сахар $C_6H_{12}O_6$, под действием ферментов распадается на спирт и оксид углерода (IV). Суммарный результат этого сложного многостадийного процесса выражается уравнением



Исходным материалом в производстве спирта служат природные продукты, богатые крахмалом: картофель, хлебные злаки и др. В настоящее время этиловый спирт получают не только из пищевых продуктов. Широко развито получение его из отходов древесины: она превращается в глюкозу (см. § 17.18), а последняя — в спирт.

Наиболее современный способ получения этилового спирта основан на реакции гидратации этилена, получаемого в больших количествах при крекинге нефти:



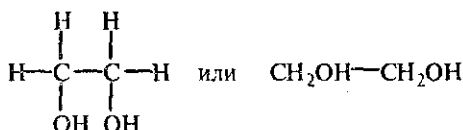
Реакция протекает при температуре 260—300 °С, давлении 7,5—10 МПа и в присутствии кислотных катализаторов (фосфорная кислота на алюмосиликате с добавками солей кадмия, меди, кобальта). Заводы по прямой гидратации этилена в спирт имеются как в России, так и за рубежом. В будущем будет осуществлен полный переход на производство спирта из непищевого сырья — древесины и газов нефтепереработки.

Этиловый спирт — очень важный для нужд народного хозяйства продукт. В больших количествах он расходуется для получения синтетического каучука и в производстве пластмасс. Этанол используется как растворитель при изготовлении одеколонов, духов, лекарств, лаков, а также для консервирования анатомических препаратов. Он применяется для получения многих органических веществ: диэтилового эфира, красителей, уксусной кислоты, бездымного пороха и др. Этиловый спирт в смеси с бензином может использоваться в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания. Очень часто его денатурируют, т. е. к спирту прибавляют другие вещества и красители, чтобы сделать его непригодным для употребления внутрь.

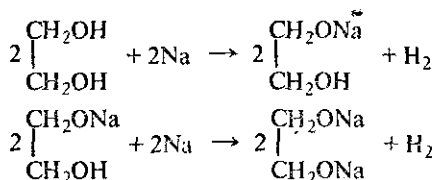
§ 17.3. Этиленгликоль и глицерин

Этиленгликоль. Этиленгликоль — представитель предельных двухатомных спиртов — *гликолей*. Общая формула ряда гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$. Название гликоли получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда (греч. «гликос» — сладкий).

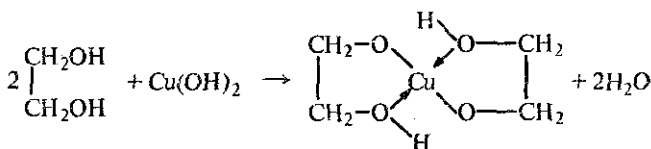
Этиленгликоль (по заместительной номенклатуре — этандиол-1,2) — сиропообразная жидкость сладкого вкуса, без запаха, ядовит. Хорошо смешивается с водой и спиртом, гигроскопичен. Его структурная формула



Химические свойства этиленгликоля в основном соответствуют свойствам одноатомных спиртов. Только реакции протекают как по одной, так и по двум гидроксильным группам. Так, в реакции со щелочными металлами этиленгликоль образует неполный и полный гликоляты:



В отличие от одноатомных спиртов этиленгликоль легко взаимодействует с гидроксидом меди (II), образуя ярко-синий гликолят меди:

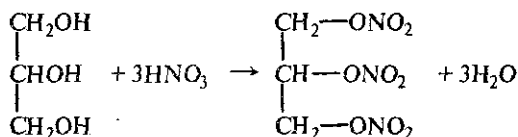


гликолят меди

Гликолят меди — сложное (комплексное) соединение (стрелкой показано возникновение химических связей по донорно-акцеп-

Это качественная реакция на многоатомные спирты — этиленгликоль, глицерин и их гомологи.

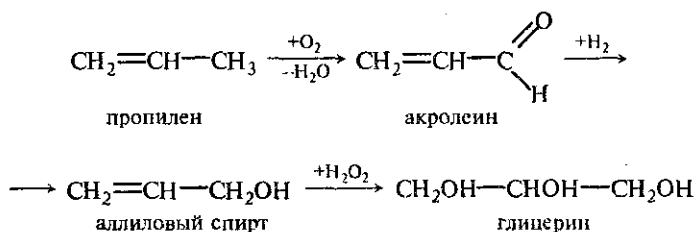
Большое значение имеет реакция взаимодействия глицерина с азотной кислотой с образованием нитроглицерина:



Нитроглицерин* — тяжелая маслянистая жидкость, взрывчатое вещество (взрывается от легкого сотрясения и нагревания). Однако спиртовые растворы его не взрываются.

С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры — жиры и масла (§ 17.14).

Получают глицерин из жиров, а также синтетическим путем — из газов крекинга нефти (пропилена), т. е. из непищевого сырья. В последнем случае его промышленное производство можно представить схемой



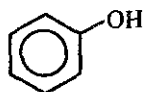
Глицерин применяется для производства нитроглицерина (взрывчатое вещество), приготовления антифризов, в косметике (смягчает кожу), в кожевенной промышленности. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина используется как лекарство при сердечных заболеваниях (расширяет кровеносные сосуды).

§ 17.4. Фенолы

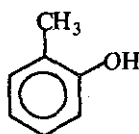
Фенолы — это органические соединения, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.

* Исторически сложившиеся названия нитроглицерин, а также динитрогликоль неточны; у нитросоединений нитрогруппа непосредственно присоединена к углеродному атому (см. § 18.1).

Они являются производными ароматических углеводородов, например:

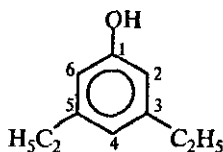


фенол



метилфенол, или крезол

Фенолы с одной гидроксильной группой называются одноатомными, с двумя — двухатомными, с тремя — трехатомными. При построении номенклатуры фенолов принято обозначать атомы углерода в бензольном кольце цифрами от 1 до 6, начиная с атома углерода, связанного с гидроксильной группой, например:

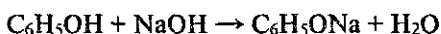
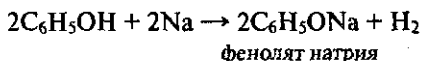


3,5-диэтилфенол

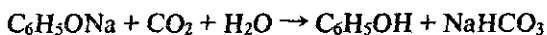
Простейший фенол C_6H_5OH называется *фенолом* или карболовой кислотой. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом. При хранении он постепенно окисляется кислородом воздуха, приобретая розовую окраску. Фенол плавится при $42,3^\circ C$, кипит при $182^\circ C$; частично растворим в воде (6 г в 100 г воды); обладает сильными антисептическими свойствами, т. е. способностью убивать многие микроорганизмы, весьма ядовит. При действии на кожу обжигает ее, образуя волдыри и язвы.

По химическим свойствам фенолы отличаются от спиртов. Это отличие вызвано взаимным влиянием в молекуле фенола гидроксильной группы и бензольного ядра, называемого *фенилом* (C_6H_5-). Сущность этого влияния сводится к тому, что π -электроны бензольного ядра частично вовлекают в свою сферу неподеленные электронные пары атома кислорода гидроксильной группы, в результате чего уменьшается электронная плотность у атома кислорода. Это в свою очередь вызывает дополнительное смещение электронной плотности связи $O-H$ от водорода к кислороду, водород приобретает кислотные свойства, становится подвижным и реакционноспособным.

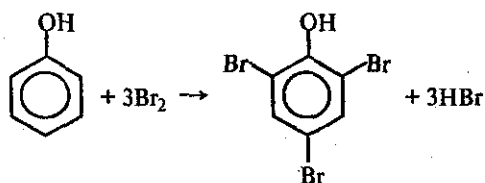
Таким образом, под действием фенила связь атома водорода с кислородом в гидроксильной группе ослабевает, что приводит к частичному отщеплению ионов водорода. Фенол проявляет свойства слабой кислоты (слабее угольной). Поэтому он легко взаимодействует не только с металлическими натрием и калием, но и с едкими щелочами*, образуя феноляты, устойчивые в водных растворах:



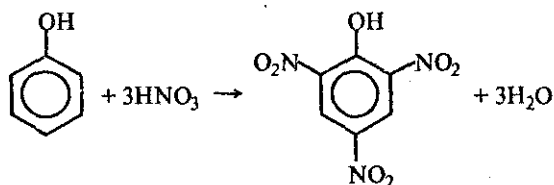
Поскольку кислотные свойства фенола выражены очень слабо, то феноляты (соли фенола) легко разлагаются минеральными кислотами, в том числе и угольной:



Влияние атомов в молекуле взаимно. Гидроксильная группа в свою очередь оказывает влияние на бензольное кольцо, в результате чего водородные атомы бензола становятся более подвижными и легко замещаются на другие атомы или радикалы. Так, например, фенол без нагревания и без катализаторов энергично взаимодействует с бромом и азотной кислотой, образуя трехзамещенные производные (в положениях 2, 4 и 6):



2,4,6-трибромфенол



2,4,6-тринитрофенол

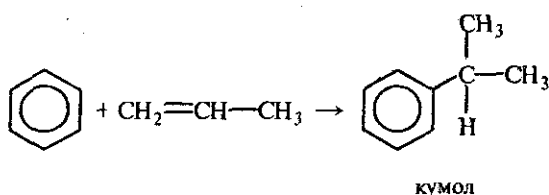
* В этих же условиях одноатомные предельные спирты практически не взаимодействуют со щелочами — равновесие смещено в сторону исходных веществ (§ 17.1).

Бензол же с бромом и азотной кислотой взаимодействует лишь при нагревании и в присутствии катализаторов.

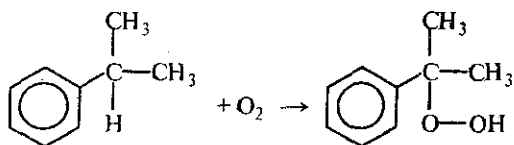
Под влиянием гидроксильной группы облегчается взаимодействие фенола с формальдегидом (см. § 17.8).

В больших количествах фенол получается двумя способами: из каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке угля, и — основная масса — синтетическим путем из бензола и пропилена («кумольный способ»).

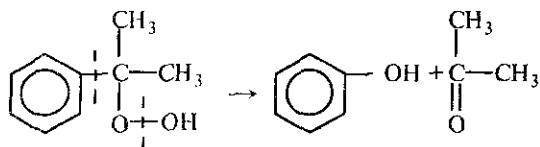
Сначала из бензола и пропилена получают изопропилбензол (кумол):



Кумол — бесцветная жидкость, легче воды, т. кип. 152 °С. Затем кумол подвергается жидкофазному каталитическому окислению кислородом воздуха:



Образующееся соединение (гидропероксид кумола) под действием серной кислоты расщепляется на фенол и ацетон:



Таким образом, из бензола и пропилена получают два ценных продукта — фенол и ацетон. Этот метод разработан русским химиком П. Г. Сергеевым. Кумол служит также исходным веществом для получения α-метилстирола, который используют для получения каучуков.

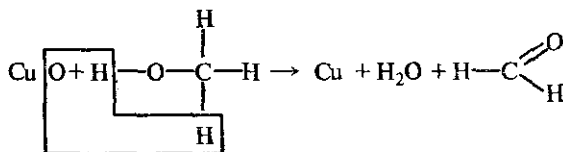
Фенол как сильный антисептик применяется в качестве дезинфицирующего вещества. Особенно много его расходуется для производства пластических масс — фенопластов. Фенол применяется для производства лекарственных веществ, фотографических проявителей и красителей.

§ 17.5. Альдегиды

Альдегидами называются органические вещества, в молекулах

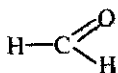
которых содержится функциональная группа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$.

Их можно рассматривать как продукты окисления спиртов. Так, например, простейший альдегид получается окислением метилового спирта оксидом меди (II):

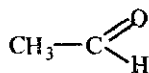


В этой реакции молекула оксида меди (II) отнимает два атома водорода от молекулы спирта.

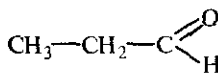
Названия альдегидов производятся от названий тех кислот, в которые они превращаются при окислении. Их также можно давать и в зависимости от числа атомов в углеродной цепи (по названию углеводорода) с добавлением суффикса *-аль*. Например:



формальдегид, или
муравьиный альдегид,
или метаналь

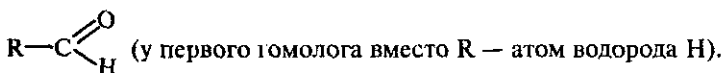


уксусный альдегид,
или этаналь

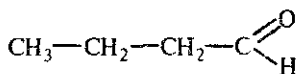


пропионовый альдегид,
или пропаналь

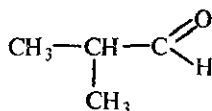
Общая формула гомологического ряда предельных альдегидов



Изомерия альдегидов зависит только от изомерии радикалов, соединенных с альдегидной группой. Например, формулу C_4H_8O могут иметь два альдегида:



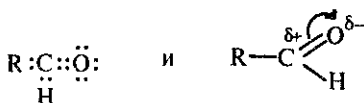
бутаналь



2-метилпропаналь

Группа атомов $>C=O$ называется *карбонильной группой* или *карбониллом*.

Химические свойства альдегидов объясняются их электронным строением, которое можно выразить формулами:



В молекуле альдегида связь между атомами углерода и кислорода осуществляется двумя парами электронов. Электронное облако связи смещено к кислороду как более электроотрицательному атому, в результате чего он приобретает частичный отрицательный заряд (δ^-). В то же время карбонильный углерод в результате оттягивания от него электронов приобретает частичный положительный заряд (δ^+). Обычно это изображают схемами: $>C \begin{array}{l} \delta+ \\ // \\ \delta- \\ \text{O} \end{array}$

или $>C \begin{array}{l} \curvearrowright \\ // \\ \text{O} \end{array}$. Таким образом, группа $>C=O$ сильно поляризована, что обуславливает большую реакционную способность органических соединений, содержащих карбонильную группу: с одной стороны, атом кислорода оказывает влияние на атом водорода, соединенный с карбонильной группой, в результате чего он легко окисляется; с другой стороны, для карбонильной группы $>C=O$ характерны реакции присоединения и полимеризации.

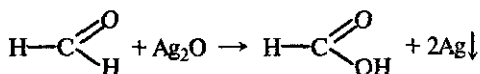
Свойства альдегидов рассматриваются на примере их первых двух гомологов: формальдегида и ацетальдегида

§ 17.6. Формальдегид

Строение молекулы и свойства. Формальдегид — бесцветный газ с резким удушливым запахом, ядовит. Он хорошо растворим в воде. Водный 40%-ный раствор формальдегида называется *формалином*.

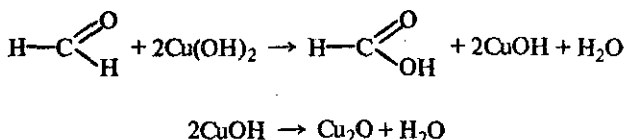
По химическим свойствам формальдегид — весьма реакционно-способное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (в том числе и поликонденсации).

Реакции окисления протекают очень легко — альдегиды способны отнимать кислород от многих соединений. Так, при нагревании формальдегида с аммиачным раствором оксида серебра Ag_2O (в воде оксид серебра нерастворим) происходит окисление формальдегида в муравьиную кислоту HCOOH и восстановление серебра:



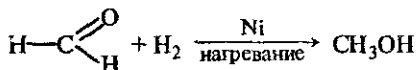
Серебро выделяется на стенках сосуда в виде тонкого зеркального налета — так называемая *реакция «серебряного зеркала»*. Образование «серебряного зеркала» служит качественной реакцией на альдегидную группу.

Альдегиды восстанавливают гидроксид меди (II) до гидроксида меди (I), который затем превращается в оранжевый оксид меди (I). Реакция протекает при нагревании:



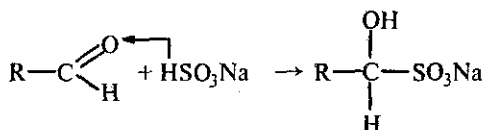
Эта реакция также может быть использована для обнаружения альдегидов.

Реакции присоединения протекают за счет разрыва двойной связи карбонильной группы альдегида. Присоединение водорода, которое происходит при пропускании смеси формальдегида и водорода над нагретым катализатором — порошком никеля, приводит к восстановлению альдегида в спирт:



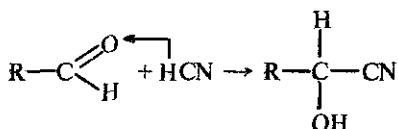
Формальдегид присоединяет также аммиак, гидросульфит натрия и другие соединения. При этом к кислороду карбонильной группы всегда присоединяется атом водорода, а остальная часть молекулы присоединяется к атому углерода.

Присоединение гидросульфитов можно выразить уравнением

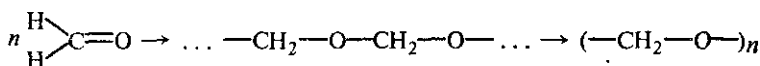


Эта реакция служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде.

Присоединение синильной кислоты к альдегидам можно изобразить уравнением



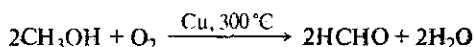
Полимеризация формальдегида протекает с образованием макромолекул линейной структуры:



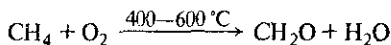
Изделия из полиформальдегида служат заменителями металлических деталей.

О реакции поликонденсации см. § 17.8.

Получение. В промышленности формальдегид получают из метанола, пропуская пары спирта вместе с воздухом над нагретым до 300 °С медным катализатором:



Важным промышленным способом является также окисление метана воздухом при 400–600 °С в присутствии небольшого количества оксидов азота в качестве катализатора:



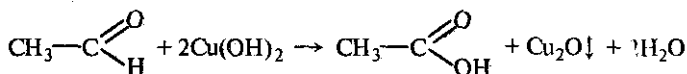
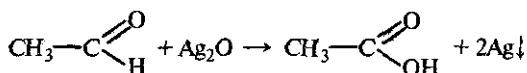
Применение. Формальдегид в больших количествах применяется для производства фенолоформальдегидных смол (см. § 17.8). Он служит исходным веществом для производства красителей, синтетического каучука, лекарственных веществ, взрывчатых веществ и др.

Действуя на белок, формалин делает его плотным, нерастворимым в воде и, главное, предохраняет от гниения. Поэтому его применяют для выделки кож, а также для консервирования анатомических препаратов. Формалин употребляется в сельском хозяйстве для протравливания семян с целью уничтожения личинок вредителей. Он применяется также для дезинфекции помещений, хирургических инструментов.

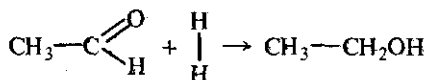
§ 17.7. Ацетальдегид

Ацетальдегид, или уксусный альдегид, или этаналь, — бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворим в воде. Т. кип. 21 °С.

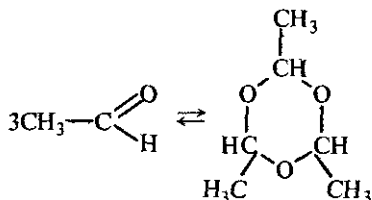
По химическим свойствам ацетальдегид аналогичен формальдегиду: для него также характерны реакции окисления и присоединения. Реакции «серебряного зеркала» и образования оксида меди (I) можно выразить уравнениями:



Присоединение водорода к ацетальдегиду протекает в тех же условиях, что и к формальдегиду:



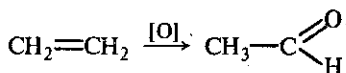
При действии кислот или при длительном стоянии ацетальдегид легко полимеризуется, переходя в тример — паральдегид:



Паральдегид — жидкость, застывает в кристаллическую массу при 12 °С, а при нагревании в присутствии разбавленных ми-

неральных кислот переходит в ацетальдегид. Паральдегид обладает сильным снотворным действием.

