

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования Первый Московский
государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова



А.В. Бабков, В.А. Попков

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



МЕДИЦИНСКОЕ ИНФОРМАЦИОННОЕ АГЕНТСТВО

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Первый Московский государственный
медицинский университет имени И.М. Сеченова



А.В. Бабков, В.А. Попков

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

*Рекомендовано ГБОУ ВПО Первый Московский
государственный медицинский университет
имени И.М. Сеченова в качестве учебного пособия
для дополнительного профессионального образования
на факультете довузовского образования
медицинского профиля*



Медицинское информационное агентство
Москва
2015

УДК 546+547(075.8)
ББК 24я73
Б12

Получена положительная рецензия Экспертного совета
по рецензированию учебных изданий № ЭСР-628 Первый МГМУ
имени И.М. Сеченова
ФГАУ «ФИРО» Министерства образования и науки РФ
№ 378 от 13 августа 2014 г.

Бабков А.В.

Б12 Общая, неорганическая и органическая химия: Учебное пособие / А.В. Бабков, В.А. Попков. — М.: ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство», 2015. — 568 с.

ISBN 978-5-9986-0220-7

В пособии, состоящем из трех частей, в доступной форме рассмотрены основные разделы химии в соответствии с современным состоянием науки и методики преподавания. Изложение материала ориентировано на самостоятельное изучение химии. Разобрано много примеров решения задач, причем акцент делается на принципах отыскания правильных и оптимальных путей решения. Много внимания уделено экологическим вопросам, повседневному применению химии, мерам безопасности при всевозможных контактах с химическими продуктами.

Для подготовки к вступительным экзаменам в ГОУ ВПО и в качестве источника дополнительных знаний по химии для учащихся школ.

УДК 546+547(075.8)
ББК 24я73

ISBN 978-5-9986-0220-7

© Бабков А.В., Попков В.А., 2015
© ГБОУ ВПО Первый МГМУ имени
И.М. Сеченова Минздрава России, 2015
© Оформление. ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство», 2015

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	8
Часть I. Общая химия.....	11
Глава 1. Вещества. Свойства и структура.....	12
1.1. Предмет химии	12
1.2. Смеси, растворы и индивидуальные вещества	18
1.3. Атомы. Химические элементы.....	23
1.4. Молекулы и кристаллические структуры	28
1.5. Валентность	38
Глава 2. Химические реакции	42
2.1. Уравнения химических реакций.....	42
2.2. Признаки протекания химических реакций	47
2.3. Количество вещества	49
2.4. Стехиометрическое правило химических реакций	53
2.5. Классификация химических реакций.....	61
2.6. Химические реакции с участием газов	64
Глава 3. Классификация веществ	74
3.1. Простые вещества	74
3.2. Классификация сложных веществ по составу	78
3.2.1. Бинарные соединения.....	79
3.2.2. Оксиды	80

3.2.3. Бинарные соединения других элементов.....	83
3.2.4. Многоэлементные химические соединения.....	85
3.3. Сложные вещества. Классификация по свойствам и строению.....	86
3.3.1. Кислоты.....	86
3.3.2. Основания.....	94
3.3.3. Соли.....	98
3.3.4. Комплексные соединения.....	110
Глава 4. Растворы.....	117
4.1. Практическое значение растворов.....	117
4.2. Концентрация растворов. Массовые доли.....	122
4.3. Молярная концентрация.....	126
4.4. Растворители и растворимость.....	132
4.4.1. Растворители и растворимость.....	132
4.4.2. Растворимость твердых веществ.....	135
4.4.3. Растворимость жидкостей.....	137
4.4.4. Растворимость газов.....	139
Глава 5. Строение вещества.....	142
5.1. Закон периодического изменения свойств химических элементов.....	142
5.2. Атомные ядра и электроны.....	153
5.2.1. Субатомные частицы.....	153
5.2.2. Состав атомного ядра. Уточненное определение химического элемента.....	155
5.2.3. Электронные оболочки атомов.....	159
5.2.4. Характеристики состояния электрона. Квантовые числа.....	162
5.2.5. Структура электронных оболочек атомов.....	168
5.2.6. Периодически изменяющиеся свойства атомов.....	175
5.3. Химические связи и строение молекул.....	180
5.3.1. Механизм образования химических связей.....	180
5.3.2. Кратные (двойные и тройные) связи.....	184
5.3.3. Пространственное строение молекул.....	186
5.3.4. Полярные химические связи. Ионные связи. Металлические связи.....	189
Глава 6. Закономерности протекания химических реакций.....	195
6.1. Энергетика химических реакций.....	195
6.2. Химические реакции и время.....	206
6.3. Катализ.....	214
6.4. Химическое равновесие.....	218
6.5. Химические реакции в растворах электролитов.....	228

6.5.1. Электролиты и ионы	228
6.5.2. Сильные и слабые электролиты	230
6.5.3. Концентрация ионов в растворах электролитов	237
6.5.4. Ионные реакции в растворах электролитов.....	242
Глава 7. Классификация химических реакций по электронным процессам	247
7.1. Кислотно-основные реакции	247
7.1.1. Общие вопросы	247
7.1.2. Реакции нейтрализации и взаимное вытеснение кислот в солях.....	249
7.1.3. Реакции образования и растворения осадков. Конкурирующие ионообменные реакции.....	252
7.1.4. Гидролиз.....	254
7.1.5. Амфотерные вещества	258
7.2. Реакции окисления-восстановления	261
7.2.1. Сущность и основные понятия.....	261
7.2.2. Зависимость окислительно-восстановительных реакций от среды. Составление уравнений	266
7.2.3. Сила окислителей и восстановителей. Направление реакций.....	272
7.2.4. Электролиз.....	277
Часть II. Неорганическая химия.....	283
Глава 8. Водород	285
8.1. Общие вопросы	285
8.2. Атом водорода	287
8.3. Простое вещество	290
Глава 9. Элементы группы VIIA — галогены.....	294
9.1. Общая характеристика группы VIIA.....	294
9.2. Простые вещества	297
9.3. Химические соединения галогенов	302
Глава 10. Элементы группы VIA.....	308
10.1. Общая характеристика группы VIA.....	308
10.2. Кислород	309
10.3. Сера	318
Глава 11. Элементы группы VA	331
11.1. Общая характеристика группы VA.....	331
11.2. Азот.....	333
11.3. Фосфор.....	346