В промышленности ацетальдегид получают из ацетилену по реакции Кучерова (§ 16.8). Освоен также метод прямого окисления этилену в укусный альдегид: реакция протекает в присутствии катализатора — смеси PdCl_2 и Cu_2Cl_2 , при давлении 1 МПа и температуре 100 °С:



Укусный альдегид применяется главным образом для получения укусной кислоты, а также при некоторых органических синтесах.

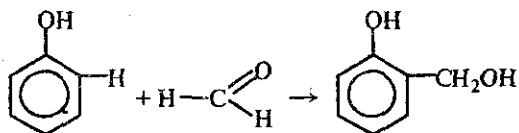
Высшие альдегиды, содержащие в молекуле от 7 до 16 атомов углерода, широко применяются в парфюмерии, так как обладают приятным запахом.

§ 17.8. Реакции поликонденсации

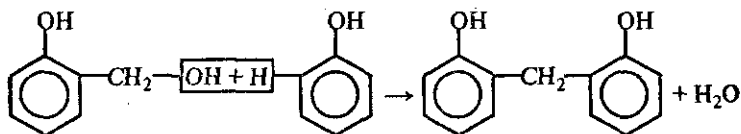
Поликонденсация — это процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, сопровождающийся выделением побочного вещества (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

Как известно, при полимеризации в отличие от поликонденсации выделения побочных веществ не происходит. Продукты поликонденсации (исключая побочные вещества) так же, как и продукты полимеризации, называются полимерами.

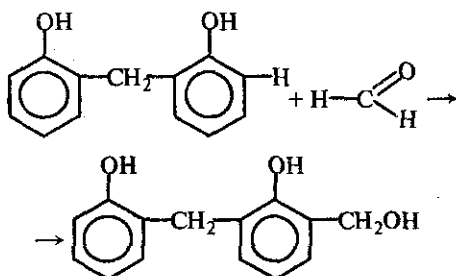
При реакциях поликонденсации цепь растет постепенно: сначала взаимодействуют между собой исходные мономеры, затем образовавшееся соединение поочередно реагирует с молекулами тех же мономеров, образуя в итоге полимерное соединение. Примером реакции поликонденсации может служить образование фенолоформальдегидных смол, употребляемых для изготовления пластических масс. Реакция протекает при нагревании в присутствии катализатора (кислоты или щелочи). Поскольку в молекуле фенола атомы водорода подвижны (особенно в положениях 2, 4 и 6), а карбонильная группа альдегида >C=O способна к реакциям присоединения, то сначала фенол и формальдегид взаимодействуют между собой:



Образовавшееся соединение взаимодействует далее с фенолом с выделением молекулы воды:



Новое соединение взаимодействует с формальдегидом:



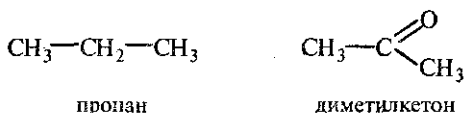
Это соединение конденсируется с фенолом, затем снова с формальдегидом и т. д.

В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов образуются фенолоформальдегидные смолы, из которых получают пластмассы — фенопласты (бакелиты). Фенопласты — важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Из них изготовляется большое количество изделий широкого потребления, электроизоляционные материалы и строительные детали.

§ 17.9. Кетоны

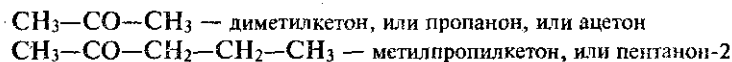
Кетонами называются органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу >C=O , связанную с двумя углеводородными радикалами.

Их можно рассматривать как производные углеводородов, в которых два атома водорода у вторичного атома углерода замещены на атом кислорода. Например:



Общая формула кетонов: $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R'}$. Радикалы R к R' могут быть различными и одинаковыми.

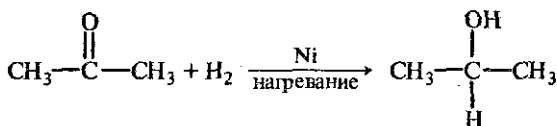
Названия кетонов производятся от названий радикалов, входящих в их молекулу, с прибавлением слова *кетон* или от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса *-он*. Например:



Свойства кетонов рассматриваются на примере их первого гомолога — ацетона.

Ацетон. Ацетон (диметилкетон, пропанон) — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом. Т. кип. 56,2 °С. Хорошо растворим в воде, спирте и эфире. Наиболее широко используемый органический растворитель, хорошо растворяет жиры, смолы и многие другие органические вещества.

Ацетон, как и все кетоны, не дает реакции «серебряного зеркала», не полимеризуется. В этом его отличие от альдегидов. При тех же условиях, что и формальдегид, ацетон присоединяет водород:

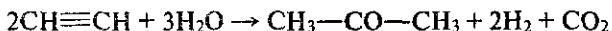


И в этом случае водород присоединяется вследствие разрыва двойной связи карбонильной группы. Ацетон присоединяет также гидросульфит натрия и синильную кислоту.

Как растворитель ацетон применяется во многих отраслях промышленности (производство искусственного шелка, бездымного пороха, киноплёнки, лаков, лекарств и др.). Он служит исходным веществом для синтеза многих органических соединений.

Ацетон получают в больших количествах различными методами: при сухой перегонке дерева, разложением ацетата кальция,

«кумольным» способом (§ 17.4), окислением изопропилового спирта, гидратацией ацетилена водяным паром. В последнем способе реакция протекает при 400—460 °С над катализатором, содержащим оксиды железа и марганца:



Из перечисленных последние два способа наиболее экономически выгодны.

§ 17.10. Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная карбоксиль-



Название карбоксил произошло от слов *карбонил* и *гидроксил*. Если в молекуле содержится одна карбоксильная группа, то кислота называется одноосновной, две — двухосновной и т. д.

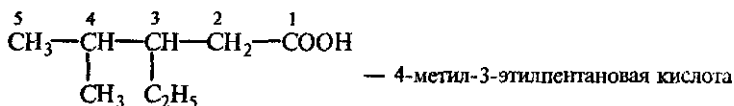
Приведем примеры представителей гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот и их тривиальные названия:

- H—COOH — муравьиная кислота
- CH₃—COOH — уксусная кислота
- CH₃—CH₂—COOH — пропионовая кислота
- CH₃—CH₂—CH₂—COOH — масляная кислота
- CH₃—CH₂—CH₂—CH₂—COOH — валериановая кислота
- CH₃—(CH₂)₄—COOH — капроновая кислота
- CH₃—(CH₂)₅—COOH — энантовая кислота
-
- CH₃—(CH₂)₁₄—COOH — пальмитиновая кислота
-
- CH₃—(CH₂)₁₆—COOH — стеариновая кислота

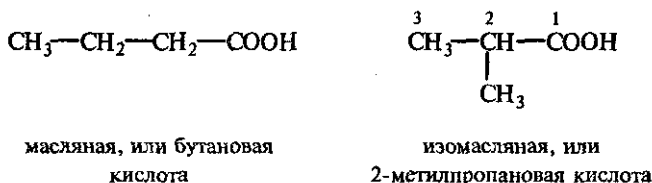
Как видно из примеров, карбоновые кислоты можно рассматривать как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на карбоксильные группы. Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n+1}COOH или R—COOH (у первого гомолога вместо R — атом водорода).

По заместительной номенклатуре названия кислот производят от названий соответствующих углеводородов с прибавлением окончания *-овая* и слова *кислота*. Например:

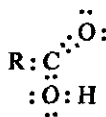
HCOOH — метановая кислота
 CH_3COOH — этановая кислота
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ — пропановая кислота



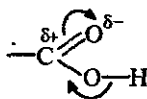
Изомерия кислот зависит от строения радикала. Изомеры появляются, начиная с масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$:



Свойства карбоновых кислот. Многие свойства карбоновых кислот обусловлены наличием в их молекулах карбоксильных групп. Электронное строение карбоновых кислот можно представить схемой

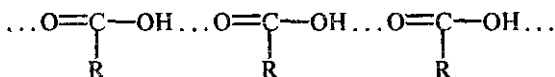


Атом кислорода, связанный с углеродом двойной связью, оттягивает электроны в свою сторону. Углерод приобретает некоторый положительный заряд и притягивает электроны второго атома кислорода из группы $-\text{OH}$, что приводит к сдвигу электронного облака связи $\text{O}-\text{H}$ в направлении кислорода. Взаимное влияние атомов в карбоксильной группе можно изобразить схемой

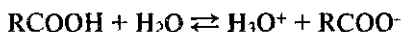


В результате взаимного влияния атомов в карбоксильной группе связь $\text{C}=\text{O}$ более прочная, чем в карбонильной группе, а связь $\text{O}-\text{H}$ менее прочная, чем в спиртах.

Карбоновые кислоты обладают высокими температурами кипения, что связано с образованием водородных связей между молекулами, например:

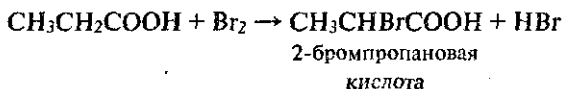
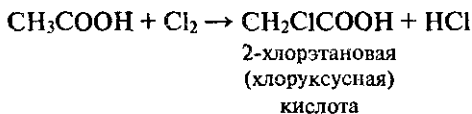


В водных растворах карбоновые кислоты диссоциируют на ионы подобно минеральным кислотам с образованием ионов гидроксония:

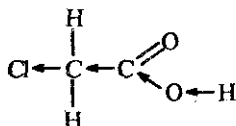


Все карбоновые кислоты — слабые электролиты (HCOOH — средней силы). Карбоновые кислоты проявляют все свойства минеральных кислот (см. § 6.2).

У карбоновых кислот под влиянием карбоксильной группы увеличивается подвижность атомов водорода, стоящих при атоме углерода, соседнем с карбоксильной группой. Поэтому они могут быть легко замещены на атомы хлора или брома:



Очевидно, радикалы, содержащие хлор или бром, должны влиять на кислотность карбоксильной группы. И действительно, степень диссоциации хлоруксусной кислоты примерно в 10 раз больше, чем уксусной, а трихлоруксусная кислота по силе близка к соляной или серной. В этом случае ослабление связи водорода в гидроксильной группе можно изобразить схемой



Характерным свойством карбоновых кислот является взаимодействие их со спиртами с образованием сложных эфиров (см. § 17.13).

Важное значение имеют кислоты: пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — твердые вещества, а также жидкая непредельная олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Остатки этих одноосновных кислот входят в состав жиров и масел (см. § 17.14).

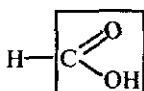
Общим способом получения карбоновых кислот является окисление первичных спиртов и альдегидов.

Более детально рассмотрены свойства кислот на примере муравьиной и уксусной.

§ 17.11. Муравьиная кислота

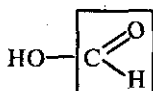
Муравьиная кислота HCOOH — бесцветная жидкость с резким запахом, кипит при 101°C . Растворяется в воде в любых количествах. Вызывает ожоги на коже. Содержится в выделениях желез муравьев, а также в некоторых растениях (например, в листьях крапивы).

Химические свойства. По химическим свойствам муравьиная кислота наиболее реакционноспособная из всех карбоновых кислот. Это объясняется тем, что ее карбоксильная группа связана с водородом, а не углеводородным радикалом. Благодаря присутствию в молекуле альдегидной группы муравьиная кислота обладает свойствами альдегида



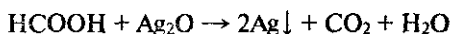
карбоксильная группа

и

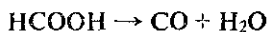


альдегидная группа

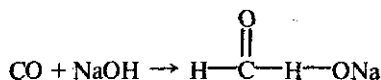
т. е. проявляет восстановительные свойства (дает реакцию «серебряного зеркала»):



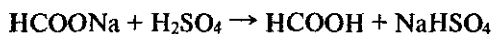
При нагревании она разлагается на оксид углерода (II) и воду:



Получение. Раньше муравьиную кислоту получали, вымачивая муравьев в воде с последующей перегонкой раствора. В настоящее время ее получают из оксида углерода (II) и гидроксида натрия:



Из образующейся соли действием серной кислоты вытесняют, а потом отгоняют муравьиную кислоту:



Ввиду легкой окисляемости муравьиной кислоты общие способы получения кислот для нее мало применимы.

Применение. Муравьиная кислота широко применяется в химической промышленности в качестве восстановителя при синтезе органических веществ, а также для получения щавелевой кислоты; в пищевой промышленности — в качестве дезинфицирующего и консервирующего средства; в текстильной промышленности — при крашении тканей; в медицине — как средство для растирания при ревматизме.

§ 17.12. Уксусная кислота

Уксусная кислота при обычной температуре — бесцветная жидкость с резким характерным запахом. При температуре ниже +16,6 °С она затвердевает в виде кристаллов, похожих на лед, вследствие чего получила название ледяной уксусной кислоты. Уксусная кислота растворяется в воде в любых количествах. 3—9%-ный водный раствор ее известен под названием уксуса, который применяется как приправа к пище. 70—80%-ная уксусная кислота называется *уксусной эссенцией*.

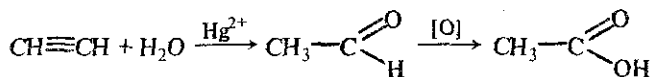
Химические свойства. По химическим свойствам уксусная кислота подобна минеральным кислотам. В водных растворах она диссоциирует на ионы:



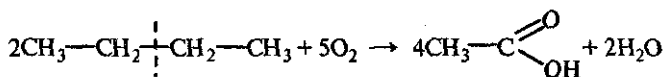
Кислотный остаток CH_3COO^- называется *ацетат-ионом*. Поскольку уксусная кислота относится к слабым электролитам, то ионов водорода и ацетат-ионов образуется мало.

Как и минеральные кислоты, уксусная кислота взаимодействует с основаниями, основными оксидами и солями, что используется для получения ее солей — ацетатов.

Получение. Современный синтетический способ получения уксусной кислоты основан на окислении уксусного альдегида, который в свою очередь получается из ацетилену по реакции М. Г. Кучерова (ацетилен получается из очень доступного сырья — метана):



Большое значение приобретает новый способ получения уксусной кислоты, основанный на окислении бутана:

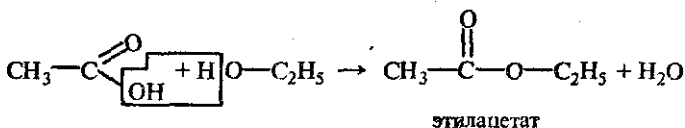


В то время как процесс получения уксусной кислоты из метана является многостадийным (метан \rightarrow ацетилен \rightarrow уксусный альдегид \rightarrow уксусная кислота), ее получение окислением бутана сокращает число стадий, что дает большой экономический эффект.

Применение. Применение уксусной кислоты весьма разнообразно. В химической промышленности она используется для получения пластических масс, различных красителей, лекарственных веществ, искусственного волокна (ацетатного шелка), невоспламеняющейся киноплёнки и т. д. В качестве протравы для крашения тканей применяются соли уксусной кислоты — алюминиевые, хромовые и железные. Соли уксусной кислоты используются также для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Уксусная кислота применяется как приправа к пище, а также для консервирования овощей.

§ 17.13. Сложные эфиры. Реакции этерификации и омыления

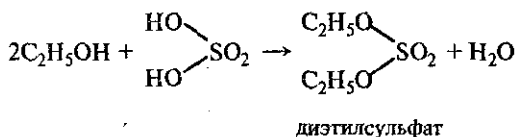
Получение сложных эфиров. При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами образуются сложные эфиры. Например, из уксусной кислоты и этилового спирта в присутствии катализатора (концентрированной серной или соляной кислоты) получают сложный эфир — этилацетат:



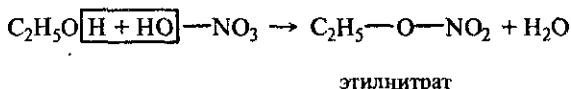
Общая формула сложных эфиров $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$, где R и R' углеводородные радикалы. Сложные эфиры можно рассматривать как производные кислот, у которых водород в гидроксиде замещен на радикал. Однако в сложных эфирах муравьиной кислоты вместо радикала R стоит атом водорода.

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации («этер» — эфир).

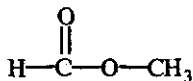
Реакции этерификации характерны не только для карбоновых, но и для минеральных кислот. Например, при взаимодействии этилового спирта с серной кислотой образуется сложный эфир — диэтилсульфат:



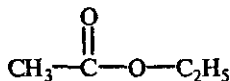
Из азотной кислоты и спирта образуется этилнитрат:



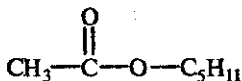
Номенклатура. Чаще всего названия сложных эфиров производят от названий кислот и спиртов, остатки которых входят в их состав, с добавлением слова эфир; их также образуют по типу названий солей. Например:



муравьинометиловый эфир
(метилформиат)



уксусноэтиловый эфир (этилацетат)

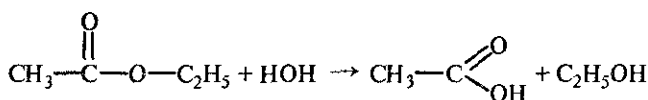


уксусноамиловый эфир (амилацетат)

Свойства. Многие сложные эфиры карбоновых кислот — жидкости, мало растворимые в воде, но хорошо растворимые в спирте. Особое строение молекул сложных эфиров (у них нет, например, гидроксильных групп) приводит к отсутствию водородных связей, а значит, и к отсутствию ассоциированных молекул, характерных для спиртов и кислот. Поэтому сложные эфиры кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты.

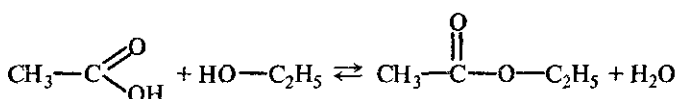
Многие сложные эфиры обладают приятным фруктовым запахом. Так, муравьиноамиловый эфир обладает запахом вишни, муравьиноэтиловый — рома, уксусноамиловый — бананов, масляно-этиловый — абрикосов, маслянобутиловый — ананасов, изовалерианоэтиловый — запахом яблок.

Сложный эфир, взаимодействуя с водой, снова превращается в кислоту и спирт. Например:

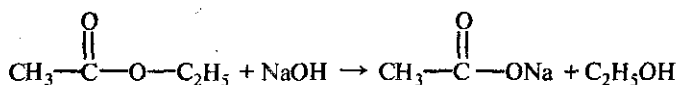


Реакция взаимодействия сложного эфира с водой, приводящая к образованию спирта и кислоты, называется омылением или гидролизом. Она обратна реакции этерификации.

Очевидно, процесс этерификации обратимый:



и при наступлении химического равновесия в реагирующей смеси будут находиться как исходные, так и конечные вещества. Катализатор — ионы водорода (минеральные кислоты) — одинаково ускоряет прямую и обратную реакции (этерификации и гидролиза), т. е. ускоряет достижение равновесия. Чтобы сместить его в сторону образования эфира, исходные кислоту или спирт следует брать в избытке. Тот же результат будет достигнут, если удалить один из продуктов реакции из сферы взаимодействия: отгонять эфир или связывать воду водоотнимающими веществами. Ионы OH^- усиливают гидролиз сложных эфиров: равновесие смещается в сторону кислоты и спирта, и реакция становится практически необратимой, так как получающаяся карбоновая кислота с щелочью образует соль:



Взаимодействие сложных эфиров с водой — их важнейшее химическое свойство (простые эфиры гидролизуются не подвергаются).

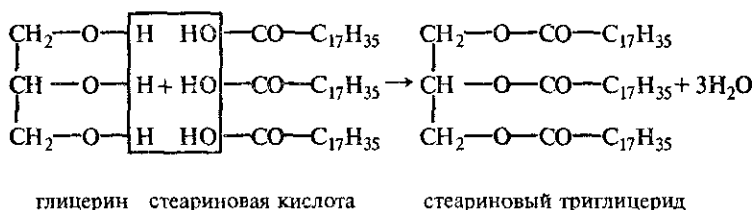
Применение. Многие сложные эфиры находят применение как хорошие растворители органических веществ. Их широко применяют для приготовления фруктовых эссенций. Некоторые сложные эфиры используются в медицине: изоамилнитрит ослабляет приступы при стенокардии, этилнитрит расширяет периферические кровеносные сосуды.

§ 17.14. Жиры

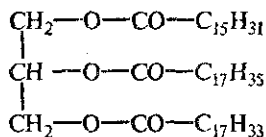
Жиры являются сложными эфирами, образованными высшими одноосновными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты) и олеиновой (ненасыщенная кислота) и трехатомным спиртом — глицерином. Общее название таких соединений — *триглицериды*.

Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных триглицеридов.

Образование одного из триглицеридов, например триглицерида стеариновой кислоты, можно изобразить уравнением

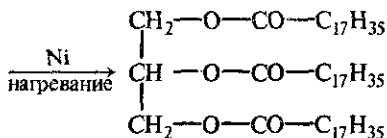
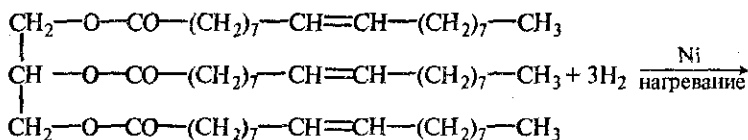


В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы; что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров:



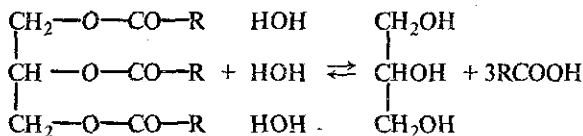
Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтане и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются *маслами*. Твердые жиры (говяжий, бараний и др.) состоят главным образом из триглицеридов предельных (твердых) кислот, жидкие (подсолнечное масло и др.) — из триглицеридов непредельных (жидких) кислот.

Жидкие жиры превращаются в твердые путем реакции гидрогенизации. Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи в углеводородных радикалах молекул жиров:



Реакция протекает при нагревании под давлением и в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля. Продукт гидrogenизации — твердый жир (искусственное сало), называется *саломасом*, идет на производство мыла, стеарина и глицерина. *Маргарин* — пищевой жир, состоит из смеси гидrogenизованных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и некоторых других веществ (соли, сахара, витаминов и др.).

Важное химическое свойство жиров, как и всех сложных эфиров, — способность подвергаться гидролизу (омылению). Гидролиз легко протекает при нагревании в присутствии катализаторов — кислот, щелочей, оксидов магния, кальция, цинка:



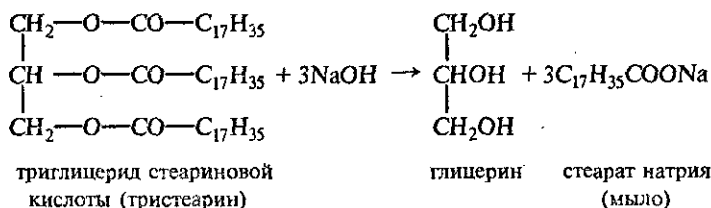
Реакция гидролиза жиров обратима. Однако при участии щелочей она доходит практически до конца — щелочи превращают образующиеся кислоты в соли и тем самым устраняют возможность взаимодействия кислот с глицерином (обратную реакцию).

Жиры — необходимая составная часть пищи. Они широко используются в промышленности (получение глицерина, жирных кислот, мыла).

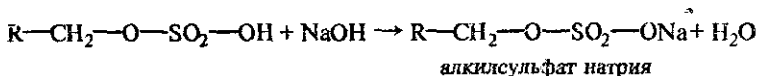
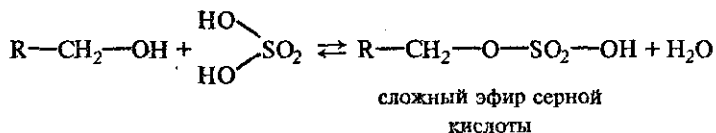
§ 17.15. Мыла и другие моющие средства

Мыла — это соли высших карбоновых кислот. Обычные мыла состоят главным образом из смеси солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Натриевые соли образуют твердые мыла, калиевые соли — жидкие мыла.

Мыла получают при гидролизе жиров в присутствии щелочей:



Отсюда реакция, обратная этерификации, получила название реакции омыления. Омыление жиров может протекать и в присутствии серной кислоты (кислотное омыление). При этом получают глицерин и высшие карбоновые кислоты. Последние действием щелочи или соды переводят в мыла. Исходным сырьем для получения мыла служат растительные масла (подсолнечное, хлопковое и др.), животные жиры, а также гидроксид натрия или кальцинированная сода. Растительные масла предварительно подвергают гидрогенизации, т. е. их превращают в твердые жиры. Применяются также заменители жиров — синтетические карбоновые жирные кислоты с большой молекулярной массой. Производство мыла требует больших количеств сырья, поэтому поставлена задача получения мыла из непищевых продуктов. Необходимые для производства мыла карбоновые кислоты получают окислением парафина. Нейтрализацией кислот, содержащих от 10 до 16 углеродных атомов в молекуле, получают туалетное мыло, а из кислот, содержащих от 17 до 21 атома углерода, — хозяйственное мыло и мыло для технических целей. Как синтетическое мыло, так и мыло, получаемое из жиров, плохо моет в жесткой воде (см. § 13.9). Поэтому наряду с мылом из синтетических кислот производят моющие средства из других видов сырья, например из алкилсульфатов — солей сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. В общем виде образование таких солей можно изобразить уравнениями:



Эти соли содержат в молекуле от 12 до 14 углеродных атомов и обладают очень хорошими моющими свойствами. Кальциевые и магниевые соли растворимы в воде, а потому такие мыла моют и в жесткой воде. Алкилсульфаты содержатся во многих стиральных порошках.

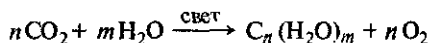
Синтетические моющие средства высвобождают сотни тысяч тонн пищевого сырья — растительных масел и жиров.

§ 17.16. Углеводы*

Углеводы — органические соединения, состав которых обычно выражается общей формулой $C_n(H_2O)_m$ (n и $m \geq 4$).

Известны также соединения, относящиеся к углеводам, состав которых не соответствует общей формуле, например сахар рамноза $C_6H_{12}O_5$.

Углеводы являются очень распространенными природными соединениями, входят в состав растений и живых организмов. В растениях они образуются в результате *фотосинтеза*:



Содержание углеводов в растениях составляет до 80% массы сухого вещества, в организмах человека и животных — до 20%. Они играют важную роль в физиологических процессах. Пища человека состоит примерно на 70% из углеводов.

Углеводы обычно подразделяют на моносахариды, олигосахариды (продукты конденсации двух или нескольких молекул моносахаридов) и полисахариды. Среди олигосахаридов наибольшее значение имеют дисахариды (диозы) — продукты конденсации двух молекул моносахаридов.

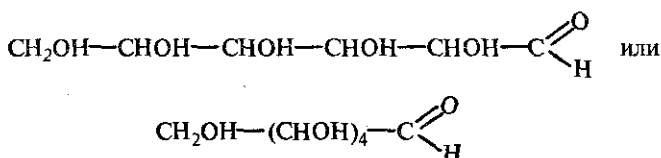
§ 17.17. Моносахариды и дисахариды

Глюкоза. Важнейшим из моносахаридов является глюкоза $C_6H_{12}O_6$, которую иначе называют *виноградным сахаром*. Это белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Глюкоза содержится в растительных и живых организмах, в особенности велико ее содержание в виноградном соке

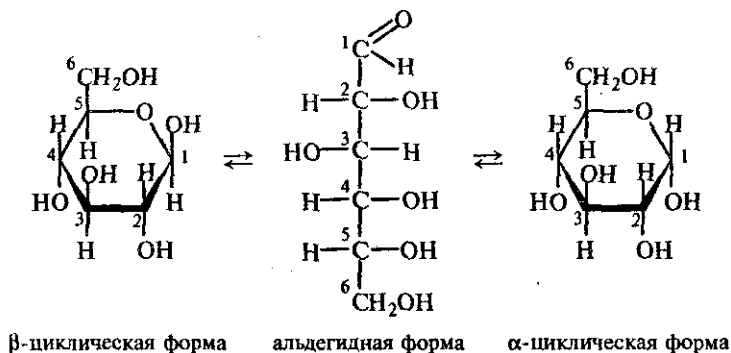
* Название сохранилось с тех времен, когда их рассматривали как соединения углерода с водой — «угле-воды».

(отсюда и название — виноградный сахар), в меде, а также в спелых фруктах и ягодах.

Строение глюкозы выведено на основе изучения ее химических свойств. Так, глюкоза проявляет свойства, присущие спиртам: образует с металлом алкоголяты (сахараты), сложный уксуснокислый эфир, содержащий пять кислотных остатков (по числу гидроксильных групп). Следовательно, глюкоза — многоатомный спирт. С аммиачным раствором оксида серебра она дает реакцию «серебряного зеркала», что указывает на присутствие альдегидной группы на конце углеродной цепи. Следовательно, глюкоза — альдегидоспирт, ее молекула может иметь строение



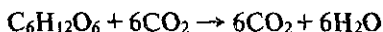
Однако не все свойства согласуются с ее строением как альдегидоспирта. Так, глюкоза не дает некоторых реакций альдегидов. Один гидроксид из пяти характеризуется наибольшей реакционной способностью, и замещение в нем водорода на метильный радикал приводит к исчезновению альдегидных свойств вещества. Все это дало основание сделать вывод, что наряду с альдегидной формой существуют циклические формы молекул глюкозы (α -циклическая и β -циклическая), которые отличаются положением гидроксильных групп относительно плоскости кольца. Циклическое строение молекулы глюкоза имеет в кристаллическом состоянии, в водных же растворах она существует в различных формах, взаимно превращающихся друг в друга:



Как видим, в циклических формах альдегидная группа отсутствует. Гидроксильная группа, стоящая у первого углеродного атома, наиболее реакционноспособная. Циклической формой углеводов объясняются их многие химические свойства.

В промышленном масштабе глюкозу получают гидролизом крахмала (в присутствии кислот). Освоено также ее производство из древесины (целлюлозы).

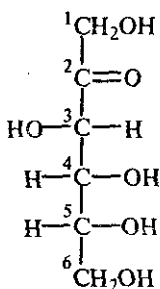
Глюкоза — ценное питательное вещество. При окислении ее в тканях освобождается энергия, необходимая для нормальной жизнедеятельности организмов. Реакцию окисления можно выразить суммарным уравнением:



Глюкоза применяется в медицине для приготовления лечебных препаратов, консервирования крови, внутривенного вливания и т. д. Она широко применяется в кондитерском производстве, в производстве зеркал и игрушек (серебрение). Ею пользуются при крашении и аппретировании тканей и кож.

Фруктоза — изомер глюкозы, содержится вместе с глюкозой в сладких плодах и меде. Она слаще глюкозы и сахарозы (см. ниже).

Фруктоза является кетонспиртом. Строение ее молекулы можно выразить формулой



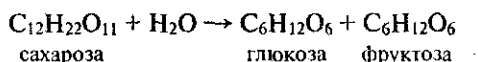
Имея гидроксильные группы, фруктоза, как и глюкоза, способна образовывать сахара́ты и сложные эфиры. Однако вследствие отсутствия альдегидной группы она в меньшей степени подвержена окислению, чем глюкоза. Фруктоза, так же как и глюкоза, не подвергается гидролизу.

Сахароза. Из группы дисахаридов наибольшее значение имеет сахароза, которая иначе называется *свекловичным* или *тростниковым сахаром*. Эмпирическая формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Велико содержание сахарозы в сахарной свекле и в стеблях сахарного тростника. Она имеется также в соке березы, клена, во многих плодах и овощах.

Сахароза (обыкновенный сахар) — белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза, хорошо растворимое в воде.

Важное химическое свойство сахарозы — способность подвергаться гидролизу (при нагревании в присутствии ионов водорода). При этом из одной молекулы сахарозы образуется молекула глюкозы и молекула фруктозы:



Ионы водорода катализируют процесс гидролиза.

Сахароза не дает реакции «серебряного зеркала» и не обладает восстановительными свойствами. В этом ее отличие от глюкозы. Молекула сахарозы состоит из остатков молекул глюкозы и фруктозы в их циклической форме; они соединены между собой через атом кислорода.

В России сахарозу получают из сахарной свеклы, содержащей ее до 20%.

§ 17.18. Полисахариды

Крахмал. Крахмал, а также целлюлоза (см. ниже) относятся к третьей группе углеводов — полисахаридам.

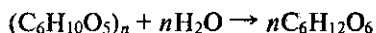
Молекулярная масса этого вещества точно не установлена, но известно, что она очень велика (порядка 100 000) и для разных образцов может быть различна. Поэтому формулу крахмала, как и других полисахаридов, изображают в виде $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Для каждого полисахарида n имеет различные значения.

Крахмал представляет собой безвкусный белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде набухает, образуя клейстер.

Крахмал широко распространен в природе. Он является для различных растений запасным питательным материалом и содержится в них в виде крахмальных зерен. Наиболее богато крахмалом зерно злаков: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 24%). В клубнях картофеля крахмальные зерна плавают в клеточном соке, в злаках они плотно склеены белковым веществом клейковиной. Крахмал является одним из продуктов фотосинтеза.

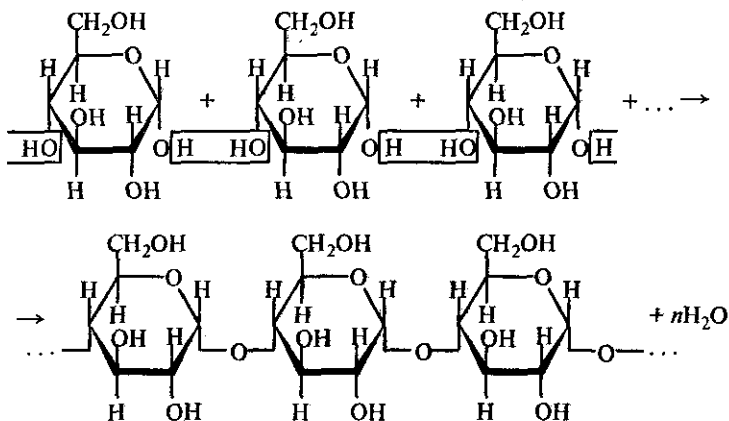
Из растений извлекают крахмал, разрушая клетки и отмывая его водой. В промышленном масштабе его получают главным образом из клубней картофеля (в виде картофельной муки), а также кукурузы.

При действии фермента или при нагревании с кислотами (ионы водорода служат катализатором) крахмал, как и все сложные углеводы, подвергается гидролизу. При этом сначала образуется растворимый крахмал, затем менее сложные вещества — декстрины. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза. Суммарное уравнение реакции можно выразить так:



Гидролиз крахмала — его важное химическое свойство.

Крахмал не дает реакции «серебряного зеркала», однако ее дают продукты его гидролиза. Макромолекулы крахмала состоят из многих молекул циклической α -глюкозы. Отсюда процесс образования крахмала можно представить так:



Как видно, соединение молекул глюкозы происходит с участием наиболее реакционноспособных гидроксильных групп, а исчезновение последних исключает возможность образования альдегидных групп, и они в молекуле крахмала отсутствуют. Так химические свойства крахмала объясняются его строением.

Раствор иода окрашивает крахмал в синий цвет. При нагревании это окрашивание исчезает, при охлаждении вновь появляется. Раствор иода используется для обнаружения крахмала, а раствор крахмала (клейстер) — для обнаружения иода.

Применение крахмала разнообразно. Он является основным углеводом пищи человека — хлеба, круп, картофеля. В значитель-

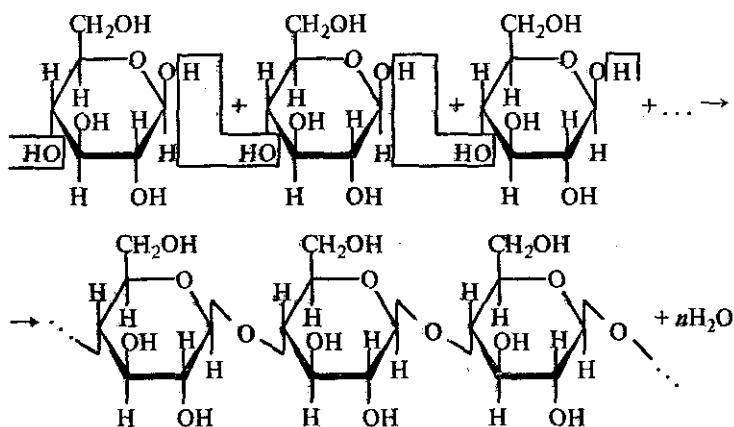
ных количествах перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в кондитерском производстве. Из крахмала, содержащегося в картофеле и зерне злаков, получают этиловый спирт. Крахмал используется как клеящее средство, применяется для отделки тканей, крахмаления белья. В медицине на основе крахмала готовятся мази, присыпки и т. д.

Целлюлоза. Целлюлоза, или клетчатка, — еще более распространенный углевод, чем крахмал. Из него состоят в основном стенки растительных клеток. В древесине содержится до 60% целлюлозы, в вате и фильтровальной бумаге — до 90%.

Чистая целлюлоза — белое твердое вещество, нерастворимое в воде и в обычных органических растворителях, но хорошо растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (*реактив Швейцера*). Из этого раствора кислоты осаждают целлюлозу в виде волокон (гидратцеллюлоза).

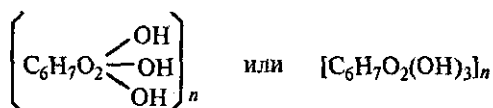
Состав целлюлозы, так же как и крахмала, выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Значение n в некоторых видах целлюлозы достигает 40 тыс., а молекулярная масса доходит до нескольких миллионов. Молекулы ее имеют линейное (неразветвленное) строение, вследствие чего целлюлоза легко образует волокна. Молекулы же крахмала имеют как линейную, так и разветвленную структуру. В этом основное отличие крахмала от целлюлозы.

Имеются различия и в строении этих веществ: макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул глюкозы, а макромолекулы целлюлозы — из остатков молекул β -глюкозы. Процесс образования макромолекулы целлюлозы можно изобразить схемой



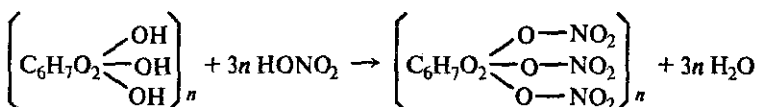
Небольшие различия в строении молекул обуславливают значительные различия в свойствах полимеров: крахмал — продукт питания, целлюлоза для этой цели непригодна.

Целлюлоза также не дает реакции «серебряного зеркала» (нет альдегидной группы), но с кислотами вступает в реакции этерификации. Это дает основание рассматривать каждое звено $C_6H_{10}O_5$ как остаток глюкозы, содержащий три гидроксильные группы. Последние в формуле целлюлозы часто выделяют:



За счет гидроксильных групп целлюлоза может образовывать простые и сложные эфиры.

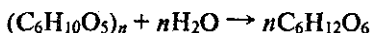
При взаимодействии целлюлозы с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства образуется сложный эфир — тринитрат целлюлозы:



Это взрывчатое вещество, применяемое для изготовления порохов.

При обычной температуре целлюлоза взаимодействует лишь с концентрированными кислотами.

Подобно крахмалу, целлюлоза при нагревании с разбавленными кислотами подвергается гидролизу с образованием глюкозы:



Гидролиз целлюлозы, иначе называемый осахариванием, — очень важное свойство целлюлозы, он позволяет получить из древесных опилок и стружек глюкозу, а сбраживанием последней — этиловый спирт. Этиловый спирт, полученный из древесины, называется *гидролизным*.

На гидролизных заводах из 1 т древесины получают до 200 л этилового спирта, что позволяет заменить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

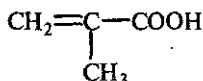
Сырая глюкоза, полученная из древесины, может служить кормом для скота.