Глава 12. Элементы группы IVA.....	355
12.1. Общая характеристика группы IVA.....	355
12.2. Углерод.....	357
12.3. Кремний.....	368
Глава 13. Химия элементов металлов.....	376
13.1. Общая характеристика металлов.....	376
13.2. Металлы <i>s</i> -блока.....	379
13.2.1. Элементы группы IA.....	380
13.2.2. Элементы группы IIA.....	385
13.3. Металлы <i>p</i> -блока.....	392
13.4. Металлы <i>d</i> -блока.....	399
Часть III. Органическая химия.....	413
Глава 14. Теоретические основы органической химии.....	415
14.1. Предмет органической химии.....	415
14.2. Общие свойства органических соединений.....	416
14.3. Строение молекул органических соединений.....	420
14.4. Гомологи и изомеры.....	425
14.5. Классификация и номенклатура органических соединений.....	429
14.6. Реакции органических соединений.....	434
Глава 15. Углеводороды.....	439
15.1. Общая характеристика углеводородов.....	439
15.2. Алканы.....	440
15.3. Алкены.....	447
15.4. Алкадиены.....	454
15.5. Алкины.....	458
15.6. Арены, или ароматические углеводороды.....	462
Глава 16. Кислородсодержащие органические вещества.....	472
16.1. Общая характеристика кислородсодержащих органических веществ.....	472
16.2. Спирты и простые эфиры.....	475
16.3. Фенолы.....	483
16.4. Органические оксосоединения — альдегиды и кетоны.....	487
16.5. Органические кислоты и их производные.....	492
16.6. Гетерофункциональные органические кислоты.....	501
Глава 17. Азотсодержащие органические вещества.....	508
17.1. Общая характеристика.....	508

17.2. Амины	510
17.3. Гетероциклические азотистые соединения	514
Глава 18. Важнейшие классы биоорганических соединений	
18.1. Химия живых организмов.....	519
18.2. Углеводы.....	521
18.2.1. Строение молекул углеводов	521
18.2.2. Химические свойства глюкозы.....	526
18.2.3. Дисахариды и полисахариды	529
18.3. Триацилглицерины.....	533
18.4. Аминокислоты и белки.....	538
18.5. Нуклеотиды	551
Приложения	558
Литература.....	565

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многие люди относят химию к самым трудным наукам, и нередко приходится слышать такое признание: в школе я не понимал химию. Химия — наука не только трудная, как и все науки, но и необходимая каждому человеку, как и азбука, математика, география и т.д. Многие специалисты, ученые и педагоги, пишут учебники и пособия по химии, стремясь облегчить ее понимание и усвоение. Авторы этого пособия тоже рискнули предложить свое представление об изучении химии для учащихся старших классов и абитуриентов.

Авторы полагали, что имеющийся у них многолетний опыт экспериментальной научной работы в неорганической химии (А.В. Бабков) и физической химии (В.А. Попков) и столь же многолетний опыт преподавания химии в вузе поможет им справиться с поставленной задачей.

В преподавании основ химии был длительный период, когда она рассматривалась главным образом как средство увеличения промышленного производства, повышения урожайности, производительности труда, материального благосостояния. Значение всего этого не уменьшается, а даже возрастает. Но все же в понимании химии усиливается гуманитарный аспект. Она все более воспринимается как класс явлений и процессов, оказавшихся подходящей основой для бытия поразительно разнообразных живых существ вплоть до человека разумного. Заинтересовавшись этим аспектом химии, мы по-новому задумываемся над

тем, что в природе есть разные атомы (химические элементы), взаимодействующие между собой и достаточные для перехода на такой уровень усложнения возникающих структур, который и представляет собой жизнь. Взглянув с этой точки зрения на химические элементы, мы можем сказать: существование этих атомов не случайно, при наличии их уже не странно, что во Вселенной есть и жизнь. В таком случае изучение химии становится одним из направлений движения к пониманию того, что есть мы сами. Это захватывает всех, кто вообще чем-то интересуется: людей и с инженерным, и с гуманитарным складом ума и соответствующими интересами. Инженер может рассматривать живой организм как химическую машину и изучать, как химические превращения обеспечивают ее работу. Биолог и медик еще пристальнее вникают в переплетение процессов и превращений, охватывающих все аспекты жизнедеятельности. Поэтому мы хотели бы подчеркнуть, что эта книга адресована всем, кто учит химию для сдачи вступительного экзамена, независимо от избранного учебного заведения.

В предлагаемой книге химия излагается через последовательное развитие двух ведущих «тем» этой науки — «темы вещества» (главы 1, 3, 5) и «темы реакции» (главы 2, 6, 7). Глава 4, посвященная важнейшим химическим системам — растворам, объединяет обе темы. Такое построение материала позволило естественным образом устранить традиционную, но спорную главу «основные законы и понятия химии». Главы 1–7 составляют первую часть книги — общую химию. Изложение материала в этой части начинается на элементарном уровне, но уже к концу первой главы виден переход к тому уровню сложности и понимания, который соответствует времени окончания средней школы. Поэтому книга будет наиболее легко восприниматься теми, кто закончил школу и приступил к целенаправленному повторению и изучению химии. При наличии перерыва в обучении это пособие поможет вспомнить основательно забытые разделы химии.

Химия рассматривается в данной книге как единая наука, деление которой на разделы общей, неорганической и органической химии диктуется только удобством изложения. В повседневной жизни люди в равной степени сталкиваются как с неорганическими, так и с органическими веществами. Поэтому с первых

страниц книги материал иллюстрируется примерами и неорганических, и органических веществ. Это, как мы считаем, облегчает в дальнейшем восприятие всей специфики органической химии.

Следует подчеркнуть, что в этой книге особенно учитываются интересы тех, кто намерен готовиться к экзамену самостоятельно, без помощи учителей. Построение книги соответствует процессу активного изучения и освоения материала, а не поверхностному чтению. Изложение теоретических вопросов сопровождается разбором примеров и заданиями (вопросами и задачами) для самостоятельного выполнения. Отметим попутно, что в примерах и задачах дается новая информация, отсутствующая в повествовательном тексте. Необходимо вникнуть в каждый пример и выполнить каждое задание, преодолевая самое обычное желание быстрее достичь конца главы. Если сразу не удастся ответить на вопрос или решить предлагаемую задачу, то это значит, что следует вернуться к только что прочитанному материалу и увидеть в нем незамеченные вначале данные, необходимые для решения. Во многих разобранных примерах даны графические схемы, помогающие уяснить задачу и найти короткий и правильный путь решения. Подобные схемы рекомендуется создавать и самостоятельно. Вообще, работа с этой книгой не будет эффективной без главных подручных средств — карандаша, бумаги и калькулятора.

Авторы будут благодарны за все присланные и высказанные замечания и предложения по содержанию книги. Авторы не надеются на то, что в книге не окажется недостатков и неточностей, но они (авторы) стремились к тому, чтобы этих нежелательных «посетителей» было как можно меньше.