Это только отдельные примеры применения целлюлозы. Целлюлоза в виде хлопка, льна и пеньки идет на изготовление тканей — хлопчатобумажных и льняных. Большие количества ее расходуются на производство бумаги. Дешевые сорта бумаги изготовляют из древесины хвойных пород, лучшие сорта — из льняного и хлопчатобумажного тряпья. Подвергая целлюлозу химической переработке, получают несколько видов искусственного шелка, пластмассы, киноленту, бездымный порох, лаки и многое другое.

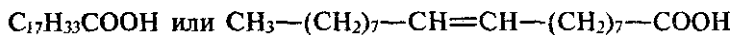
§ 17.19. Непредельные, двухосновные и гетерофункциональные кислоты

Непредельные карбоновые кислоты. В молекулах *непредельных карбоновых кислот* карбоксильная группа соединена с непредельным углеводородным радикалом. Простейшей непредельной кислотой является $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Ее название по международной номенклатуре — пропеновая кислота, тривиальное — *акриловая кислота*.

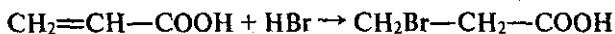
Важное практическое значение имеет также другая непредельная кислота — *метакриловая* (или метилпропеновая по международной номенклатуре):



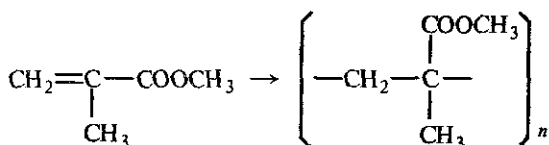
Из высших непредельных кислот следует отметить *олеиновую кислоту*, остаток которой входит в состав некоторых жиров (главным образом, растительных). Молекула олеиновой кислоты имеет неразветвленное строение:



Непредельные кислоты проявляют свойства, характерные для предельных карбоновых кислот (взаимодействуют со щелочами, образуют сложные эфиры и т. д.) и непредельных углеводородов (участвуют в реакциях присоединения и окисления). Особенностью реакций присоединения к непредельным кислотам является нарушение правила Марковникова, что связано с влиянием на двойную связь карбоксильной группы. Например, присоединение бромоводорода к акриловой кислоте будет протекать против правила Марковникова:

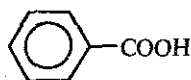


Непредельные кислоты легко полимеризуются. Акриловая и метакриловая кислоты и их производные являются исходным сырьем для получения многих важных полимерных материалов. При полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты образуется *полиметилметакрилат*:



Листовой полиметилметакрилат прозрачен, его называют *органическим стеклом*.

К непредельным относятся и ароматические карбоновые кислоты, простейшей из которых является бензойная кислота:



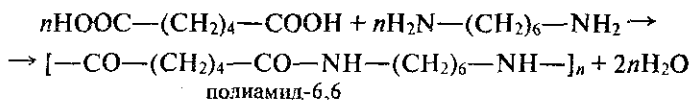
Двухосновные карбоновые кислоты. Молекулы *двухосновных карбоновых кислот* содержат две карбоксильные группы. Простейшая двухосновная кислота — *щавелевая* — представляет собой соединение двух карбоксильных групп: $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (название по международной номенклатуре этандиовая кислота).

Щавелевая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Натриевую соль щавелевой кислоты получают, нагревая формиат натрия:



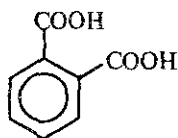
Как двухосновная, щавелевая кислота образует два вида солей: кислые и средние. Соли щавелевой кислоты называются *оксалатами*. Со многими катионами металлов оксалат-ионы образуют прочные комплексные соединения.

Одним из гомологов щавелевой кислоты является *адипиновая кислота* $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Адипиновая кислота вступает в реакцию поликонденсации с гексаметилендиамином $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$:

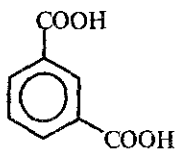


Из полиамида-6,6 изготавливают синтетическое волокно — *амид*, или *нейлон*.

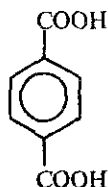
К двухосновным относятся ароматические кислоты, которые имеют состав $C_6H_4(COOH)_2$. Этой формуле соответствуют три изомера:



фталевая кислота



изофталевая кислота



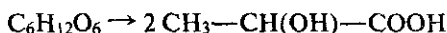
терефталевая кислота

Из терефталевой кислоты получают различные полимеры, в частности *полиэтилентерефталат* — сополимер терефталевой кислоты с этиленом. Из полиэтилентерефталата получают синтетическое волокно — *лавсан*.

Гетерофункциональные карбоновые кислоты. Молекулы *гетерофункциональных карбоновых кислот* помимо карбоксильных групп (одной или нескольких) содержат другие функциональные группы, например гидроксо-группы (оксикарбоновые кислоты) или карбонильные группы (оксокарбоновые кислоты).

Простейшей оксикарбоновой кислотой является *гликолевая* (гидроксиэтановая) кислота $CH_2(OH)COOH$. Она представляет собой бесцветное вещество с запахом жженого сахара. Входит в состав некоторых растений.

Молочная (2-гидроксипропановая) кислота — одноосновная оксикарбоновая кислота: $CH_3-CH(OH)COOH$. Это белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Образуется в процессе молочнокислого брожения углеводов, например глюкозы:



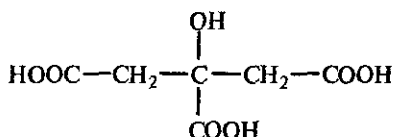
Такой процесс протекает при скисании молока, квашении капусты, созревании сыра и т. д. Молочная кислота содержится в мышечных тканях животных. Соли молочной кислоты — *лактаты*.

Яблочная кислота является двухосновной оксикарбоновой кислотой: $HOOC-CH_2-CH(OH)COOH$. Она входит в состав яблок, рябины и других фруктов и ягод. Соли яблочной кислоты (средние и кислые) называются *малатами*.

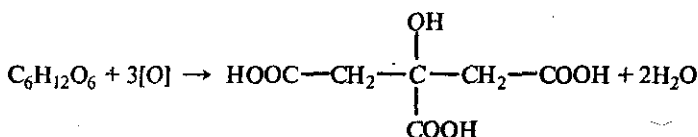
Винная кислота $HOOC-CH(OH)-CH(OH)COOH$ содержится в винограде и других плодах. Соли винной кислоты (*сред-*

ние и кислые) — *тартраты*. Многие соли винной кислоты имеют важное прикладное значение. Например, тартрат натрия-калия $\text{NaOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ называется *сегнетовой солью*, которая входит в состав реактива Феллинга, применяемого для определения альдегидов и углеводов.

Молекула *лимонной кислоты* содержит три карбоксильных группы и одну гидроксо-группу:

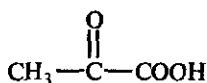


Лимонная кислота представляет собой растворимое в воде белое кристаллическое вещество. Она содержится в citrusовых и некоторых других растениях. Она может быть получена в реакции лимоннокислого брожения глюкозы (при воздействии специальных микроорганизмов):



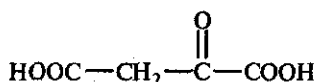
Лимонная кислота является трехосновной кислотой. Она может образовывать средние соли (за счет трех карбоксильных групп) и два вида кислых солей (за счет двух и одной карбоксильных групп). Соли лимонной кислоты называются *цитратами*. Со многими катионами металлов лимонная кислота образует прочные комплексные соединения.

Пировиноградная кислота представляет собой одноосновную оксокислоту (простейшая кетоникснота), ее молекула содержит карбонильную и карбоксильную группы:



Соли пировиноградной кислоты называются *пируватами*.

Щавелевоуксусная кислота — двухосновная кетоникснота:



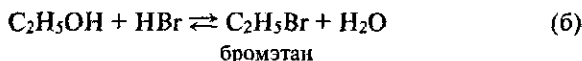
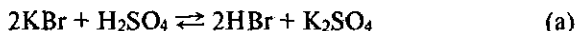
Соли щавелевоуксусной кислоты — *оксалоацетаты*.

Многие гетерофункциональные кислоты и их соли играют важную роль в биохимических процессах, протекающих в растениях и животных. Так, многие из них участвуют в так называемом «цикле лимонной кислоты», в ходе которого происходит превращение углеводов в оксид углерода (IV) и воду. Этот цикл является поставщиком энергии и ряда важных веществ для организма.

§ 17.20. Решение типовых задач

Задача 1. Этанол объемом 30 мл (плотность 0,79 г/мл) нагрели с избытком бромида натрия и серной кислоты. Из реакционной смеси выделили бромэтан массой 42,3 г. Определите массовую долю выхода бромэтана.

Решение. При нагревании смеси этанола с бромидом калия и серной кислотой происходят реакции:



Вычисляем массу и количество вещества этанола, взятого для реакции:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH});$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 30 \cdot 0,79 \text{ г} \approx 23,7 \text{ г};$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}; \quad n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{23,7}{46} \text{ моль} = 0,515 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции (б) следует:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}); \quad n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0,515 \text{ моль}.$$

Рассчитываем массу бромэтана, который мог бы образоваться при 100%-ном выходе:

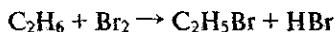
$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}); \quad m(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0,515 \cdot 109 \text{ г} \approx 56,1 \text{ г}$$

Вычисляем массовую долю выхода бромэтана:

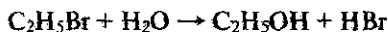
$$\eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = \frac{m_{\text{п}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) \cdot 100}{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})}; \quad \eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = \frac{42,3 \cdot 100}{56,1} \% \approx 75,4\%$$

Задача 2. Как, исходя из этана, получить этилацетат? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Бромированием этана вначале получаем бромэтан:



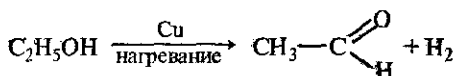
Проводя гидролиз бромэтана в присутствии щелочи, получаем этанол:



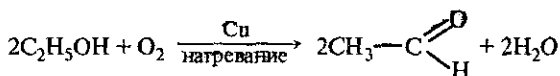
(щелочь необходима для смещения равновесия в сторону спирта).

Из спирта можно получить альдегид двумя путями:

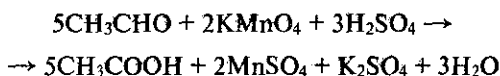
а) дегидрированием спирта



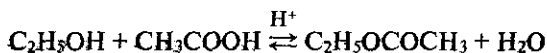
б) окислением спирта



Окисляя альдегид (любым окислителем), можно получить уксусную кислоту:

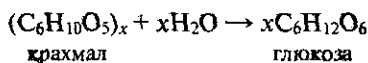


Сложный эфир — этилацетат — получаем из этанола и уксусной кислоты по реакции этерификации в присутствии катализатора — концентрированной серной кислоты:



Задача 3. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Рассчитайте массу глюкозы, которая может быть получена из картофеля массой 405 кг. Выход продукта равен 70%.

Решение. Составляем уравнение реакции гидролиза крахмала, в результате которой образуется глюкоза:



Рассчитываем массу крахмала в картофеле:

$$m(\text{крахмала}) = \frac{w(\text{крахмала}) \cdot m(\text{картофеля})}{100};$$

$$m(\text{крахмала}) = \frac{20 \cdot 405}{100} \text{ кг} = 81 \text{ кг}.$$

Определяем количество вещества крахмала:

$$n(\text{крахмала}) = \frac{m(\text{крахмала})}{M(\text{крахмала})};$$

$$n(\text{крахмала}) = \frac{81}{162x} \text{ кмоль} = \frac{1}{2x} \text{ кмоль}.$$

Из уравнения реакции гидролиза крахмала следует

$$\frac{n(\text{крахмала})}{n(\text{глюкозы})} = \frac{1}{x};$$

откуда получаем

$$n(\text{глюкозы}) = x \cdot n(\text{крахмала});$$

$$n(\text{глюкозы}) = x \cdot \frac{1}{2x} \text{ кмоль} = 0,5 \text{ кмоль}.$$

Вычисляем массу глюкозы, которую можно получить при количественном выходе:

$$m(\text{глюкозы}) = n(\text{глюкозы}) \cdot M(\text{глюкозы});$$

$$m(\text{глюкозы}) = 0,5 \cdot 180 \text{ кг} = 90 \text{ кг}.$$

Учитывая массовую долю выхода продукта, рассчитываем массу реально полученной глюкозы:

$$m_p(\text{глюкозы}) = \frac{m(\text{глюкозы}) \cdot \eta(\text{глюкозы})}{100};$$

$$m_p(\text{глюкозы}) = \frac{90 \cdot 70}{100} \text{ кг} = 63 \text{ кг}.$$

Задача 4. Одноосновная карбоновая кислота имеет следующий состав: углерод (массовая доля 40,0%), кислород (53,3%), водород (6,7%). Определите формулу этой кислоты. Рассчитайте объем раствора гидроксида натрия (массовая доля NaOH 15%, плотность 1,16 г/мл), который потребуется для нейтрализации образца этой кислоты массой 12 г.

Решение. Формулу одноосновной карбоновой кислоты можно представить в виде C_xH_yCOOH или $C_{x+1}H_{y+1}O_2$. Выбираем для

расчетов образец кислоты массой 100 г. Вычисляем массы и количества веществ С, Н и О в этом образце:

$$m(\text{C}) = \frac{m(\text{кислоты}) \cdot w(\text{C})}{100}; \quad m(\text{C}) = \frac{100 \cdot 40,0}{100} \text{ г} = 40 \text{ г};$$

$$n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})}; \quad n(\text{C}) = \frac{40}{12} \text{ моль} \approx 3,33 \text{ моль}.$$

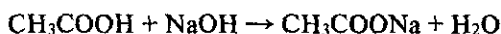
Аналогично получаем, что $n(\text{H}) = 6,7$ моль, $n(\text{O}) = 3,33$ моль. Коэффициенты в формуле кислоты будут равны:

$$(x + 1) : (y + 1) : 2 = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O});$$

$$(x + 1) : (y + 1) : 2 = 3,33 : 6,7 : 3,33 \approx 2 : 4 : 2.$$

Отсюда следует, что $x + 1 = 2$, $x = 1$; $y + 1 = 4$, $y = 3$, т. е. формула кислоты CH_3COOH . Это уксусная кислота.

Записываем уравнение реакции нейтрализации этой кислоты гидроксидом натрия:



Из условия задачи следует, что для нейтрализации взят образец кислоты массой 12 г, т. е. $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 12$ г.

Определяем количество вещества кислоты:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{12}{60} \text{ моль} = 0,2 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH}); \quad n(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль}.$$

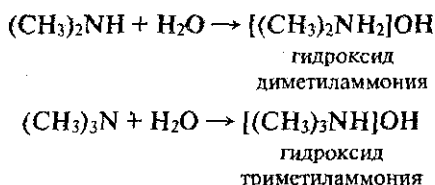
Вычисляем массу гидроксида натрия, которая реагирует с кислотой:

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}); \quad m(\text{NaOH}) = 0,2 \cdot 40 \text{ г} = 8 \text{ г}.$$

Рассчитываем массу и объем раствора NaOH, который требуется для нейтрализации кислоты:

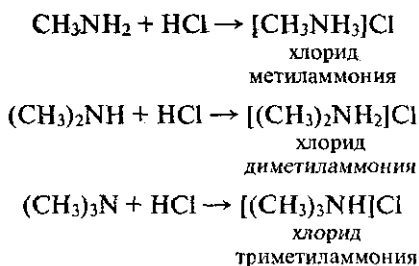
$$m = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{w(\text{NaOH})}; \quad m = \frac{8 \cdot 100}{15} \text{ г} \approx 53,3 \text{ г};$$

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{53,3}{1,16} \text{ мл} \approx 46 \text{ мл}.$$

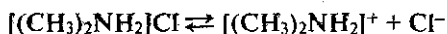


Поскольку амины обладают основными свойствами (присоединяют протон), их часто называют *органическими основаниями*.

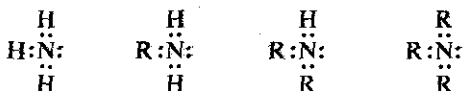
Как и аммиак, амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



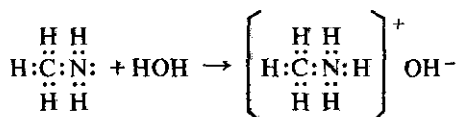
Соли аминов, как и соли аммония, — кристаллические вещества, растворимые в воде. Водные растворы их проводят электрический ток, так как они хорошо диссоциируют на ионы:



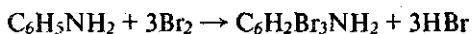
Сходство свойств аминов и аммиака объясняется их электронным строением. Как известно, молекулы аммиака и аминов содержат азот со свободной неподеленной парой электронов:



При растворении в воде между азотом и протоном воды возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, например:



Существенное влияние на бензольное кольцо оказывает аминогруппа. Это сказывается на увеличении подвижности водородных атомов по сравнению с бензолом. Так, анилин легко взаимодействует с бромной водой при обычных условиях — без катализатора и нагревания:



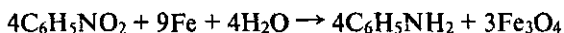
По этой же причине анилин легко окисляется. На воздухе анилин быстро бурит вследствие окисления. Легко взаимодействует с другими окислителями, образуя вещества разнообразной окраски. Так, при взаимодействии анилина с хлорной известью появляется характерное фиолетовое окрашивание. Это одна из наиболее чувствительных качественных реакций на анилин. При взаимодействии анилина с хромовой смесью (смесь концентрированной серной кислоты и дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) образуется черный осадок, называемый *черным анилином*. Последний применяется как прочный краситель (для окраски тканей и меха в черный цвет). Обычно ткань сначала пропитывают раствором окислителя. Образующийся черный анилин откладывается в порах волокна. Он нерастворим в воде и весьма устойчив к мылу и свету

Получение. Анилин и другие первичные амины ароматического ряда получены с помощью реакции, открытой еще в 1842 г. знаменитым русским химиком Н. Н. Зининым. *Реакция Зинина* — это метод получения ароматических аминов (в том числе и анилина) восстановлением нитросоединений. Следует подчеркнуть, что восстановление нитросоединений является общим, но не единственным способом получения аминов.

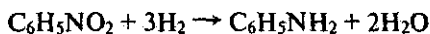
В качестве восстановителя Н. Н. Зинин применял сульфид аммония:



Однако впоследствии в качестве восстановителя стали применять водород. В настоящее время основным промышленным способом получения анилина является восстановление нитробензола чугунными стружками в присутствии небольшого количества соляной кислоты (ее можно заменить хлоридом аммония). Этот процесс можно представить уравнением



В последние годы и этот способ постепенно вытесняется более перспективным контактным способом — пропусканием смеси паров нитробензола и водорода над катализатором при 300°C :



Реакцией Н. Н. Зинина анилин получают в больших количествах. Таким же образом получают и другие ароматические амины, например толуидины из нитротолуолов. Анилин и толуидины являются исходными веществами для получения анилиновых красителей, лекарственных веществ и многих ценных соединений.

Открытое Зининым превращение ароматических нитросоединений в амины дало начало новой эпохе в химической промышленности и явилось толчком для бурного развития промышленности органического синтеза, особенно анилиноокрасочной и фармацевтической промышленности. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии», — так закончил свою речь, посвященную памяти Н. Н. Зинина, в 1880 г. президент немецкого химического общества, основатель немецкой анилиноокрасочной промышленности А. В. Гофман.

§ 18.4. Аминокислоты

Аминокислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа $—NH_2$ и карбоксильная группа $—COOH$.