Проф. А.В. Бабков, проф. В.А. Попков

Часть I
Общая химия

Глава 1

ВЕЩЕСТВА. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

1.1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Окружающий нас мир характеризуется необычайным разнообразием минералов, растений и животных, предметов, изготовленных человеком, возведенных им построек. Все это дает неисчерпаемый материал для познания. Но есть примеры совсем других миров. Солнце, освещающее и обогревающее Землю, представляет собой раскаленный газовый шар диаметром более миллиона километров. На его видимой поверхности температура около 5800 °С. Солнечный газ — это хаотически движущиеся *атомы*, частицы, составляющие все объекты природы, в том числе и на Земле. Высокая температура обусловлена большой скоростью движения атомов, препятствующей их соединению между собой. При остывании газа до 4500–4000 °С некоторые атомы начинают соединяться между собой, образуя *молекулы*, а в области температур, соответствующей условиям на поверхности Земли, почти все атомы (за немногими исключениями) находятся в связанном состоянии в составе твердых, жидких и газообразных веществ. Соединение атомов представляет собой одну из разновидностей *химического взаимодействия*. Получается, что все существующее на Земле — в конечном счете результат химического взаимодействия.

Земной мир и составляющие его объекты не только разнообразны, но и изменчивы. Мы это постоянно наблюдаем. На деревьях сменяются листья, железо покрывается рыжеватой ржав-

чиной, а бронзовые памятники зеленым налетом, древесина гнивает, молоко прокисает. Много интересного дают наблюдения и над другими пищевыми продуктами. Прозрачный вязкий белок яйца на сковородке белеет, превращаясь в мягкую эластичную массу; тесто, в которое добавлены дрожжи, увеличивается в объеме; мясо при тепловой обработке изменяет цвет и запах. Хорошо известно явление горения, при котором от куска дерева, бумаги или угля остается лишь кучка золы, а в воздух выделяется дым. Каждый читатель без особого труда вспомнит интересные примеры изменений и превращений веществ по своим наблюдениям или прочитанным описаниям. Явления в приведенных примерах связаны с перестройкой взаимного положения и связей атомов в веществах и тоже относятся к области химии.

Говоря о веществе, мы стараемся отвлечься от приданной ему внешней формы и сосредоточиться на его собственных свойствах. В природе есть месторождения мрамора. С античного времени из него изготавливают скульптуры. Одна из мраморных скульптур показана на рис. 1.1. У нее недостает руки, но вещество, служащее

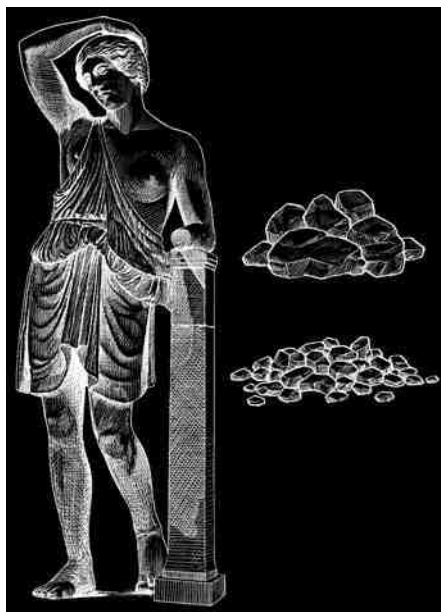


Рис. 1.1. Скульптура из мрамора и осколки мрамора

материалом скульптуры, от этого не изменилось. Скульптура может разбиться, осколки могут быть измельчены. Они тоже представляют собой частицы мрамора.



Веществами называются твердые, жидкие и газообразные тела с постоянным составом и свойствами, образующие конкретные предметы или не имеющие определенной формы.

В физике понятие вещество применяется в другом значении: это все объекты, включая микрочастицы (протоны, нейтроны, электроны и др.), имеющие массу покоя.

При обыденном употреблении под словом вещество часто подразумевается материал, из которого изготовлен тот или иной предмет. В некоторых случаях материал действительно представляет собой однородное вещество. Но материал может быть также смесью, композицией нескольких веществ. Кирпич, черепица, хозяйственные сосуды относятся к керамическим изделиям. Является ли керамика веществом в химическом смысле? Посмотрите на осколок кирпича в лупу. Вы увидите крупинки песка, связанные спекшейся при обжиге глиной. Это тело не однородно, поэтому не является веществом в химическом смысле. Но песок и глину в отдельности можно считать веществами. Далее, возьмите стакан с соленой водой. Она совершенно однородна, но свойства ее не постоянны: соленый вкус может оказаться как очень сильным, так и едва заметным. Соленая вода — не вещество, но вода и соль в отдельности представляют собой вещества. То же самое можно сказать и о металлических сплавах. Они могут быть однородны, но свойства их изменяются в зависимости от того, в каком соотношении сплавлены отдельные металлы.

Примером наиболее обычного и известного вещества можно считать воду. Многие ее свойства хорошо известны отчасти из повседневного опыта, отчасти из природоведения. Вода может находиться в жидком, твердом и газообразном состояниях. Она бесцветна (при не очень большой толщине слоя), не имеет запаха и вкуса, растворяет многие другие вещества. Плотность воды 1 г/см^3 . Это лишь малая часть из множества свойств, присущих воде и вообще каждому веществу. Свойства воды не зависят от того, в какой сосуд она налита (какая форма ей придана). Снежинка, образованная замерзшей водой, имеет собственную ше-

стилуцевую форму (присмотритесь к снежинке зимой), которая отражает внутреннюю структуру воды в твердом состоянии. Перечисленные свойства воды называют *физическими свойствами*.

Кроме того, вода, да и все другие вещества проявляют свойства совершенно иного рода при взаимодействии между собой, а также при сильном изменении условий окружающей среды. Вода, смешанная с цементом, через сутки исчезает как вещество. Она входит в состав образовавшегося прочного бетона. Можно пронаблюдать, как ведет себя сахар при нагревании. Стальную ложечку с кусочком сахара положим на горячую плиту или подержим над газовым пламенем. Сахар плавится, постепенно темнеет, пузырится, и, наконец, от него остается черный пористый уголек. Сахара не стало. Он превратился в уголь и рассеявшийся в воздухе газ.

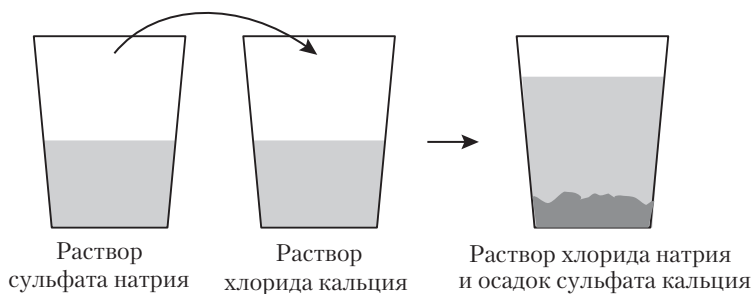


Рис. 1.2. Превращение вещества — химическое свойство

Представим себе или проведем такой опыт (рис. 1.2). В стакане или пробирке смешивают 10% растворы сульфата натрия и хлорида кальция (эти вещества продаются в аптеке). Сначала на протяжении 10–20 с раствор остается прозрачным. Но вот в нем появляются мелкие твердые частицы, которые опускаются на дно. За несколько минут образуется большое количество рыхлого белого осадка. При увеличении в 20 и более раз можно увидеть, что осадок состоит из игольчатых кристаллов. Это вещество — гипс (сульфат кальция). В растворе над осадком остается еще одно хорошо известное вещество — хлорид натрия, иначе называемое поваренной (пищевой) солью (или просто солью). Итак, были взяты растворы двух исходных веществ, а после их

смешивания получились два *новых* вещества в качестве продуктов химического взаимодействия.

Свойства веществ, проявляющиеся в их взаимодействии и образовании новых веществ, называются *химическими свойствами*.

Вещества изучаются не только химией, но и многими другими науками: физикой, механикой, материаловедением, фармакологией и т.д. В химии на первом месте стоит изучение превращений при взаимодействии веществ между собой и при изменении внешних условий.

На основе рассмотренного материала дадим краткое определение химии.



Химия — это наука о превращениях веществ.



Задание 1.1. Дайте краткую характеристику способности железа и золота подвергаться химическим превращениям.

В химии изучаются возможность и условия взаимодействия веществ, а также все, что определяет их химические свойства: состав, внутреннее строение, внешние воздействия.

Химические явления настолько тесно окружают нас в повседневной жизни, что многие понятия и термины химии знакомы каждому человеку с детства: вещество, раствор, насыщенный раствор, растворение, фильтрование, кислота, соль, реакция, колба и т.д.

Поле деятельности для ученых и инженеров, посвятивших себя химии, огромно. К настоящему времени известно уже более 20 млн веществ, и ежегодно получают свыше 500 тыс. новых (не известных ранее) веществ. В неисчерпаемой многочисленности веществ и их способности участвовать в огромном числе превращений заключается одна из главных особенностей химии. Химия — это не только наука, но и промышленность, которая обеспечивает человеческую цивилизацию веществами, необходимыми для производства разнообразных материалов, лекарств, препаратов для сельского хозяйства, энергоносителей и т.д. Химия как наука открывает новые вещества, исследует их свойства, выявляет наиболее ценные вещества для практического применения, находит способы их массового производства.

Однако недостаточно видеть практическую пользу химии только в отыскании и производстве новых веществ и материалов. Химические процессы составляют основу жизнедеятельности в растительном и животном мире Земли. В этом и состоит главное значение химии.

Вещества и их химические превращения использовались человеком уже в древности. Ремесленники умели получать разнообразные вещества и применять их в производстве металлов, стекла, красителей, лекарств, косметики. В Средневековье возникла предшественница химии как науки — *алхимия*. К этому времени в жизни государств и отдельных людей огромное значение приобрело золото как источник жизненных благ и власти. Наблюдаемые в природе превращения наводили на мысль об осуществимости целенаправленного превращения в золото разных доступных веществ и смесей. Сложилась целая система идей и практических методов, вселявших веру в достижимость получения золота из дешевых металлов. Для этого, как были убеждены алхимики, требовалось найти *философский камень*. Выходцы из разных слоев общества, даже короли, становились алхимиками и проводили бесчисленные опыты в надежде получить философский камень. Постепенно стало ясно, что провозглашенная алхимией задача неразрешима. Эта ложная наука исчезла в результате формирования истинно научных представлений о превращениях веществ. Положительным результатом опытов алхимиков явилось открытие многочисленных веществ.

Человек в своей деятельности стремится не только найти или создать что-то полезное для жизни, но и понять, объяснить сущность и причины всего происходящего и наблюдаемого. Для этого ставятся эксперименты, разрабатываются теории, производятся расчеты. Несмотря на большие достижения химии, имеющиеся теории все еще очень далеки от совершенства. Сравним, например, химию с механикой. Законы последней позволяют с высокой точностью предсказывать пути движения небесных тел и искусственных космических аппаратов, назначать момент их встречи на много лет вперед. Возможности предсказания и вычисления в химии пока не так велики. Например, нет способа вычисления такой обычной характеристики вещества, как растворимость в воде. Растворимость определяют только опытным

путем. Причина отставания теории от опыта — сложность химических явлений.

Вопросы и упражнения

1. Приведите еще примеры изменений, которые, по вашему мнению, объясняются химическими превращениями веществ.
2. Перечислите свойства какого-либо известного вам вещества.
3. Вспомните 2–3 названия веществ, применяемых в сельском хозяйстве.
4. Что понимается под упомянутой в конце раздела растворимостью вещества в воде?

1.2. СМЕСИ, РАСТВОРЫ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Смешивание двух или более веществ может привести к разным результатам. Одни вещества взаимодействуют между собой и превращаются в новые вещества, другие — не взаимодействуют и образуют смеси. Металлические сплавы, керамика, бензин, таблетки многих лекарств, воздух — это примеры смесей. Вещества в них или совсем не взаимодействуют, или взаимодействие происходит лишь при изменении условий. Смесь желтого порошка серы и железных опилок можно разделить с помощью магнита, насыпав такую смесь на лист бумаги и приблизив магнит снизу (рис. 1.3). При перемещении магнит увлекает за собой железные опилки, а сера остается на месте. Но при некотором нагревании этой смеси в тигле она сама раскаляется докрасна и превращается в вещество черного цвета. Это вещество можно растереть в порошок, не разделяющийся магнитом на железо и серу. Исходные вещества железо и сера соединились в новое вещество сульфид железа.



Рис. 1.3. Разделение порошков железа и серы магнитом

Свойства смесей зависят от относительного содержания в них каждого вещества, степени измельчения, разных видов дополнительной обработки (нагревание, прессование и др.). Многие лекарственные средства в виде таблеток представляют собой смеси веществ. Есть таблетки, при внесении которых в стакан с водой начинается химическое превращение (реакция) с выделением газа. Из этого следует, что в составе таблетки имеются вещества, способные вступать в химическую реакцию.