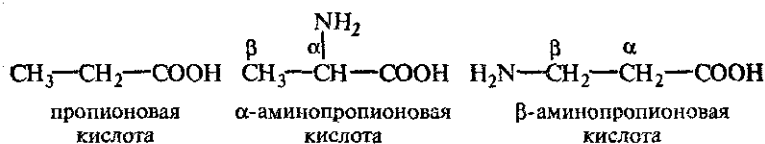
Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале аминогруппами. Например:



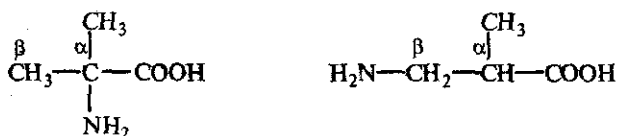
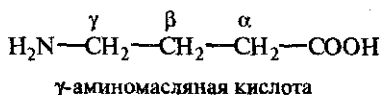
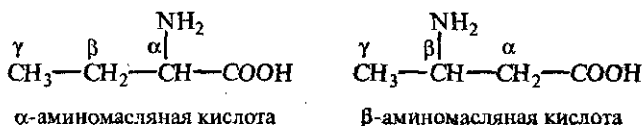
Названия аминокислот производятся от названий соответствующих кислот с добавлением приставки *амино-*. Однако аминокислоты, входящие в состав белков, имеют также исторически сложившиеся практические названия, например аминоксусная кислота иначе называется гликоколом или глицином, аминопропионовая — аланином и т. д.

Изомерия аминокислот зависит от расположения аминогруппы и строения углеводородного радикала. По расположению аминогруппы (по отношению к карбоксилу) различают: α -аминокислоты (аминогруппа находится у первого атома углерода, считая от карбоксильной группы), β -аминокислоты (аминогруппа находится у второго атома углерода), γ -аминокислоты

(аминогруппа находится у третьего атома углерода) и т. д. Н пример:



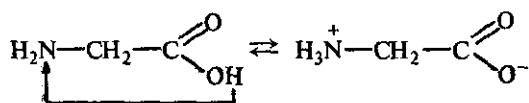
Изомерия, обусловленная разветвлением углеводородного радикала, рассматривалась ранее. В качестве примера напишем формулы изомерных соединений состава $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{COOH}$:



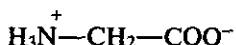
Наиболее важное значение имеют α -аминокарбоновые кислоты. Они широко распространены в природе — из них построены белки. Из белков путем гидролиза выделено 22 α -аминокислоты.

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при высоких температурах (выше 250°C). Хорошо растворимы в воде и нерастворимы в эфире.

По химическим свойствам аминокислоты — своеобразные органические амфотерные соединения. Амфотерные свойства объясняются взаимным влиянием аминогруппы и карбоксильной группы в молекулах аминокислот:

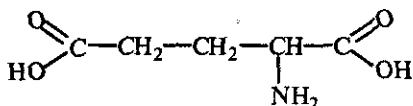


Это можно объяснить так. Карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который затем присоединяется к аминогруппе той же молекулы по месту неподеленной электронной пары азота. В результате действие функциональных групп нейтрализуется, образуется так называемая *внутренняя соль*, в растворе нет избытка ионов водорода или гидроксидов, а поэтому он не действует на индикатор. В водных растворах α -аминокислоты существуют в виде внутренней соли или биполярного иона:

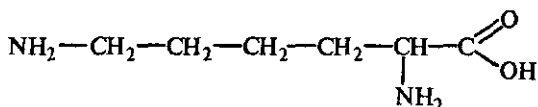


А поскольку раствор содержит ионы, он проводит электрический ток.

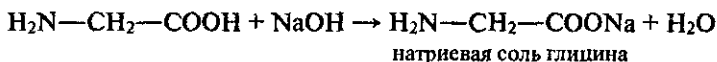
Однако растворы тех аминокислот, в молекулах которых содержится неодинаковое число аминогрупп и карбоксильных групп, действуют на индикатор. Так, например, водный раствор глутаминовой кислоты



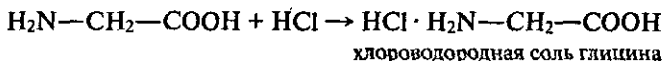
имеет слабокислую реакцию (преобладает количество карбоксильных групп), а водный раствор лизина



слабощелочную (преобладают аминогруппы). Амфотерный характер аминокислот подтверждается взаимодействием их со щелочами и кислотами с образованием солей. Например:

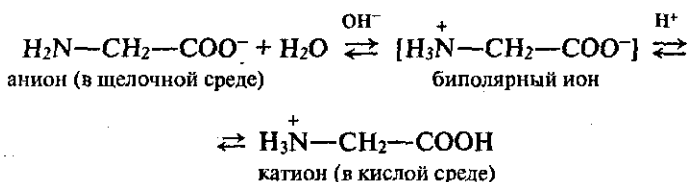


и



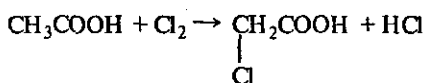
Таким образом, при повышении концентрации ионов OH^- аминокислоты реагируют в форме аниона (как кислота), а при

повышении концентрации ионов H^+ — в форме катиона (как основание), т. е.

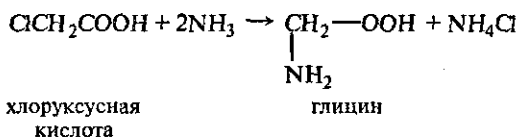


Аминокислоты взаимодействуют с металлами, оксидами металлов, образуя соли, а также со спиртами, образуя сложные эфиры.

Аминокислоты получают при гидролизе белков как конечные продукты гидролиза. Однако они могут быть получены и синтетически, например при взаимодействии аммиака с галогензамещенными кислотами. Последние получают хлорированием:

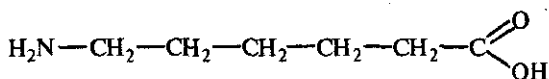


и далее



Аминокислоты необходимы для построения белков живого организма. Человек и животные получают их в составе белковой пищи. Многие аминокислоты применяются в медицине как лечебные средства, а некоторые используются в сельском хозяйстве для подкормки животных. Неразветвленные аминокислоты, как бифункциональные (содержащие две функциональные группы) мономеры, используются для производства синтетических волокон, в том числе капрона и энанта.

Рассмотрим получение полимера, из которого производят капроновое волокно. Первым этапом является поликонденсация ϵ -аминокапроновой кислоты:

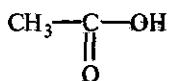


В производстве капронового волокна применяют не непосредственно ϵ -аминокапроновую кислоту, а ее производное капролак-

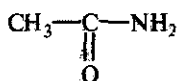
§ 18.5. Амиды кислот

Амидами карбоновых кислот называются производные этих кислот, в которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу.

Например:

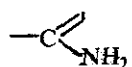


уксусная кислота

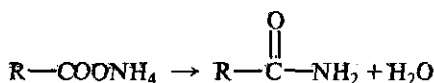


амид уксусной кислоты

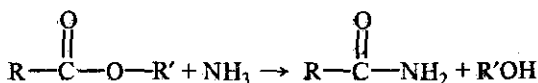
Общая формула амидов RCONH_2 . Функциональная группа



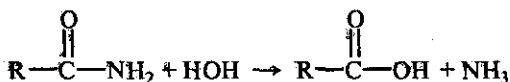
называется *амидогруппой*. Названия амидов производят от названий кислот, из которых они образовались, с добавлением слова амид. Амиды получают нагреванием аммонийных солей карбоновых кислот:



или действием аммиака на сложные эфиры:

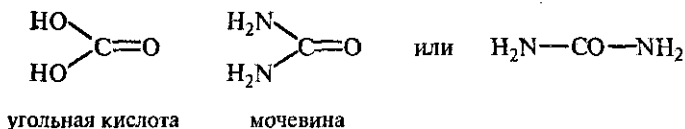


Амид муравьиной кислоты — жидкость, амиды всех других кислот — белые кристаллические вещества. Низшие амиды хорошо растворимы в воде. Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус. Важнейшее свойство амидов — способность их к гидролизу в присутствии кислот и щелочей. При этом образуются кислота и аммиак:

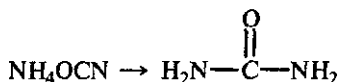


К амидам кислот относится *мочевина*. Это конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Образуется при распаде белков и выделяется вместе с мочой. Мо-

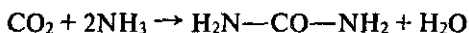
чевину можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:



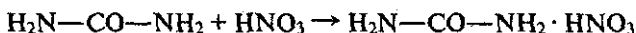
Мочевина, или карбамид, — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Впервые была получена немецким ученым Велером в 1828 г. из цианата аммония:



Это первое органическое соединение, полученное синтетическим путем. В промышленности мочеви́ну получают из оксида углерода (IV) и аммиака при нагревании (150 °C) и высоком давлении:



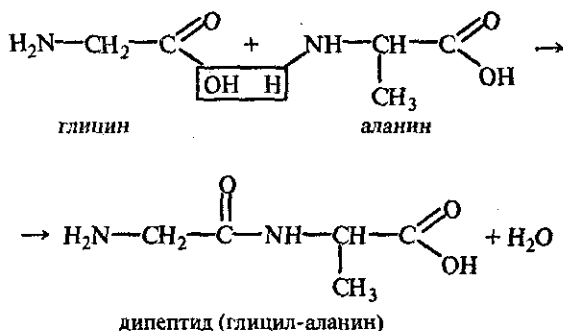
С сильными минеральными кислотами мочеви́на образует соли:



Мочевина — ценное высококонцентрированное азотное удобрение (46,6% азота), широко используется на всех почвах и под все культуры. Как источник азота, ее добавляют в корм скоту. Применяется также как исходное вещество для получения мочевиноформальдегидных смол и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.).

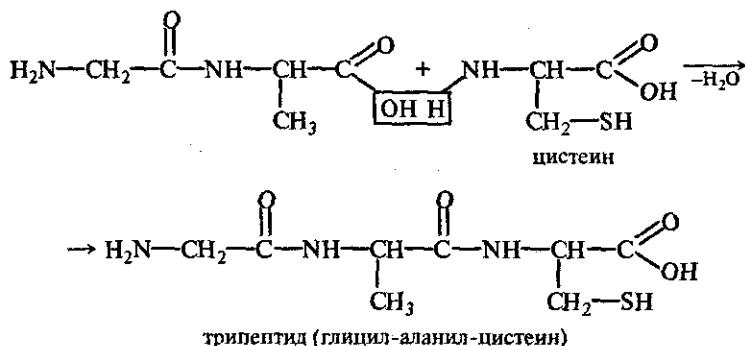
§ 18.6. Белки

Белки — это сложные высокомолекулярные природные соединения, построенные из α -аминокислот. По современным представлениям, в белках α -аминокислоты соединены между собой *пептидными* (амидными) связями ($-\text{NH}-\text{CO}-$) в пептидные цепи. Образование пептидных связей происходит в результате взаимодействия карбоксила одной аминокислоты с аминогруппой другой. При этом из двух α -аминокислот образуются пептиды с выделением одной молекулы воды:

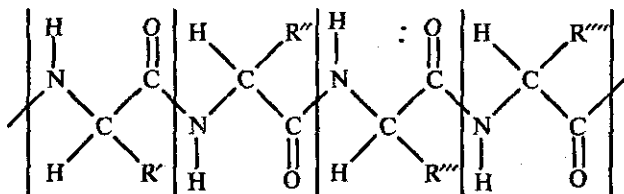


Из трех аминокислот образуются трипептиды, из большого числа аминокислот — полипептиды.

У образовавшегося дипептида на концах молекулы остаются те же функциональные группы, что и в каждой аминокислоте, — карбоксил и аминогруппа. Поэтому дипептид может одним из своих концов реагировать с третьей аминокислотой, образуя трипептид:



Подобным образом трипептид превращается в тетрапептид, затем в пентапептид и т. д. Теоретически длина полипептидной цепи может быть сколь угодно большой. Структуру такой цепи в общем виде можно выразить схемой

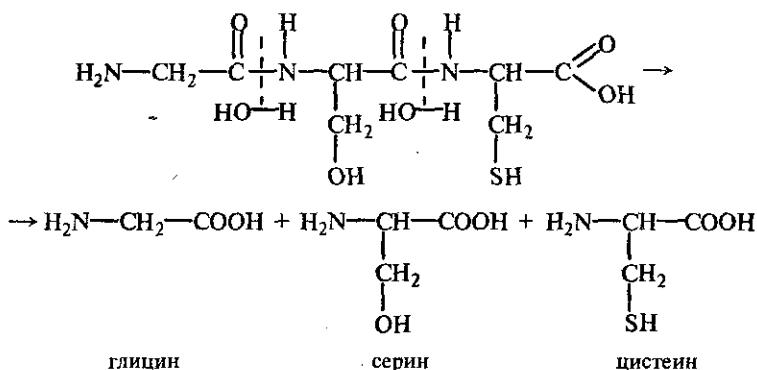


где R', R'', R''', R'''' — боковые радикалы аминокислот, вертикальными линиями ограничены отдельные аминокислотные остатки.

Русский ученый-биохимик А. Я. Данилевский на основании своих опытов в 1888 г. впервые высказал гипотезу о пептидной связи между остатками аминокислот в белковой молекуле. Позже в начале XX в. немецкий ученый Э. Фишер экспериментально подтвердил существование пептидной связи. Ему удалось синтезировать полипептид, состоящий из 19 остатков аминокислот.

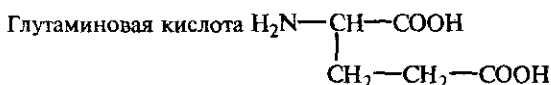
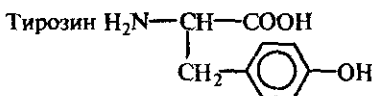
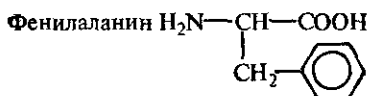
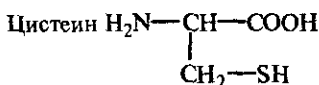
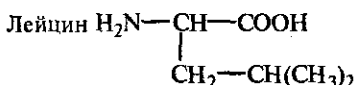
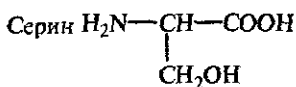
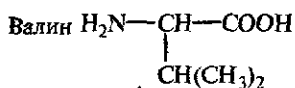
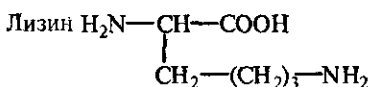
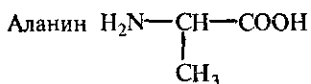
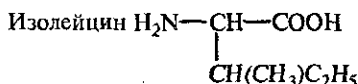
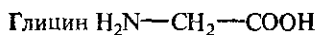
Число аминокислотных остатков, входящих в молекулы отдельных белков, весьма различно: в инсулине их 51, в миоглобине — около 140. Поэтому и молекулярная масса белков колеблется в очень широких пределах — от 10 000 до нескольких миллионов. На основе определения молекулярной массы и элементного анализа установлена эмпирическая формула белковой молекулы — гемоглобина крови ($C_{738}H_{1166}O_{208}S_2Fe$)₄.

Сведения о составе и строении белков получены при изучении продуктов их гидролиза. Гидролиз происходит при нагревании белков с растворами кислот или щелочей или при действии ферментов. Конечными продуктами гидролиза являются α-аминокислоты. Так, например, полный гидролиз одного трипептида приводит к образованию трех аминокислот:

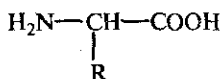


В настоящее время установлено, что большинство белков состоит из 22 качественно различных α-аминокислот. Отсюда следует, что в белковых макромолекулах отдельные остатки аминокислот должны многократно повторяться в самых различных сочетаниях. Этим объясняется существование огромного числа различных белков.

Приводим строение и названия некоторых важнейших α -аминокислот, выделенных из белков.



Состав аминокислот, образующих белки, выражается общей формулой



в которой радикал может содержать различные функциональные группы ($-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и кольца.

Гидролиз белков, по существу, сводится к гидролизу полипептидных связей. К этому же сводится и переваривание белков. При пищеварении белковые молекулы гидролизуются до аминокислот, которые, будучи хорошо растворимы в водной среде, проникают в кровь и поступают во все ткани и клетки организма. Здесь наибольшая часть аминокислот расходуется на синтез бел-

ков различных органов и тканей, часть — на синтез гормонов, ферментов и других биологически важных веществ, а остальные служат как энергетический материал.

Развитие новых экспериментальных методов исследования в органической химии обусловило успехи в изучении структуры белка. В настоящее время различают первичную, вторичную и третичную структуры белковой молекулы.

Первичная структура белка — его химическая структура, т. е. последовательность чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи данного белка.

Вторичная структура белка — форма полипептидной цепи в пространстве. С помощью рентгеноструктурного анализа и других физических методов исследования установлено, что полипептидные цепи природных белков находятся в скрученном состоянии — в виде спирали. Спиральная структура удерживается водородными связями, возникающими между группами CO и NH аминокислотных остатков соседних витков спирали (на рис. 18.1, а обозначены пунктиром). Подобная вторичная структура получила название α -спирали (рис. 18.1, а). Водородные связи в ней направлены параллельно длинной оси спирали (α -спирали чередуются с аморфными частями). Ныне такое представление является общепризнанным. Вытянутые полипептидные цепи имеет лишь небольшое число белков, например белок натурального шелка — фиброин, вязкая сиропообразная жидкость, затвердевающая на воздухе в прочную нерастворимую нить.

Третичная структура белка — реальная трехмерная конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная спираль полипептидной цепи. В простейших случаях третичную структуру можно представить как спираль, которая в свою очередь свернута спиралью. У такой структуры в пространстве имеются выступы и впадины с обращенными наружу функциональными группами. Третичной структурой объясняется специфичность белковой молекулы, ее биологическая активность. Определяющими факторами образования и удержания третичной структуры белков являются связи между боковыми радикалами аминокислотных ос-

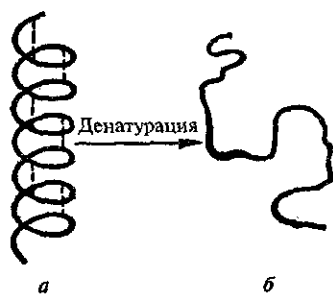


Рис. 18.1. Дезориентация конфигурации белковой молекулы при денатурации:

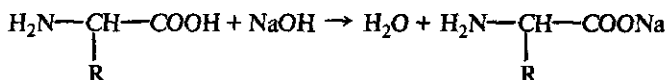
а — α -спираль; б — разупорядоченная белковая цепь

татков (дисульфидные мостики атомов серы —S—S—, солевые мостики из аминогруппы и карбоксила, водородные мостики и т. д.).

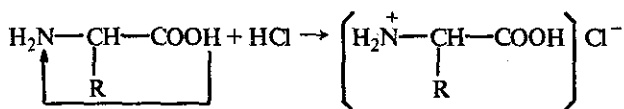
Строением белков объясняются их весьма разнообразные свойства. Они имеют разную растворимость: некоторые растворяются в воде, другие — в разбавленных растворах нейтральных солей, а некоторые совсем не обладают свойством растворимости (например, белки покровных тканей). При растворении белков в воде образуется своеобразная молекулярно-дисперсная система (раствор высокомолекулярного вещества). Некоторые белки могут быть выделены в виде кристаллов (белок куриного яйца, гемоглобин крови).

По химическому составу белки делятся на две группы: а) простые белки — *протеины*, которые при гидролизе распадаются только на аминокислоты; б) сложные белки или *протеиды*, образующие при гидролизе аминокислоты и вещества небелковой природы (углеводы, нуклеиновые кислоты и др.); это соединения белковых веществ с небелковыми.

Поскольку в белках содержатся карбоксил и аминогруппа, то, подобно аминокислотам, они проявляют амфотерные свойства. Так, при действии щелочей белок реагирует в форме аниона — соединяется с катионом щелочи, образуя соль *альбуминат*:



При действии же кислот он становится катионом, образуя *синтонин*:



Если в молекуле белка преобладают карбоксильные группы, то он проявляет свойства кислот, если же преобладают аминогруппы, — свойства оснований.

Некоторые факторы разрушают вторичную и третичную структуры белков — происходит так называемая *денатурация белка*. Сущность денатурации белка сводится к разрушению связей, обуславливающих вторичную и третичную структуры молекулы (водородных, солевых и других мостиков). А это приводит к дезориентации конфигурации белковой молекулы (рис. 18.1, б). Реаген-

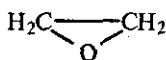
ты и условия, вызывающие денатурацию белков, весьма различны: действие сильных кислот и щелочей, этилового спирта, солей тяжелых металлов, радиация, нагревание, сильное встряхивание и др.