Очень распространенной и практически важной разновидностью смесей являются растворы, т.е. однородные смеси. Соленая вода морей и океанов представляет собой типичный пример раствора. После испарения морской воды в остатке получается смесь твердых солей. Растворы разных веществ используются в быту, медицине, науке и промышленности. Широкое применение растворов во многом определяет общее представление о химии. В любой химической, заводской, аптечной, клинической лаборатории можно увидеть на столах и полках множество склянок (стеклянных сосудов) с растворами. Какие именно свойства растворов делают их применение настолько необходимым, будет рассмотрено в разделе 4.1, но самостоятельно подумать над этим вопросом желательно и теперь.

Смеси и растворы нередко тоже называют веществами. Раствор серной кислоты в воде называют просто «серная кислота», например: 70% серная кислота. Поэтому во многих случаях приходится использовать понятие *индивидуальное вещество*, чтобы подчеркнуть, что какой-либо конкретный образец вещества не является ни смесью, ни раствором. В табл. 1.1 приведены данные о некоторых широко известных индивидуальных веществах.

Представим себе сахарный песок или пищевую соль. Иногда это белоснежные продукты, поблескивающие гранями кристаллов, а иногда — желтоватые или серые, нередко слипающиеся, крупинки. Легко догадаться, что причина различий во внешнем виде этих веществ заключается в наличии примесей. Одна из химических истин состоит в том, что любой реальный образец вещества содержит примеси. Даже наиболее тщательно очищенные высококачественные промышленные продукты не свободны от примесей, т.е. малых количеств разных посторонних веществ.

Химики иногда шутят: «Невозможно получить абсолютно чистое вещество, но к этому надо стремиться». Первую часть этой фразы вполне можно считать одним из законов химии. Вторая ее часть подразумевает важность получения как можно более чистых веществ. Особое значение это имеет в наиболее современных отраслях производства, в изготовлении лекарств.

Таблица 1.1

Некоторые индивидуальные вещества

Бытовое название	Химическое название	Химическая формула	Краткие сведения о веществе
Вода	Вода, оксид водорода	H_2O	Бесцветная жидкость, лед
Пищевая соль	Хлорид натрия	NaCl	Белый кристаллический порошок
Питьевая сода	Гидрокарбонат натрия	NaHCO_3	Белый кристаллический порошок
Известняк, мел	Карбонат кальция	CaCO_3	Белый камень, порошок
Марганцово-кислый калий	Перманганат калия	KMnO_4	Черный порошок, образует фиолетовый раствор
Кварц	Оксид кремния	SiO_2	Прозрачные кристаллы, обычный песок
Углекислый газ	Оксид углерода(IV)	CO_2	Бесцветный газ, сухой лед
Кислород	Кислород, диоксид	O_2	Бесцветный газ, хранится в голубых баллонах
Аммиак	Аммиак	NH_3	Газ с резким запахом, водный раствор — нашатырный спирт
Медь	Медь	Cu	Металл розового цвета
Графит	Графит	C	Черный порошок, пластины, электроды
Красная кровяная соль	Гексацианоферрат (III) калия	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Красно-оранжевые кристаллы
Сахар	Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Белые кристаллы («песок»)

Бытовое название	Химическое название	Химическая формула	Краткие сведения о веществе
Лимонная кислота	Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$	Белый порошок с кислым вкусом
Аспирин	о-Ацетилсалициловая кислота	$C_9H_8O_4$	Белый порошок, таблетки
Ацетон	Пропанон	C_3H_6O	Бесцветная жидкость с характерным запахом
Нафталин	Нафталин	$C_{10}H_8$	Белые мягкие кристаллы с характерным запахом

Создается странное положение: то мы говорим об индивидуальном веществе, то утверждаем, что в каждом веществе содержатся примеси. Но тогда это не индивидуальное вещество, а смесь. Суть дела в том, что вещество можно называть индивидуальным, если содержание примесей в нем настолько мало, что они перестают влиять на обычные свойства: цвет, плотность, твердость и т.д. При содержании пищевой соли в количестве 1 часть на 1000 частей воды соленый вкус не заметен. Однако при испарении такой воды на чистом стекле остается след — тонкий слой соли. Разбавив эту воду, а лучше сказать раствор, еще в 1000 раз дистиллированной водой, мы уже не заметим следа соли после высыхания капли раствора, но, тем не менее, будем знать, что в нем содержится 1 часть соли на миллион частей воды. Несмотря на присутствие соли, а также наверняка каких-то еще примесей, эту воду можно считать индивидуальным веществом.

Качество реального вещества, полученного в лаборатории или на заводе, оценивается как по содержанию основного вещества, так и по содержанию отдельных примесей.

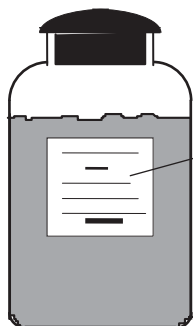
Вещества, выпускаемые химической промышленностью, называются *химическими реактивами*. По содержанию примесей их подразделяют на несколько сортов, или *квалификаций* (табл. 1.2). На рис. 1.4 представлен пример заводской упаковки реактива. Обратим внимание на то, что на этикетке кроме названия реактива и характеристик качества указана его ядовитость. Все вещества в той или иной мере ядовиты и могут представлять

опасность для здоровья и жизни. Безвредными можно считать лишь воду и пищевую соль. Даже сахар при одноразовом приеме до 0,5 кг может вызвать отравление. Дети иногда попадают в больницу, объевшись сахара. Если вещество вызывает отравление в количестве менее 1 г или действует не только после приема внутрь, но и при попадании на кожу, то оно представляет собой серьезную опасность, о чем и дается предупреждение.

Таблица 1.2

Качество химических реактивов

Квалификация	Обозначение	Содержание основного вещества, частей на 1000 частей по массе
Технический	т	—
Чистый	ч	Не менее 980
Чистый для анализа	чда	Не менее 990
Химически чистый	хч	Более 990
Особо чистый	осч	Более 999



Калий двуххромовокислый хч
 $K_2Cr_2O_7$ 0,25 кг
 Показатели качества, %
 Содержание $K_2Cr_2O_7$ 99,9
 Нерастворимые примеси 0,002
 Хлориды (Cl) 0,002
 Сульфаты (SO_4) 0,01
 Кальций (Ca) 0,002
 Натрий (Na) 0,02

Ядовит**Рис. 1.4.** Химический реактив в упаковке**Вопросы и упражнения**

1. Приведите примеры известных вам химических продуктов, представляющих собой, по вашему мнению: а) смеси, б) растворы, в) индивидуальные вещества. На чем основана ваша точка зрения?
2. Каким образом можно установить наличие примесей в водопроводной воде? Прodelайте опыт самостоятельно.
3. Известно ли вам что-нибудь еще о веществах, приведенных в табл. 1.1? Где и для чего они применяются?