§ 18.7. Гетероциклические соединения

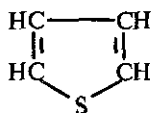
Гетероциклические соединения — органические вещества, молекулы которых имеют циклическое строение, причем в состав цикла кроме атомов углерода входят гетероатомы.

К *гетероатомам* относят атомы азота, кислорода, серы, кремния, фосфора, селена и некоторых других элементов. Гетероциклические соединения обычно подразделяют на предельные, непредельные и ароматические. По некоторым свойствам они сходны с соответствующими алифатическими или карбоциклическими соединениями.

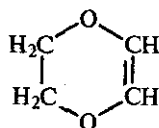
В зависимости от числа атомов в цикле гетероциклические соединения подразделяют на трех-, четырех-, пяти-, шестичленные и т. д. Наконец, гетероциклы могут иметь различное число гетероатомов в цикле: один, два, три и т. д. Приведем примеры гетероциклических соединений:



оксиран или оксид этилена
(трехчленный предельный гетероцикл с одним гетероатомом)



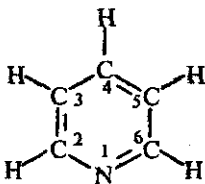
тиофен
(пятичленный гетероцикл с одним гетероатомом, проявляющий ароматические свойства)



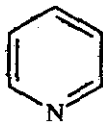
1,4-диоксен
(шестичленный непредельный гетероцикл с двумя гетероатомами)

Рассмотрим строение и свойства некоторых наиболее важных гетероциклических соединений.

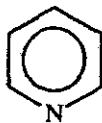
Пиридин. Пиридин C_5H_5N является шестичленным гетероциклом с одним гетероатомом азота, структурную формулу которого изображают аналогично формуле бензола:



или

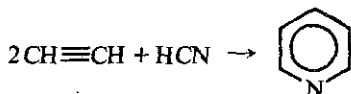
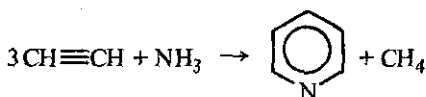


или

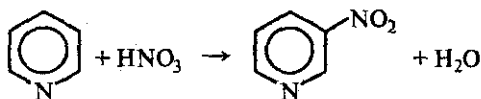


Строение связи в молекуле пиридина такое же, как и в молекуле бензола (см. § 16.11): образуется устойчивая π -электронная система, в формировании которой участвуют p -электроны пяти атомов углерода и одного атома азота. Такое строение молекулы приводит к тому, что пиридин проявляет свойства, характерные для ароматических соединений.

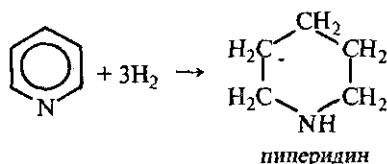
Пиридин представляет собой жидкость с неприятным резким запахом. Хорошо растворяется в воде. Его выделяют из каменноугольной смолы или синтезируют по реакции между ацетиленом и аммиаком или ацетиленом и циановодородом в присутствии специальных катализаторов:



Свойства, характерные для ароматических соединений, в частности бензола, пиридин проявляет, участвуя в реакциях замещения. Азот в молекуле, конечно, оказывает влияние на протекание реакций. Например, реакция нитрования пиридина протекает труднее, чем с бензолом, замещение идет в положение 3 (метоположение) по отношению к атому азота в кольце:

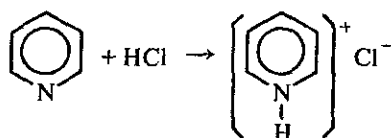


Реакция гидрирования пиридина в присутствии катализаторов приводит к пиперидину:



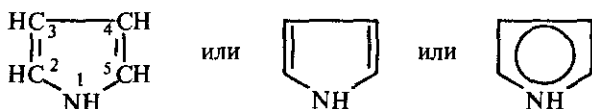
Азот, входящий в состав молекулы пиридина, придает веществу некоторые свойства, которые объединяют пиридин с амина-

ми. Например, пиридин проявляет основные свойства, образуя соли с кислотами:

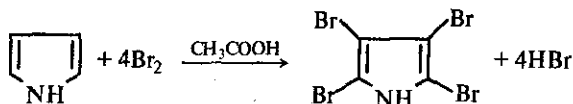


Многие производные пиридина играют важную роль в природе и жизни человека: они являются витаминами, биологически активными веществами, лекарственными препаратами, красителями и т. п.

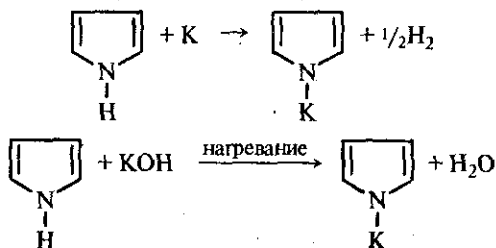
Пиррол. Пиррол $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ представляет собой азотсодержащий пятичленный гетероцикл с одним гетероатомом:



Пиррол, как и многие другие пятичленные гетероциклы, проявляет свойства ароматических соединений. Например, он может вступать в реакции замещения, в ходе которых замещаются атомы водорода при атомах углерода:

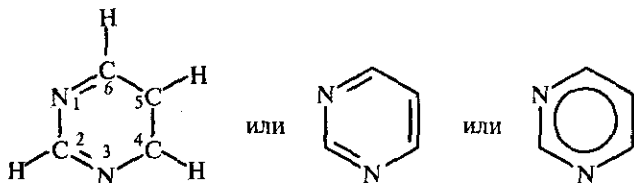


Электроны атома азота в пирроле значительно оттягиваются в сторону кольца. Поэтому в отличие от пиридина пиррол практически не проявляет свойств оснований, для него характерны слабые кислотные свойства. Например, при взаимодействии пиррола с металлическим калием или гидроксидом калия (при нагревании) образуется пирролат калия (пиррол-калий):

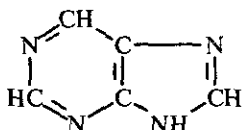


Многие производные пиррола входят в состав природных соединений, в частности хлорофилла (зеленого вещества растений) и гемоглобина (компонента крови).

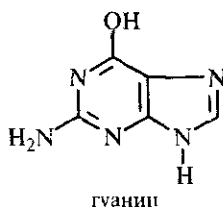
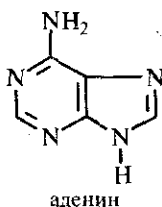
Пиримидин, пурин и их производные. Пиримидин – шестичленный азотсодержащий гетероцикл с двумя гетероатомами азота, проявляет ароматические свойства:



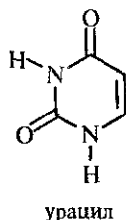
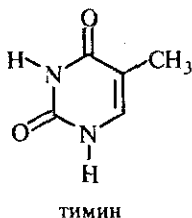
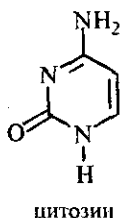
Еще более сложную гетероциклическую структуру представляет собой пурин:



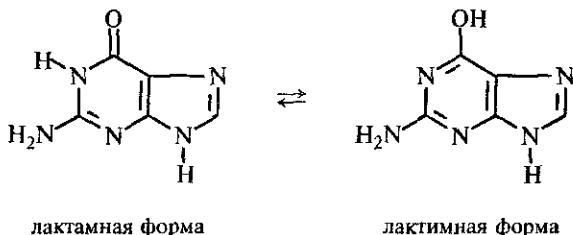
Производные пиримидина и пурина — так называемые пиримидиновые и пуриновые основания являются биологически важными веществами, поскольку участвуют в синтезе белков в организмах (см. § 18.8). Эту функцию выполняют следующие пуриновые основания:



и пиримидиновые основания:



Приведенные формулы пуриновых и пиримидиновых оснований не совсем точно отражают химическую природу этих веществ. Для них характерно явление *таутомерии*, т. е. одновременного существования в двух или нескольких различных формах, которые находятся в состоянии равновесия. Например, для гуанина:

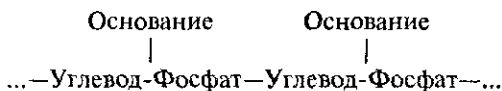


Данный вид таутомерии носит название *лактим-лактамной таутомерии*.

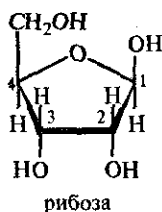
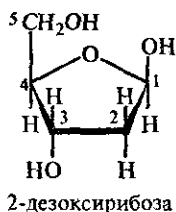
§ 18.8. Нуклеиновые кислоты

Полимерные нуклеиновые кислоты, или полинуклеотиды, относятся к природным соединениям, которые играют важную роль в биологических процессах, протекающих в растительных и животных организмах. Эти кислоты входят в состав ядра живых клеток, хромосом и цитоплазмы. Название кислот происходит от латинского слова *nucleus* — ядро.

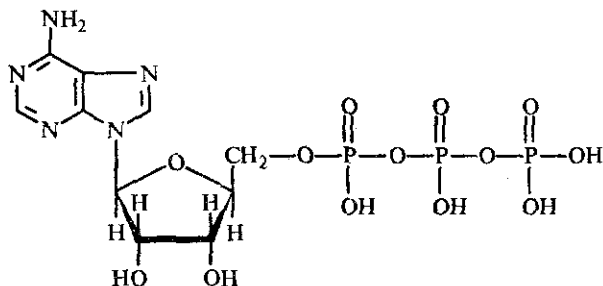
Полинуклеотиды представляют собой полимеры, молекулы которых формируются из азотсодержащих гетероциклических соединений (пиримидиновые и пуриновые основания), моносахаридов (пентоз) и фосфорной кислоты. Каждое из перечисленных соединений дает в состав молекулы нуклеиновой кислоты часть (остаток) своей молекулы. Строение молекул нуклеиновых кислот можно выразить схемой:



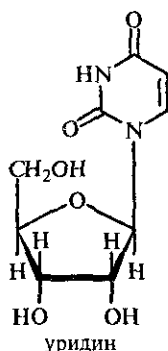
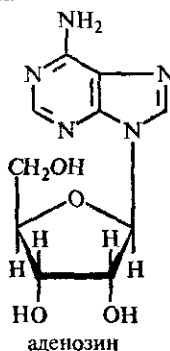
Основаниями, молекулы которых участвуют в образовании нуклеиновых кислот, являются пуриновые и пиримидиновые основания (см. § 18.7): аденин, гуанин, цитозин, тимин и урацил. Углеводами, участвующими в построении молекул нуклеиновых кислот, являются две пентозы:



Более простыми образованиями, чем полинуклеотиды, являются *нуклеотиды*. Они могут быть получены при гидролизе нуклеиновых кислот. Молекула нуклеотида состоит из одной молекулы основания, одной молекулы пентозы и одной или нескольких (2 или 3) молекул фосфорной кислоты. К нуклеотидам относится, например, аденозинтрифосфат (АТФ), который играет важную роль в биохимических процессах, отвечая за хранение и перенос энергии в живой клетке. Молекула АТФ построена из аденина, рибозы и трех фосфатных групп:



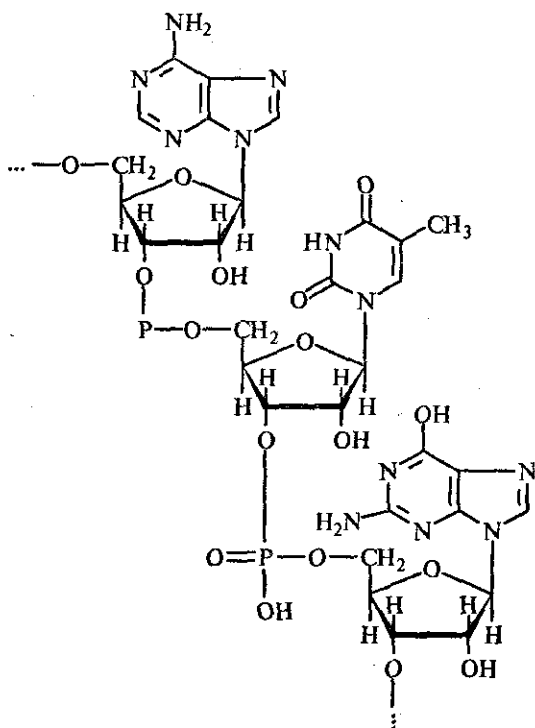
При отщеплении всех фосфатных групп от нуклеотидов образуются соединения, называемые *нуклеозидами*. Примеры таких соединений:



Из нуклеозидов состоят молекулы нуклеиновых кислот.

Различают два типа полинуклеотидов (нуклеиновых кислот): *дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)* и *рибонуклеиновые кислоты (РНК)*. ДНК входят в состав ядер клеток и отвечают за перенос наследственной информации от одного поколения к другому. РНК входят в состав хромосом и цитоплазмы, их биологическая роль сводится к участию в процессе синтеза белков и переносе информации от ДНК. Химический состав ДНК и РНК различается углеводом, остаток которого входит в молекулу кислоты: молекулы ДНК содержат части 2-деоксирибозы, а РНК — рибозы. Кроме того, в состав ДНК входят основания — аденин, гуанин, цитозин, тимин, а в состав РНК — аденин, гуанин, цитозин и урацил.

Синтез полимерных молекул нуклеиновых кислот происходит вследствие возникновения связей между фосфорной кислотой и молекулами нуклеозида. Связь образуется за счет гидроксид-групп пентозы и гидроксид-групп фосфорной кислоты (как в сложных эфирах). Примером молекулы нуклеиновой кислоты может служить молекула ДНК, фрагмент которой приведен ниже:



Из приведенного фрагмента видно, что в образовании химических связей в молекуле ДНК участвуют гидроксо-группы 2-дезоксирибозы при втором и пятом атомах углерода. При образовании РНК химическая связь с фосфатами формируется за счет гидроксо-групп при втором, третьем или пятом атомах углерода.

Молекула ДНК имеет так называемую вторичную структуру: вследствие образования водородных связей она имеет форму спирали, которая состоит из двух полинуклеотидов. Схема образования вторичной структуры ДНК показана на рис. 18.2. Водородные связи возникают между парами оснований — аденином и тимином, гуанином и цитозином. На следующих схемах эти связи показаны пунктиром:

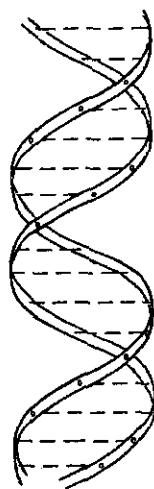
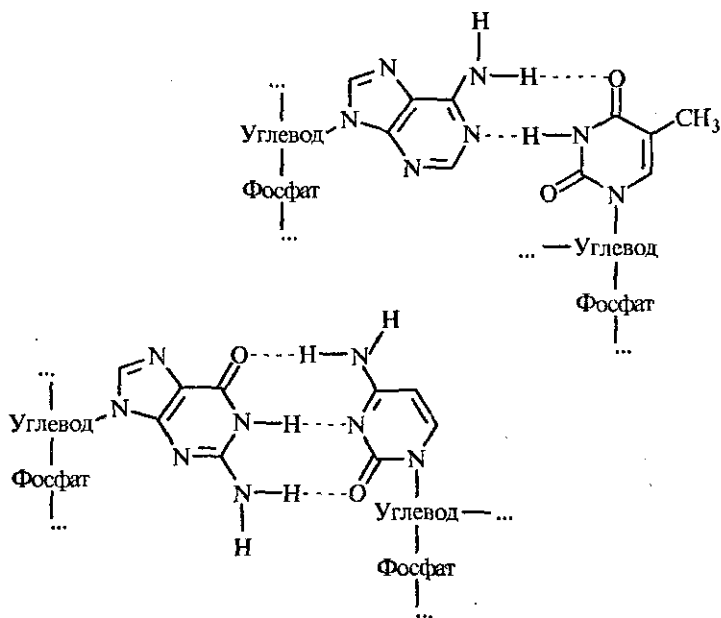
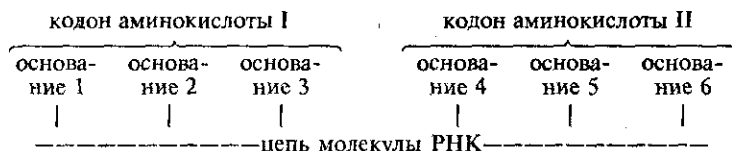


Рис. 18.2. Двойная спираль ДНК (пунктиром показаны водородные связи)



Такое пространственное соответствие молекул, способствующее их сближению и образованию водородных связей, называется *комплементарностью*. Комплементарность обуславливает спиралевидную модель ДНК. Благодаря ей остатки аденина и тимина входят в состав ДНК в равных количествах, то же относится и к паре гуанин — цитозин.

Молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи, определенных соотношений между образующими ее основаниями нет. Различают три типа молекул РНК: матричные (или информационные), рибосомные и транспортные. *Матричная РНК* имеет последовательность оснований, соответствующую определенному участку ДНК. Три соседних основания в молекуле образуют определенную комбинацию, называемую *кодоном*. Этой комбинации, т. е. определенному кодону, соответствует определенная аминокислота:



Расположение кодонов в молекуле матричной РНК определяет порядок соединения аминокислот в белке, т. е. его первичную структуру.

Каждой аминокислоте, из которой строятся белки, соответствует своя *транспортная РНК*. В ее молекулах содержатся основания, которые соответствуют кодонам. Участок РНК с этими основаниями называется *антикодоном*.

Процесс синтеза белка происходит в участках клетки, называемых рибосомами. Туда попадает матричная РНК, которая синтезируется в ядре клетки. Молекула матричной РНК закрепляется на рибосомной РНК. В рибосому попадает и транспортная РНК из цитоплазмы. При этом молекула транспортной РНК связана с определенной аминокислотой. Молекулы матричной и транспортной РНК сближаются, образуются водородные связи между кодоном и антикодоном, аминокислота отделяется от транспортной РНК и встраивается в белковую молекулу. Такие процессы идут до полного образования белковой молекулы: должны быть заняты все места, которым соответствуют кодоны в молекуле матричной РНК. После этого белковая молекула отделяется от РНК, приобретает вторичную и третичную структуру и начинает выполнять свою биологическую функцию. Синтез молекулы белка по приведенной схеме обычно протекает в живых организмах за несколько секунд.

§ 18.9. Решение типовых задач

Задача 1. Как можно получить анилин, исходя из метана и не используя другие органические соединения. Укажите условия протекания реакций.

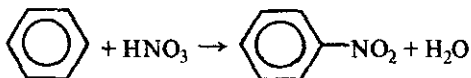
Решение. Проводя пиролиз метана, можно получить ацетилен:



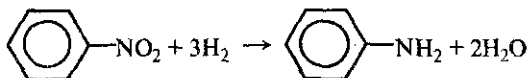
В присутствии угольного катализатора из ацетилена можно получить бензол:



Под действием нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот) на бензол образуется нитробензол:



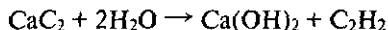
Из нитробензола можно получить анилин по реакции Н. Н. Зинина, используя в качестве восстановителя сульфид аммония, железо в кислой среде или водород в присутствии катализаторов, например:



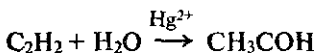
Задача 2. Какой объем 15%-ного раствора гидроксида калия (пл. 1,14 г/мл) потребуется для нейтрализации аминокусусной кислоты, полученной из 12,8 г карбида кальция.

Решение. Составляем уравнения реакций синтеза аминокусусной кислоты из карбида кальция:

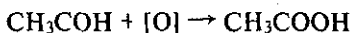
а) получение ацетилена из карбида кальция



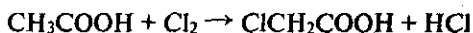
б) получение ацетальдегида (реакция Кучерова)



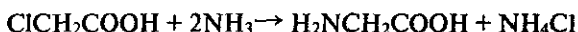
в) окисление ацетальдегида любым окислителем



г) хлорирование уксусной кислоты



д) взаимодействие хлоруксусной кислоты с аммиаком



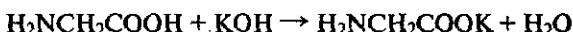
Определяем количество вещества CaC_2 :

$$n(\text{CaC}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2)}{M(\text{CaC}_2)}; \quad n(\text{CaC}_2) = \frac{2,8}{64} \text{ моль} = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнений реакций а — д следует, что

$$n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = n(\text{CaC}_2); \quad n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции нейтрализации кислоты



следует, что

$$n(\text{KOH}) = n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}); \quad n(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Определяем массу требуемого KOH:

$$m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}); \quad m(\text{KOH}) = 0,2 \cdot 56 \text{ г} = 11,2 \text{ г.}$$

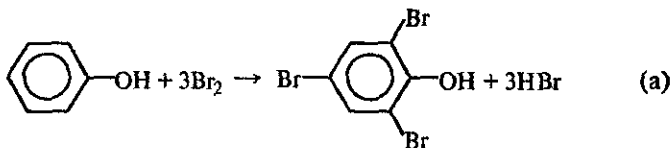
Вычисляем массу и объем раствора гидроксида калия:

$$m = \frac{m(\text{KOH}) \cdot 100}{w(\text{KOH})}; \quad m = \frac{11,2 \cdot 100}{15} \text{ г} = 74,67 \text{ г;}$$

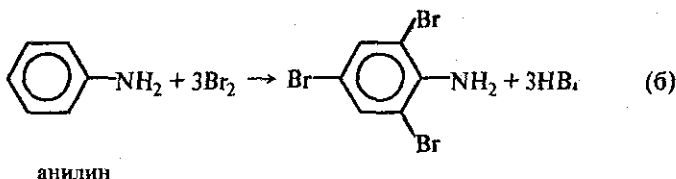
$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{74,67}{1,14} \text{ мл} = 65,5 \text{ мл.}$$

Задача 3. Имеется раствор фенола и анилина в бензоле (массовая доля фенола в растворе составляет 4,4%, анилина — 7,2%). Рассчитайте массу раствора брома, которую надо взять для bromирования образца исходного раствора массой 350 г. Массовая доля брома в растворе равна 2%.

Решение. С бромом в отсутствие катализаторов реагируют фенол и анилин:



фенол



Вычисляем массы и количества веществ фенола и анилина, которые находятся в растворе:

$$\begin{aligned}
 m(\text{фенола}) &= \frac{m \cdot w(\text{фенола})}{100}; & m(\text{фенола}) &= \frac{350 \cdot 44}{100} \text{ г} = 15,4 \text{ г}; \\
 m(\text{анилина}) &= \frac{m \cdot w(\text{анилина})}{100}; & m(\text{анилина}) &= \frac{350 \cdot 7,2}{100} \text{ г} = 25,2 \text{ г}; \\
 n(\text{фенола}) &= \frac{m(\text{фенола})}{M(\text{фенола})}; & n(\text{фенола}) &= \frac{15,4}{94} \text{ моль} \approx 0,164 \text{ моль}; \\
 n(\text{анилина}) &= \frac{m(\text{анилина})}{M(\text{анилина})}; & n(\text{анилина}) &= \frac{25,2}{93} \text{ моль} \approx 0,271 \text{ моль}.
 \end{aligned}$$

Определяем количество вещества молекулярного брома, который необходим для осуществления реакций (а) и (б). Из уравнения реакции (а) следует

$$n_a(\text{Br}_2) = 3 \cdot n(\text{фенола}); \quad n_a(\text{Br}_2) = 3 \cdot 0,164 \text{ моль} = 0,492 \text{ моль}.$$

На основании уравнения (б) записываем

$$n_b(\text{Br}_2) = 3 \cdot n(\text{анилина}); \quad n_b(\text{Br}_2) = 3 \cdot 0,271 \text{ моль} = 0,813 \text{ моль}.$$

Вычисляем общее количество вещества молекулярного брома, который необходим для реакций (а) и (б):

$$\begin{aligned}
 n(\text{Br}_2) &= n_a(\text{Br}_2) + n_b(\text{Br}_2); \\
 n(\text{Br}_2) &= (0,492 + 0,813) \text{ моль} = 1,305 \text{ моль}.
 \end{aligned}$$

Рассчитываем массу требуемого для реакций брома и раствора брома:

$$m(\text{Br}_2) = n(\text{Br}_2) \cdot M(\text{Br}_2); \quad m(\text{Br}_2) = 1,305 \cdot 160 \text{ г} = 208,8 \text{ г};$$

$$\begin{aligned}
 m(\text{раствора}) &= \frac{m(\text{Br}_2) \cdot 100}{w(\text{Br}_2)}; \\
 m(\text{раствора}) &= \frac{208,8 \cdot 100}{2} \text{ г} = 10440 \text{ г} = 10,44 \text{ кг}.
 \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Условные обозначения, названия и единицы физических величин

pH	— водородный показатель	—
τ	— время	с
η	— выход продукта (массовая доля выхода)	—
p	— давление	Па
l	— длина	м
q	— заряд (электрический)	Кл
ΔH	— изменение энтальпии	Дж
K_w	— ионное произведение воды	—
n	— количество вещества	моль
k	— константа скорости реакции	—
m	— масса	кг, г
w	— массовая доля	—
c	— молярная концентрация	моль/л
M	— молярная масса	г/моль
V_m	— молярный объем газа	л/моль
V	— объем	л, м ³
A_r	— относительная атомная масса	—
M_r	— относительная молекулярная масса	—
$D_{(H_2)}$	— относительная плотность по водороду	—
D_w	— относительная плотность по воздуху	—
x	— относительная электроотрицательность	—
ρ	— плотность	г/мл, г/см ³ , кг/л
N_A	— постоянная Авогадро	моль ⁻¹
v	— скорость реакции	моль/(л · с)
E	— сродство к электрону	эВ
E°	— стандартный электродный потенциал	В
α	— степень диссоциации	—
T	— температура	К
t	— температура по шкале Цельсия	°С
γ	— температурный коэффициент скорости реакции	—
N	— число структурных единиц	—
μ	— электрический момент диполя	Кл · м
E	— электродный потенциал	В
X	— электроотрицательность	эВ
I	— энергия ионизации	эВ

2. Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																			
	a I б	a II б	a III б	a IV б	a V б	a VI б	a VII б	a VIII б	a IX б	a X б	a XI б	a XII б	a XIII б	a XIV б	a XV б	a XVI б				
1	H 1,00794 Водород																He 4,002602 Гелий	Химический знак U 238,0289 УРАН		Атомный номер
2	Li 6,941 Литий	Be 9,01216 Бериллий	B 10,811 Бор	C 12,011 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9994 Кислород	F 18,998403 Фтор	Ne 20,179 Неон									Ar 39,948 Аргон	Название элемента УРАН		Атомная масса
3	Na 22,98977 Натрий	Mg 24,305 Магний	Al 26,98154 Алюминий	Si 28,0855 Кремний	P 30,97376 Фосфор	S 32,066 Сера	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон									Kr 83,8 Криптон	Название элемента КОБАЛЬТ		Атомная масса
4	K 39,0983 Калий	Ca 40,078 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,88 Титан	V 50,9415 Ванадий	Cr 51,9961 Хром	Mn 54,938 Марганец	Fe 55,847 Железо									Ni 58,9332 Никель	Название элемента КОБАЛЬТ		Атомная масса
5	Rb 85,4678 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	Y 88,90589 Иттрий	Zr 91,224 Цирконий	Nb 92,9064 Нобий	Mo 95,94 Молибден	Tc 97,9072 Технеций	Ru 101,07 Рутений									Rh 102,9055 Родий	Название элемента РУДИЙ		Атомная масса
6	Cs 132,9054 Цезий	Ba 137,33 Барий	La* 138,9055 Лантан	Hf 178,49 Гафний	Ta 180,9479 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,207 Рений	Os 190,2 Осний									Ir 192,22 Иридий	Название элемента ИРИДИЙ		Атомная масса
7	F 18,998403 Фтор	Ne 20,179 Неон	Ar 39,948 Аргон	Kr 83,8 Криптон	Xe 131,29 Ксенон	Rn 222,0176 Радон												Название элемента РАДИЙ		Атомная масса
8	Fr 223,0187 Франций	Ra 226,0454 Радий	Ac** 227,0278 Актиний	Th 232,0381 Торий	Pa 231,036 Протактиний	U 238,0289 Уран	Np 237,0481 Нептуний	Pu 244,0642 Плутоний	Am 243,0613 Америций	Cm 247,07 Кюрий	Bk 247,07 Берклий	Cf 251,0825 Калифорний	Es 252,0833 Эйнштейний	Fm 257,1037 Фермиум	Md 288,106 Менделеев	No 289,101 Нобелий	Lr 260,105 Лоренс	Название элемента ДОБРОСЛАВ		Атомная масса

3. Растворимость оснований и солей в воде

Катионы	Анионы												
	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺	—	р	р	р	р	—	р	р	р	р	р	—	р
Na ⁺ , K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg ²⁺	м	н	р	р	р	р	н	р	р	н	н	н	р
Ca ²⁺	м	н	р	р	р	м	н	м	р	н	н	н	р
Ba ²⁺	р	м	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	р
Al ³⁺	н	м	р	р	р	—	—	р	р	н	—	н	м
Cr ³⁺	н	н	р	р	р	—	—	р	р	н	—	н	р
Mn ²⁺ , Zn ²⁺	н	м	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Co ²⁺ , Ni ²⁺	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	н	н	р	р	р	—	—	р	р	н	н	н	р
Cd ²⁺	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Hg ²⁺	—	—	р	м	н	н	н	р	р	н	н	—	р
Cu ²⁺	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Ag ⁺	—	р	н	н	н	н	н	м	р	н	н	н	р
Sn ²⁺	н	р	р	р	р	н	—	р	—	н	—	—	р
Pb ²⁺	н	н	м	м	н	н	н	н	р	н	н	н	р

Примечание: р — растворимое вещество (растворимость свыше 1 г вещества в воде массой 100 г); м — малорастворимое вещество (в воде массой 100 г растворяется вещество массой от 0,1 г до 1 г); н — практически нерастворимое вещество (в воде массой 100 г растворяется меньше 0,1 г вещества); — (прочерк) — вещество не существует или разлагается водой.

4. Групповые названия химических элементов

Актиноиды — Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr

Благородные газы — He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Галогены — F, Cl, Br, I, At

Лантаноиды — La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Zr

Семейство железа — Fe, Co, Ni

Семейство платины — Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt

Халькогены — O, S, Se, Te, Po

Щелочно-земельные металлы — Ca, Sr, Ba, Ra

Щелочные металлы — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

5. Названия важнейших кислот

Азотистая кислота HNO_2

Азотная кислота HNO_3

Борная (ортоборная) кислота H_3BO_3

Бромоводородная кислота HBr

Дихромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Иодоводородная кислота HI

Кремниевая кислота (метакремниевая) кислота H_2SiO_3

Марганцевая кислота HMnO_4

Серная кислота H_2SO_4

Сернистая кислота H_2SO_3

Сероводородная кислота H_2S

Угольная кислота H_2CO_3

Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4

Фтороводородная (плавиковая) кислота HF

Хлористая кислота HClO_2

Хлорная кислота HClO_4

Хлорноватая кислота HClO_3

Хлорноватистая кислота HClO

Хлороводородная (соляная) кислота HCl

Хромовая кислота H_2CrO_4

Циановодородная кислота HCN

6. Названия солей

Анион	Название аниона	Пример соли	Название соли
F^-	Фторид	CaF_2	Фторид кальция
Cl^-	Хлорид	$AlCl_3$	Хлорид алюминия
Br^-	Бромид	$FeBr_3$	Бромид железа (III)
I^-	Иодид	PbI_2	Иодид свинца
S^{2-}	Сульфид	Na_2S	Сульфид натрия
CN^-	Цианид	KCN	Цианид калия
NCS^-	Тиоцианат	$KNCS$	Тиоцианат калия
SO_3^{2-}	Сульфит	Na_2SO_3	Сульфит натрия
SO_4^{2-}	Сульфат	$CuSO_4$	Сульфат меди (II)
NO^-	Нитрит	$NaNO_2$	Нитрит натрия
NO_3^-	Нитрат	$Ba(NO_3)_2$	Нитрат бария
PO_4^{3-}	Фосфат (ортофосфат)	$Fe_3(PO_4)_2$	Фосфат (ортофосфат) железа (III)
CO_3^{2-}	Карбонат	$MgCO_3$	Карбонат магния
SiO_3^{2-}	Силикат (метасиликат)	K_2SiO_3	Силикат (метасиликат) калия
ClO^-	Гипохлорид	$NaClO$	Гипохлорид натрия
ClO_2^-	Хлорид	$NaClO_2$	Хлорид натрия
ClO_3^-	Хлорат	$KClO_3$	Хлорат калия
ClO_4^-	Перхлорат	NH_4ClO_4	Перхлорат алюминия

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Авогадро
— закон 25, 26
— постоянная 16
Адсорбция 259
Азот 232
Азота оксиды 241
Азотная кислота 243
Азотные удобрения 253
Активированный комплекс 110
Активные молекулы 109
Активный уголь 259
Актиноиды 46
Акцептор 79
Аланин 441
Алебастр 303
Алифатические соединения 342
Алициклические соединения 343
Алкадиены 366
Алканы 347
Алкены 356
Алкилсульфаты 413
Алкины 357
Алкоголяты 385
Аллотропия 12
Алмаз 256
Альбуминат 445
Альдегиды 395
Алюминий 308
Алюминотермия 288, 313
Алюмосиликаты 272, 308
Амиды кислот 439
Аминогруппа 430
Аминокислоты 434
Амины 430
Аммиак 235
Аммония ион 236, 241
Аммония соли 240
Аммофос 254
Амфолиты 132
Амфотерные гидроксиды 132, 158, 312
Анилин 432
Аниониты 306
Анионы 128
Анод 186, 189
Анодные процессы 188
Антифризы 390
Апатит 248
Арены см. *Ароматические углеводороды*
Ароматизация 376
Ароматические углеводороды 368
Асбест 272
Атом 11, 47
Атомная единица массы 14
Атомная масса относительная 14
Атомно-молекулярное учение 10
Атомные номера 45
Атомные орбитали 54
Атомов строение 47
Ацетальдегид 399
Ацетат-ион 407
Ацетаты 407
Ацетилен 357, 363
Ацетилениды 365
Ацетон 402
Ациклические соединения 342

Б

Белки 440
Бензин 375
Бензол 368, 371
Берлинская лазурь 325
Бертоллиды 25, 281
Бессемеровский способ 329
Бетон 274
Благородные газы 46, 199
Бокситы 308
Болотный газ 353
Бор 307
Брожение 388
Бром 215
Бутадиен 366
Бутан 339
Бутлерова теория 338

В

Вазелин 375
Валентность 100
Валентные электроны 64, 100
Валентный угол 81
Валин 443
Вант-Гоффа правило 109
Вещества
— простые 13
— сложные 13
Взаимное влияние атомов 340
Винил 357
Виниловый спирт 364
Винилхлорид 362
Виноградный сахар 414
Висмут 230
Внутренняя соль 436
Вода 204
Водород 201
Водородный показатель 137
Водородный электрод 283
Воздух 28, 219
Восстановители 175

Восстановление 173
Вулканизация 368
Вюрца реакция 354

Г

Газовая постоянная 29
Галлий 307
Галогеноводороды 207
Галогенопроизводные 344
Галогены 206
Гальванический элемент 175, 284
Гальванопластика 190
Гальваностегия 190
Гей-Люссака закон 29
Гексан 348
Гексахлоран 373
Гексахлорбензол 372
Гель 271
Геохимия 12
Гептан 348
Германий 255
Гетеролитический разрыв связи 346
Гетероциклические соединения 343
Гибридизация орбиталей 81
Гидратация 129
Гидратированные ионы 125, 129
Гидраты 125, 236
Гидриды 203
Гидрирование 358
Гидрогенизация см. *Гидрирование*
Гидроксид натрия 299
Гидроксоний-ион 130
Гидролиз солей 162
Гидролизный спирт 420
Гидрометаллургия 288
Гидросульфаты 230
Гипс 303
Глауберова соль 299

Гликоли 389
Глицерин 390
Глицин 442
Глутаминовая кислота 443
Глюкоза 414
Гомолитический разрыв связи 345
Гомологическая разность 341
Гомологический ряд 341
Горение 211
Гранит 272
Графит 257
Гремучий газ 203
Гудрон 376

Д

Дальтонида 25
Двойная связь 77
Дегидратация 386
Дегидрогенизация 353
Деитерий 201, 204
Денатурация белков 445
Диамины 430
Диеновые углеводороды 365
Дипептид 441
Диполь 87
Дисахариды 414
Дисперсные системы 269
Диссоциация электролитическая 127
Дихроматы 318
Диэтиловый эфир 387
Длина связи 79
Доломит 256
Доменный процесс 325
Донор 79
Донорно-акцепторный механизм образования связи 78
Дубний 12

Е

Едкие щелочи 297

Ж

Железа семейство 320
Железо 321
Железобетон 274
Жесткость воды 303
Жидкое стекло 271
Жиры 411

З

Закон
— Авогадро 25
— Бойля — Мариотта 28
— Гей-Люссака 29
— действующих масс см. *Закон химической кинетики основной*
— объемных отношений 26
— периодический Д. И. Менделеева 41, 43, 62
— постоянства состава 24
— сохранения массы 23
— сохранения энергии 23
— химической кинетики основной 108
Заряд ядра 48
Защита от коррозии 292
Защитные покрытия металлов 292
Зинина реакция 433
Знаки химические 17
Золи 270
Зонная плавка 289

И

Известкование почв 303
Известковая вода 302
Известняк 303
Известь
— гашеная 302
— негашеная 301

Изомерия 337
— пространственная 338
— структурная 338
Изопрен 366
Изотопы 50
Ингибиторы 111, 294
Индий 307
Интерметаллиды 282
Иод 215
Иониты 306
Ионная связь 85
Ионное произведение воды 136
Ионообменные смолы 306
Ионы 127

К

Калий 295
Калийные удобрения 254
Калия гидроксид 297
Кальций 301
Кальцит 301
Каменноугольная смола 378
Каменный уголь 377
Каолинит 272
Капролактан 438
Капрон 437
Карбамид 440
Карбиды 260
Карбин 258
Карбонаты 263
Карбонильная группа 396
Карбоновые кислоты 403
Карбоциклические соединения 342
Катализ 111
Катиониты 306
Катионы 128
Катод 186, 189
Катодные процессы 188
Каустик 299
Каустическая сода 299
Каучук 367

Квантовая механика 53
Квантовое число 54
Кварц 267
Керамика 272
Керосин 375
Кетоны 401
Кинетика химическая 106
Кислород 217
Кислородное дутье 326
Кислотность основания 132
Кислотность раствора 137
Кислоты 131, 139, 154
Классы неорганических соединений 151
Классы органических соединений 344
Клетчатка 419
Клинкер 274
Коагуляция 271
Кобальт 320
Ковалентная связь 79, 233
Кокс 258
Коллоидная химия 270
Коллоидные растворы 270
Комплементарность 454
Коновалова реакция 429
Константа скорости реакции 108
Концентрация молярная 120
Координационное число 93
Коррозия металлов 289
Корунд 308
Коэффициент
— растворимости 123
— стехиометрический 18
— температурный скорости реакции 109
Крахмал 417
Крекинг 353, 376
Кремнезем 267
Кремниевая кислота 268
Кремний 264
Криолит 308

Кристаллизационная вода 125
Кристаллическая решетка 92
Кристаллогидраты 125
Кумол 394
Кучерова реакция 364

Л

Лантаноиды 45
Легированные стали 328
Лейцин 443
Ле Шателье принцип 116
Лигроин 375
Лизин 443
Литий 285, 286