1.3. АТОМЫ. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Одним из свойств веществ является устойчивость, т.е. отсутствие постепенных изменений при хранении и способность противостоять внешним воздействиям. Какое-либо вещество можно подвергнуть нагреванию и испытать его *термическую* устойчивость. Каждый знает по своему опыту, что при перегреве хлеба или картошки на сковородке начинается обугливание. Это и есть пример разрушения веществ — углеводов хлеба и картофеля — с образованием угля, паров воды и других продуктов разложения.

При температуре от 4000 до 5000 °С даже самые устойчивые вещества, такие как графит, вода, кварц, разлагаются на составляющие их очень мелкие частицы, называемые атомами. Получается газообразная смесь атомов различных видов (рис. 1.5). В подобном состоянии находится вещество в верхних слоях Солнца, что отмечено в самом начале книги. При охлаждении смеси атомов вновь возникают вещества. В одних случаях это те же самые вещества, которые были подвергнуты термическому разложению, в других — новые вещества. Но всегда при повторном термическом разложении образуется та же газообразная смесь атомов.

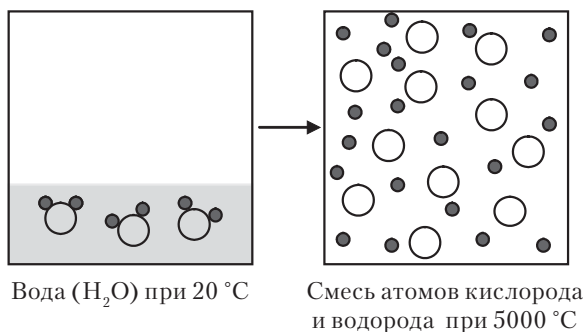


Рис. 1.5. Термическое разложение вещества на атомы



Атом — наибольшая микрочастица вещества, сохраняющаяся при химических превращениях¹.

¹ Это определение лучше соответствует смыслу уравнений химических реакций, чем более обычное: *атом — наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.*

По структуре атом — сложная частица, состоящая из ядра, окруженного движущимися электронами. При химических превращениях (реакциях) атом не делится на части, не укрупняется, не исчезает, атом одного вида не превращается в атом другого вида. Атом, связанный в веществе, претерпевает определенные изменения, но ядро атома не изменяется, чем и обусловлено сохранение атомов при химических превращениях.

Первые догадки об атомном строении материи возникли почти 2500 лет тому назад (греческий философ Демокрит, 460–370 гг. до Р.Х.). Идейное направление в философии и физике, исходящее из реального существования атомов, называется *атомистикой*. Быстрый прогресс атомистики начался в сравнительно недавнее время с работ Д. Дальтона (1766–1844), который сформулировал основные положения химической атомистики и составил первую таблицу атомных масс. За единицу массы он принял массу самого легкого из атомов — водорода. Реальность атомов была доказана на основе различных экспериментов к концу XIX в.

Имеющиеся в распоряжении химиков методы исследования позволяют установить, на какие именно атомы распадается вещество. Например, с помощью прибора масс-спектрометра смесь атомов разделяют по массам. Явление рассеяния (дифракции) рентгеновских лучей на атомах, которое впервые применил М. Лауэ в 1912 г., позволяет определять расположение атомов в твердом веществе (рис. 1.6).

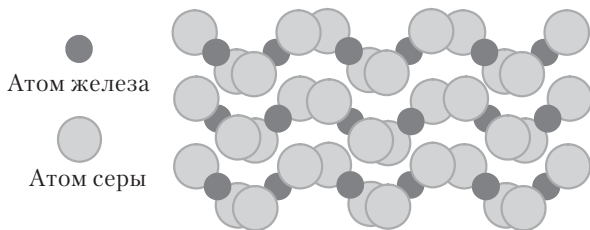


Рис. 1.6. Расположение атомов железа и серы в кристалле пирита

В природе существует 88 *видов* атомов, т.е. атомов с различными комплексами свойств и структурой. Еще около 30 видов атомов получено в физических лабораториях. Сохранение ато-

мов при химических превращениях позволяет рассматривать их в качестве *химических элементов*.



Химический элемент — это вид атомов с одинаковыми химическими свойствами.

Из природных химических элементов возникает все разнообразие веществ. У химических элементов существуют также разновидности атомов, различающиеся между собой только массой, и практически совпадающие по другим свойствам. Эти разновидности называются *изотопы*. Есть, например, обычный (легкий) и тяжелый водород. Вода, образованная тяжелым водородом, отличается от воды, имеющейся в природе, но все же это вода, а не какое-либо другое вещество. Ниже, после рассмотрения строения атомного ядра, будут даны уточненные определения химического элемента и изотопа.

Каждый химический элемент имеет название и символ (сокращенное обозначение). В табл. 1.3 даны сведения о самых известных химических элементах. Почти все их названия хорошо знакомы по названиям металлов и некоторых других, часто используемых человеком веществ.

Таблица 1.3

Наиболее известные химические элементы

Атом- ный номер	Название	Символ	Атомная масса A , а.е.м.	Год от- крытия	Содержание в земной коре, % по массе
1	Водород	H	1,0079	1766	0,152
2	Гелий	He	4,0026	1895	$8 \cdot 10^{-7}$
6	Углерод	C	12,011	—	0,048
7	Азот	N	14,007	1772	0,0025
8	Кислород	O	15,999	1775	47,1
11	Натрий	Na	22,990	1807	2,3
13	Алюминий	Al	26,982	1825	8,2
14	Кремний	Si	28,086	1823	27,7
15	Фосфор	P	30,974	1669	0,1
16	Сера	S	32,065	—	0,026

Продолжение ↪

Окончание табл. 1.3

Атом- ный номер	Название	Символ	Атомная масса A , а.е.м.	Год от- крытия	Содержание в земной коре, % по массе
17	Хлор	Cl	35,453	1774	0,013
19	Калий	K	39,098	1807	2,1
20	Кальций	Ca	40,078	1808	4,1
25	Марганец	Mn	54,938	1774	0,095
26	Железо	Fe	55,845	—	4,1
29	Медь	Cu	63,546	—	0,005
30	Цинк	Zn	65,409	—	0,0075
35	Бром	Br	79,904	1826	$3,7 \cdot 10^{-5}$
47	Серебро	Ag	107,868	—	$7 \cdot 10^{-6}$
50	Олово	Sn	118,710	—	$2,2 \cdot 10^{-4}$
53	Йод	I	126,904	1811	$1,4 \cdot 10^{-5}$
79	Золото	Au	196,967	—	$1,1 \cdot 10^{-7}$
80	Ртуть	Hg	200,59	—	$5 \cdot 10^{-6}$
82	Свинец	Pb	207,2	—	0,0014
92	Уран	U	238,029	1840	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Символ элемента представляет собой первую букву или две начальные буквы его латинского названия. В ряде случаев символ не имеет никакой связи с русским названием элемента. Одна из главных характеристик атома и химического элемента — масса. В настоящее время за атомную единицу массы (сокращенно а.е.м.)¹ принята $1/_{12}$ часть массы наиболее распространенного изотопа углерода. В природном углероде есть примесь более тяжелых изотопов, поэтому атомная масса самого углерода выражается не точно числом 12, а немного превышает его (12,011). У большинства химических элементов атомные массы достаточно близки к целым числам, что связано с внутренним строением атома.



Относительная атомная масса A_r — это характеристика как атома, так и химического элемента, представляющая собой отношение массы атома к атомной единице массы.

¹ В учебниках и пособиях атомную единицу массы все чаще называют дальтон, сокращенно Да.

A_r имеет такое же числовое значение, как атомная масса, но не сопровождается единицей измерения. Далее A_r называется коротко *атомная масса*.

Атомную единицу массы можно перевести в граммы: $6,02 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м.} = 1 \text{ г}$, или $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1 \text{ а.е.м.}$

Эти соотношения можно представить в форме, удобной для подстановки в уравнения при переводе единиц измерения: $6,02 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м./г} = 1$ или $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г/а.е.м.} = 1$.

Из этих соотношений можно составить представление о реальной массе атомов, а также о числе атомов в конкретных образцах вещества.



Пример 1.1. Представим мысленно, что 4 г легкого газа гелия равномерно распределены в слое земной атмосферы толщиной 1 км. Сколько атомов гелия из этой порции будет содержаться в 1 л воздуха? Для решения потребуется использовать площадь поверхности земного шара: $5,10 \cdot 10^8 \text{ км}^2$.

Решение. Сначала выразим массу гелия в а.е.м. У элемента гелия $A = 4 \text{ а.е.м.}$, следовательно,

$$M = 4 \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м./г} = 24,08 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м.}$$

Далее находим число атомов из пропорции:

$$4 \text{ а.е.м.} — 1 \text{ атом}; 24,08 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м.} — N \text{ атомов.}$$

$$N = 24,08 \cdot 10^{23} \text{ а.е.м./} 4 \text{ а.е.м.} = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Найдем объем слоя атмосферы и выразим его в литрах:

$$V = 1 \text{ км} \cdot 5,10 \cdot 10^8 \text{ км}^2 \cdot 10^{12} \text{ л} \cdot \text{км}^{-3} = 5,10 \cdot 10^{20} \text{ л.}$$

Найдем число атомов в 1 л:

$$x = 6,02 \cdot 10^{23} / 5,10 \cdot 10^{20} \text{ л} = 1180 \text{ л}^{-1}.$$

Расчет показал, что наш мысленный эксперимент приводит к появлению в каждом литре воздуха почти 1200 добавочных атомов гелия. Судите сами, насколько малы массы атомов и как много их в реальных порциях вещества.

Все химические элементы объединены в таблицу, называемую периодической системой элементов Д.И. Менделеева или коротко таблицей Менделеева, которая приведена на первом форзаце книги. Впервые она была составлена в 1869 г. Д.И. Менделеевым и выражает открытый им закон периодического изменения свойств химических элементов (периодический закон,

закон Менделеева). Элементы, следующие за ураном, добавлялись в таблицу по мере их открытия. Открытие двух последних элементов признано надежно подтвержденным в 2012 г. В таблице Менделеева приводятся краткие сведения о каждом химическом элементе, например:

Атомный номер	→ 13	Al	← Символ
Название	→ алюминий		
		26,981	← Атомная масса

Почти все химические элементы могут входить в состав множества разнообразных веществ. Например, элемент кислород является составной частью воды, песка, серной кислоты, углекислого газа, сахара, аспирина и т.д. Он хорошо известен также в виде обычного газа кислорода и менее часто встречающегося озона. Однако есть шесть химических элементов, называемых благородными газами (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон), которые существуют в природе только в виде отдельных атомов, примешанных к воздуху, растворенных в воде или оказавшихся в пустотах между атомами в минералах.

Вопросы и задачи

1. Почему в табл. 1.3 не указан год открытия некоторых элементов?
2. Объясните различие железа как металла и железа как химического элемента.
3. По данным табл. 1.1 перечислите индивидуальные вещества, в составе которых имеется углерод.
4. Во сколько раз масса 1 млрд атомов серебра больше, чем масса 1 млрд атомов алюминия?
5. Какая масса серы содержит такое же число атомов, как 7 г кислорода?
6. При электронном распылении золота образуются частицы со средним диаметром 0,05 мкм. Сколько атомов золота содержится в такой частице? Плотность золота 19,3 г/см³.

1.4. МОЛЕКУЛЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Свойствам и строению атомов будет посвящен отдельный раздел книги. Пока было сказано лишь о том, что атомы имеют разную массу. Укажем еще одно чрезвычайно важное свойство атомов, определяющее весь облик окружающего нас мира: способность

атомов соединяться между собой в более крупные частицы, начиная от двухатомных молекул и до огромных молекул, содержащих тысячи атомов, а также кристаллических структур, в которых число атомов зависит от величины кристалла.



Молекула — частица вещества, состоящая из связанных между собой атомов.



Задание 1.2. Как можно себе представить и с чем сравнить состояние вещества, если бы атомы не могли соединяться в многоатомные частицы?

Вещества и соответствующие им молекулы изображают формулами, составленными из символов химических элементов и индексов, обозначающих число атомов каждого элемента. Индекс «1» при символах элементов не ставят. Для последовательности записи элементов в молекуле единого правила нет. Кислород обычно записывают на последнем месте. Водород в кислотах ставят на первом месте, а в органических соединениях после углерода.



Пример 1.2. Молекула серной кислоты состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Напишите ее формулу.

Решение. Записываем символы химических элементов и добавляем индексы: H_2SO_4 .

Молекулы имеют определенную массу, зависящую от их состава.



Относительная молекулярная масса M_r (далее для краткости молекулярная масса) — это характеристика вещества и составляющих его молекул, представляющая собой отношение массы молекулы, выраженной в а.е.м., к 1 а.е.м.