М

Магний 300
Магнийтермия 288
Мазут 376
Маргарин 412
Мартеновский процесс 329
Масла 411
Масляная кислота 403
Массовая доля 120
Мел 303
Менделевый 12
Менделеева периодический закон 41, 43, 62
Менделеева система элементов 43, 62
Мергель 274
Металлическая связь 89
Металлотермия 288
Металлургия 287
Металлы 277
Метан 351
Метанол 387
Метод
— полуреакций 180
— электронного баланса 177
Меченые атомы 52

Микроэлементы 252
Минеральные удобрения 252
Молекула 11, 87
Молекулярные массы относительные 15
Моль 15
Молярная концентрация 120
Молярная масса 15
Молярный объем газа 27
Мономер 361
Моносахариды 414
Мочевина 440
Мюющие средства 412
Мрамор 303
Муравьиная кислота 406
Мыла 412

Н

Направленность связи 80
Насыщаемость связи 80
Насыщенные углеводороды 347
Насыщенный раствор 122
Натрий 295
Натрия гидроксид 297
Натрия хлорид 299
Нафты 355
Нашатырный спирт 236
Нейтрализации реакция 158
Нейтрон 49
Неметаллы 198
Ненасыщенный раствор 123
Неорганическая химия 6
Непредельные углеводороды 355
Нефть 374
Неэлектролиты 126, 336
Никель 320
Нитраты 247
Нитробензол 372
Нитрование 372, 429
Нитроглицерин 391
Нитрогруппа 429

Нитросоединения 429
Номенклатура
— алканов 347
— альдегидов 395
— карбоновых кислот 403
— неорганических соединений 151
— непредельных углеводородов 356
— спиртов 383
Нуклеозиды 451
Нуклеотиды 451
Нуклеофильные частицы 346

О

Обжиговый газ 227
Озон 218
Окисление 173
Окисления степень 96
Окислители 175
Оксиды 151
Олеиновая кислота 405
Олеум 227
Олефины 356
Олигосахариды 414
Олово 256
Омыление 413
Орбиталь 54
Органическая химия 6, 335
Органические реакции 345
Основания 131, 139, 156
Основность кислот 131

П

Пальмитиновая кислота 403
Паральдегид 399
Парафин 375
Парафины 347
Пассивное состояние металлов 292
Пек 378

Пентан 337
Пептидные связи 440
Перекристаллизация 124
Перекрывание орбиталей 75
Пересыщенный раствор 123
Периодическая система элементов 43, 62
Периодический закон Д. И. Менделеева 41, 43, 62
Пирит 321
Пирометаллургия 287
Пи-связи 232
Плавиновая кислота 215
Плотность газов относительная 27
Полевой шпат 272
Поливинилхлорид 362
Поликонденсация 400
Полимер 361
Полимеризация 360
Полиметилены 355
Полинуклеотиды 450
Полисахариды 417
Полистирол 362
Полиэтилен 360
Полуреакций метод 180
Поляризуемость 89
Полярная связь 87
Полутные газы 377
Порядковые номера 45, 50
Постоянная Авогадро 16
Поташ 264
Правило Марковникова 358
Предельные углеводороды 347
Преципитат 254
Принцип
— Ле Шателье 116
— наименьшей энергии 57
— Паули 55
Природные газы 377
Промоторы 114
Пропан 349
Пропилен 356

Пропионовая кислота 403
Простые эфиры 387
Протеиды 445
Протеины 445
Протекторная защита 293
Протий 201
Протолитическая теория 139
Протон 49

Р

Равновесие химическое 115
Радикалы 345
— углеводородные 348
Радиоактивность 51
Радиусы атомов 66
Растворимость 122
Растворы 119
— строительные 302
— твердые 282
Реакции химические 18
— внутримолекулярные 185
— диспропорционирования 185
— замещения 22, 345
— ионного обмена 135
— межмолекулярные 184
— нейтрализации 158
— необратимые 22, 114
— обмена 22
— обратимые 22, 115
— окислительно-восстанови-
— тельные 173, 177
— отщепления 345
— присоединения 345
— разложения 22
— «серебряного зеркала» 397,
399
— соединения 22
— цепные 211
— экзотермические 19
— эндотермические 19
— этерификации 408
— ядежные 51

Резерфордий 49
Резина 368
Руды 287
Ряд стандартных электродных
потенциалов 189, 283

С

Сажа 259
Саломас 412
Сахароза 416
Связь химическая 74
— водородная 90
— двойная 77
— ионная 75, 85
— ковалентная 74, 77, 79
— металлическая 75, 89, 90
— неполярная 78
— одинарная 77
— полярная 78
— тройная 77, 233
Седиментация 271
Селитры 247
Сера 220
Серин 442
Серная кислота 227
Сернистая кислота 225
Сероводород 222
Сигма-связи 232
Силан 266
Силикаты 271
Силициды 266
Синтетические моющие
средства 414
Синтонин 445
Ситаллы 274
Скорость химических реак-
ций 108
Сланцы 378
Сложные эфиры 408
Слюда 272
Сода 263
Соли 132, 159, 213

Сольваты 125
Соляная кислота 213
Соляровое масло 375
Спин 58
Спирты 383
Сплавы 281
Сродство к электрону 67
Сталь 328
Стеариновая кислота 403
Стекло 273
Стеклоуглерод 259
Степень
— диссоциации 133
— окисления 96
— полимеризации 361
Стереорегулярное строение
каучука 368
Стехиометрия 18
Стирол 371
Строение химическое 339
Строение электронных оболочек атомов 54
Структура
— белка 444
— молекулярная 11
— немолекулярная 11
Структурные формулы 94, 336
Студни 271
Сульфаты 230
Сульфиды 223
Сульфиты 225
Суперфосфат 253
Сурьма 230
Суспензии 269
Сухой лед 262

Т

Таллий 307
Таутомерия 450
Тепловой эффект
— растворения 124
— реакции 20

Термит 313
Термохимия 20
Тефлон 362
Типические элементы 45
Толуол 370
Томасовский способ 330
Триада 320
Триглицериды 411
Тринитрат целлюлозы 420
Тритий 204
Тротил 429
Туковая промышленность 253
Турнбулева синь 325
Тяжелая вода 206

У

Углеводороды 347
— ароматические 368
— диеновые 365
— насыщенные 347
— непредельные 355
— предельные 347
Углеводы 414
Углерод 256
Уголь 258
Угольная кислота 262
Удобрения минеральные 252
Уксусная кислота 407
Уксусная эссенция 407
Уксусный альдегид 399
Уравнение Менделеева —
Клапейрона 29
Уравнения ионные 135
— химические 17
Уровни энергетические 54

Ф

Фенил 392
Фенол 391
Фенолформальдегидные
смолы 401

Фенопласты 401
Ферменты 114
Флюсы 327
Формалин 396
Формальдегид 396
Формулы химические 17
— структурные 95, 336
— электронные атомов 57
Фосфаты 252
Фосфиды 250
Фосфор 247
Фосфора оксиды 250
Фосфорные кислоты 250
Фосфорные удобрения 253
Фотосинтез 414
Фруктоза 416
Фтор 68, 214
Функциональные группы 343

Х

Халькогены 215
Химическая теория раство-
ров 269
Химический элемент 12
Хлор 209
Хлориды 213
Хлорная вода 210
Хлороводород 212
Хром 315
Хроматы 318
Хрустальное стекло 273

Ц

Царская водка 246
Целлюлоза 419
Цемент 274
Цементит 327
Цепные реакции 211
Циклоалканы 355
Циклопарафины 355
Цистеин 441

Ч

Частицы элементарные 49
Чугун 325, 327, 328

Ш

Шихта 325
Шкала энергии 57
Шлаки 325, 327

Щ

Щелочи 297
Щелочные металлы 295

Э

Экзотермические реакции 19
Электрический момент диполя 87
Электродвижущая сила 284
Электродный потенциал 283
Электролиз 187
Электролитическая диссоциа-
ция 127
Электролиты 126
Электрометаллургия 289
Электронное облако 53
Электронные формулы 57, 95
Электроны 53
Электроотрицательность 67
Электрофильные частицы 346
Элемент химический 12, 44
Элементы *s*-, *p*-, *d*- и *f*- 62
Эмульсии 270
Энант 437
Эндотермические реакции 19
Энергетические уровни 54
Энергия
— активации 109
— ионизации 66
— связи 79
Энтальпия 20
Этан 342

Этанол 387
Этерификация 408
Этилацетат 408
Этилен 357
Этиленгликоль 389
Этилендиамин 430
Этиловый спирт 388
Эфир
— диэтиловый 387

— простой 387
— сложный 408
— уксусноэтиловый 409

Я

Явления химические 18
Ядерные реакции 49
Ядро атомное 48

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Предмет химии	5
§ 2. Роль химии в промышленности и сельском хозяйстве	6
§ 3. Химия и экология	7

Часть I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. Атомно-молекулярное учение в химии	10
§ 1.2. Химические элементы	11
§ 1.3. Классификация веществ. Аллотропия	12
§ 1.4. Относительная атомная масса	14
§ 1.5. Относительная молекулярная масса	15
§ 1.6. Моль. Молярная масса	15
§ 1.7. Химические знаки, формулы и уравнения	17
§ 1.8. Химические реакции. Классификация реакций	18
§ 1.9. Закон сохранения массы вещества	23
§ 1.10. Закон постоянства состава вещества	24
§ 1.11. Газовые законы. Закон Авогадро. Молярный объем газа ..	25
§ 1.12. Решение типовых задач	29

Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ

§ 2.1. Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона ...	41
§ 2.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева ...	44
§ 2.3. Ядерная модель строения атомов	47
§ 2.4. Состав атомных ядер. Ядерные реакции	49
§ 2.5. Современная модель состояния электрона в атоме	52
§ 2.6. Строение электронных оболочек атомов	54
§ 2.7. Электронные формулы	57
§ 2.8. Теоретическое обоснование периодической системы элементов Д. И. Менделеева	60

§ 2.9. Периодический закон и периодическая система элементов в свете учения о строении атомов	62
§ 2.10. Периодичность свойств атомов	66
§ 2.11. Значение периодического закона и теории строения атомов	69
§ 2.12. Решение типовых задач	71

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 3.1. Ковалентная связь	74
§ 3.2. Свойства ковалентной связи	79
§ 3.3. Ионная связь	85
§ 3.4. Полярные и неполярные молекулы	87
§ 3.5. Металлическая связь	89
§ 3.6. Водородная связь	90
§ 3.7. Типы кристаллических решеток	92
§ 3.8. Структурные формулы	94
§ 3.9. Степень окисления	96
§ 3.10. Химическая связь и валентность	100
§ 3.11. Решение типовых задач	104

Глава 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 4.1. Скорость химических реакций	106
§ 4.2. Факторы, влияющие на скорость реакции	108
§ 4.3. Энергия активации	109
§ 4.4. Понятие о катализе и катализаторах	111
§ 4.5. Необратимые и обратимые реакции	114
§ 4.6. Химическое равновесие	115
§ 4.7. Принцип Ле Шателье	116
§ 4.8. Решение типовых задач	118

Глава 5. РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

§ 5.1. Численное выражение состава растворов	119
§ 5.2. Растворимость веществ в воде	122
§ 5.3. Тепловые явления при растворении	124
§ 5.4. Электролиты и неэлектролиты	126
§ 5.5. Теория электролитической диссоциации	127
§ 5.6. Механизм диссоциации	128
§ 5.7. Гидратация ионов	129

§ 5.8.	Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах	131
§ 5.9.	Степень диссоциации	133
§ 5.10.	Сильные и слабые электролиты	134
§ 5.11.	Реакции ионного обмена	135
§ 5.12.	Диссоциация воды. рН	136
§ 5.13.	Протолитическая теория кислот и оснований	139
§ 5.14.	Решение типовых задач	141

Глава 6. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 6.1.	Оксиды	151
§ 6.2.	Кислоты	154
§ 6.3.	Основания	156
§ 6.4.	Соли	159
§ 6.5.	Гидролиз солей	162
§ 6.6.	Связь между классами неорганических соединений	167
§ 6.7.	Решение типовых задач	168

Глава 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

§ 7.1.	Теория окислительно-восстановительных реакций	172
§ 7.2.	Важнейшие восстановители и окислители	175
§ 7.3.	Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	177
§ 7.4.	Влияние среды на характер протекания реакций	182
§ 7.5.	Классификация окислительно-восстановительных реакций	184
§ 7.6.	Сущность электролиза	186
§ 7.7.	Электролиз водных растворов электролитов	188
§ 7.8.	Применение электролиза	190
§ 7.9.	Решение типовых задач	190

Часть II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 8. ВОДОРОД. ГАЛОГЕНЫ

§ 8.1.	Общие свойства неметаллов	198
§ 8.2.	Водород	201
§ 8.3.	Вода	204

§ 8.4.	Тяжелая вода	206
§ 8.5.	Общая характеристика подгруппы галогенов	206
§ 8.6.	Хлор	209
§ 8.7.	Хлороводород и соляная кислота	212
§ 8.8.	Соли соляной кислоты	213
§ 8.9.	Краткие сведения о фторе, броне и иоде	214

Глава 9. ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

§ 9.1.	Общая характеристика подгруппы кислорода	215
§ 9.2.	Кислород и его свойства	217
§ 9.3.	Сера и ее свойства	220
§ 9.4.	Сероводород и сульфиды	222
§ 9.5.	Оксид серы (IV). Сернистая кислота	224
§ 9.6.	Оксид серы (VI). Серная кислота	226
§ 9.7.	Свойства серной кислоты и ее практическое значение	228
§ 9.8.	Соли серной кислоты	230

Глава 10. ПОДГРУППА АЗОТА

§ 10.1.	Общая характеристика подгруппы азота	230
§ 10.2.	Азот. Сигма- и пи-связи	232
§ 10.3.	Аммиак	235
§ 10.4.	Химические основы производства аммиака	238
§ 10.5.	Соли аммония	240
§ 10.6.	Оксиды азота	241
§ 10.7.	Азотная кислота	243
§ 10.8.	Взаимодействие азотной кислоты с металлами и неметаллами	245
§ 10.9.	Соли азотной кислоты	247
§ 10.10.	Фосфор	247
§ 10.11.	Оксиды фосфора и фосфорные кислоты	250
§ 10.12.	Минеральные удобрения	252

Глава 11. ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

§ 11.1.	Общая характеристика подгруппы углерода	255
§ 11.2.	Углерод и его свойства	256
§ 11.3.	Оксиды углерода. Угольная кислота	260
§ 11.4.	Соли угольной кислоты	263
§ 11.5.	Кремний и его свойства	264
§ 11.6.	Оксид кремния (IV) и кремниевая кислота	267

§ 11.7.	Понятие о коллоидных растворах	269
§ 11.8.	Соли кремниевой кислоты	271
§ 11.9.	Получение стекла и цемента	272
§ 11.10.	Решение типовых задач	274

Глава 12. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

§ 12.1.	Положение металлов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева	277
§ 12.2.	Физические свойства металлов	278
§ 12.3.	Химические свойства металлов	280
§ 12.4.	Металлы и сплавы в технике	281
§ 12.5.	Ряд стандартных электродных потенциалов	283
§ 12.6.	Основные способы получения металлов	287
§ 12.7.	Коррозия металлов	289
§ 12.8.	Защита от коррозии	292

Глава 13. МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

§ 13.1.	Общая характеристика подгруппы лития	294
§ 13.2.	Натрий и калий	295
§ 13.3.	Едкие щелочи	297
§ 13.4.	Соли натрия и калия	299
§ 13.5.	Общая характеристика подгруппы бериллия	300
§ 13.6.	Кальций	301
§ 13.7.	Оксид и гидроксид кальция	301
§ 13.8.	Соли кальция	303
§ 13.9.	Жесткость воды и способы ее устранения	303
§ 13.10.	Общая характеристика подгруппы бора	307
§ 13.11.	Алюминий	308
§ 13.12.	Оксид и гидроксид алюминия	311
§ 13.13.	Применение алюминия и его сплавов	313

Глава 14. МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

§ 14.1.	Общая характеристика подгруппы хрома	314
§ 14.2.	Хром	315
§ 14.3.	Оксиды и гидроксиды хрома	316
§ 14.4.	Хроматы и дихроматы	318
§ 14.5.	Общая характеристика семейства железа	320
§ 14.6.	Железо	321
§ 14.7.	Соединения железа	323
§ 14.8.	Доменный процесс	325

§ 14.9. Чугун и стали	327
§ 14.10. Решение типовых задач	330

Часть III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 15. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 15.1. Предмет органической химии	335
§ 15.2. Особенности органических соединений	336
§ 15.3. Изомерия	337
§ 15.4. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова	338
§ 15.5. Гомологические ряды органических соединений	341
§ 15.6. Классификация органических соединений	342
§ 15.7. Типы органических реакций	345

Глава 16. УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 16.1. Предельные углеводороды (алканы)	347
§ 16.2. Номенклатура алканов и их производных	347
§ 16.3. Химические свойства метана и его гомологов	350
§ 16.4. Циклоалканы	355
§ 16.5. Непредельные углеводороды	355
§ 16.6. Этилен и его гомологи	357
§ 16.7. Реакция полимеризации. Полиэтилен	360
§ 16.8. Ацетилен и его гомологи	363
§ 16.9. Диеновые углеводороды	365
§ 16.10. Природный и синтетический каучуки	367
§ 16.11. Ароматические углеводороды (арены)	368
§ 16.12. Бензол и его гомологи	371
§ 16.13. Нефть и ее переработка	374
§ 16.14. Природные газы и их использование	377
§ 16.15. Решение типовых задач	378

Глава 17. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 17.1. Предельные спирты	382
§ 17.2. Метанол и этанол	387
§ 17.3. Этиленгликоль и глицерин	389
§ 17.4. Фенолы	391
§ 17.5. Альдегиды	395

§ 17.6. Формальдегид	396
§ 17.7. Ацетальдегид	399
§ 17.8. Реакции поликонденсации	400
§ 17.9. Кетоны	401
§ 17.10. Карбоновые кислоты	403
§ 17.11. Муравьиная кислота	406
§ 17.12. Уксусная кислота	407
§ 17.13. Сложные эфиры. Реакции этерификации и омыления ...	408
§ 17.14. Жиры	411
§ 17.15. Мыла и другие моющие средства	412
§ 17.16. Углеводы	414
§ 17.17. Моносахариды и дисахариды	414
§ 17.18. Полисахариды	417
§ 17.19. Непредельные, двухосновные и гетерофункциональные кислоты	421
§ 17.20. Решение типовых задач	425

Глава 18. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 18.1. Нитросоединения	429
§ 18.2. Амины	430
§ 18.3. Анилин	432
§ 18.4. Аминокислоты	434
§ 18.5. Амиды кислот	439
§ 18.6. Белки	440
§ 18.7. Гетероциклические соединения	446
§ 18.8. Нуклеиновые кислоты	450
§ 18.9. Решение типовых задач	455

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Условные обозначения, названия и единицы физических величин	458
2. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	459
3. Растворимость оснований и солей в воде	460
4. Групповые названия химических элементов	461
5. Названия важнейших кислот	461
6. Названия солей	462
Предметный указатель	463

ХОМЧЕНКО Гавриил Платонович
ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ
ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В ВУЗЫ

Редактор *Н. Б. Богданова*
Дизайн обложки *А. Б. Пожарского*
Технический редактор *И. В. Яшкова*
Корректоры *Е. А. Кулакова, Л. П. Сидорова*

ИД № 03434 от 15.12.00, ИД № 03433 от 15.12.00.
Подписано в печать 20.06.02. Формат 84 × 108¹/₃₂.
Бумага типографская. Печать высокая. Гарнитура Ньютон.
Усл. печ. л. 25,20. Уч.-изд. л. 25,35. Тираж **15000** экз.
Изд. № 3. Заказ № **1328**

ООО «Издательство Новая Волна».
107078, г. Москва, ул. Садовая-Спасская, д. 3.
Тел. (095) 208-38-92, факс (095) 207-04-11.
Интернет/Home page — www.newwave.msk.ru
Электронная почта/E-mail — sales@newwave.msk.ru
Издатель Умеренков.

ФГУП Владимирская книжная типография
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7
Качество печати соответствует качеству представленных диапозитивов