При соединении атомов в молекулы масса с большой степенью точности сохраняется. Поэтому *молекулярная масса M_r* равна сумме атомных масс:

$$M_r = \sum N_i A_{r_i} \quad (1.1)$$

где i — условный номер элемента в порядке перечисления в формуле, N_i — число атомов данного элемента.



Пример 1.3. Вычислите молекулярную массу серной кислоты.

Решение. Находим атомные массы элементов, округляя их до целых чисел, и применяем формулу (1.1):

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Пример 1.4. Сколько молекул содержится в 5 г серной кислоты?

Решение. Задача решается так же, как в случае вычисления числа атомов (пример 1.1).

$$1 \text{ молекула } \text{H}_2\text{SO}_4 - 98 \text{ а.е.м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г/а.е.м.}$$

$$x \text{ молекул } \text{H}_2\text{SO}_4 - 5 \text{ г}$$

$$x = \frac{1 \cdot 5 \text{ г}}{98 \text{ а.е.м.} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г/а.е.м.}} = 3,07 \cdot 10^{22}.$$

Рассмотрим элементный состав и строение молекул некоторых веществ.

Мы постоянно находимся в контакте с двухатомными молекулами кислорода (O_2) и азота (N_2), из которых состоит газовая смесь, называемая воздухом. Есть также двухатомные молекулы, состоящие из разных атомов: молекула угарного газа CO , молекула хлороводорода HCl .

Среди веществ, состоящих из трехатомных молекул, наиболее важна вода — H_2O . Молекулярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ а.е.м.}$ Это одна из самых легких молекул. Чем доказывается состав и молекулярное строение воды? Вода образуется при взаимодействии определенных масс простых веществ водорода и кислорода. Это превращение может быть осуществлено в виде горения водорода в кислороде (наподобие горения газа в домашних плитах) или в виде взрыва смеси газов H_2 и O_2 . Оказывается, что в расчете на 1 г водорода во взаимодействии всегда участвует 8 г кислорода и образуется 9 г воды. Отношение масс 1:8 такое же, как отношение масс двух атомов водорода и одного атома кислорода. Из этого и выводится формула H_2O . Воду можно разложить на простые вещества электролизом. При этом на каждые 9 г воды получают 1 г водорода и 8 г кислорода. Надо отметить, что разложение воды на водород и кислород несколько не похоже на разделение смеси веществ. В смеси присутствуют кристаллы, порошки, капельки или отдельные молекулы (как в воздухе) нескольких разных веществ. Вода же состоит только из молекул H_2O , и разложение воды означает разрушение этих молекул.

Молекулы воды, да и все другие не гигантские молекулы, невозможно увидеть ни в один существующий микроскоп. Но все же методом дифракции рентгеновских лучей (рентгеноструктурным анализом) точно определяют расположение атомов в твердом веществе и наличие молекул.

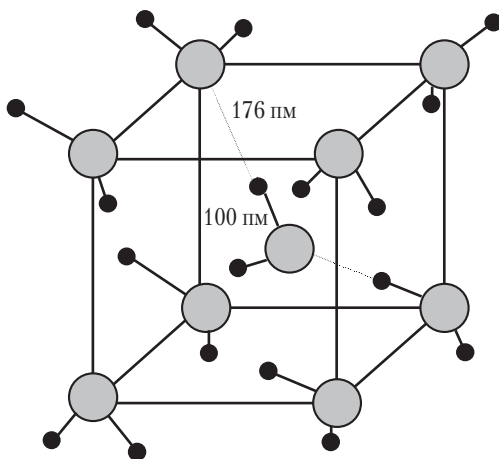


Рис. 1.7. Структура водяного льда

Структура твердой воды (льда) показана на рис. 1.7. Хорошо видно, что к каждому атому кислорода приближены два атома водорода на расстояние 100 *нм*. Эти два ближайших атома водорода связаны с атомом кислорода, составляя молекулу H_2O . Следующее по величине расстояние Н–О составляет 176 *нм*. Между этими атомами прочной связи нет, и они принадлежат разным молекулам. Лучшего доказательства того, что вода состоит из молекул, и не требуется!



Задание 1.3. Не кажется ли вам, что некоторые расстояния на рис. 1.7 короче указанного 100 *нм*? Объясните это.

Молекулы изображают с помощью различных моделей и схем (рис. 1.8). Атомы проще всего представить в виде сферических частиц разных размеров (в соответствии с данными исследований). На модели *a* атомы кислорода и водорода изображены в виде

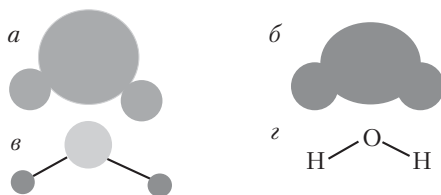
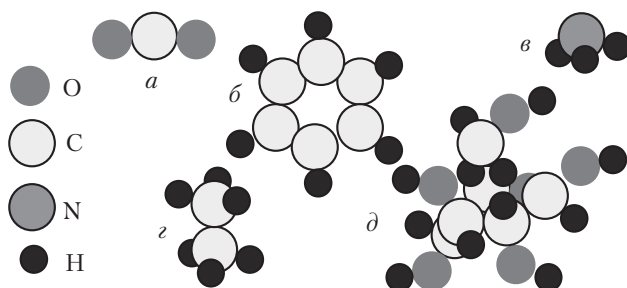


Рис. 1.8. Графические изображения молекулы воды

соприкасающихся сфер. На модели *б* учтена деформация атомов при их соединении в молекулу. На модели *в* и на рис. 1.7 радиусы атомных сфер уменьшены по отношению к расстоянию между центрами атомов. Это позволяет лучше видеть расположение атомов в объемной структуре. Линия, соединяющая атомы, означает наличие связи между ними. Схема *г* наиболее условна. Здесь атомы изображены символами элементов. Это так называемая *структурная формула* молекулы. Так изображают все молекулы. В структурной формуле молекулы воды учитывается взаимное расположение атомов кислорода и водорода: согласно результатам исследований, угол между связями составляет $104,5^\circ$. Учитывая расположение атомов, молекулу воды называют *угловой*.

На рис. 1.9 изображены модели молекул еще нескольких сложных веществ. Трехатомные молекулы углекислого газа CO_2 в отличие от молекул воды линейные: три атома находятся на одной прямой линии. В молекуле бензола C_6H_6 все атомы расположены в одной плоскости, причем атомы углерода соединены в правильный шестиугольник. Молекулу аммиака можно осмыслить как трехгранную пирамиду, в вершине которой расположен атом азота, а в углах основания — атомы водорода. Молекула этана C_2H_6 состоит как бы из двух половинок CH_3 , которые могут вращаться независимо одна от другой вокруг оси, проходящей через атомы углерода. Значительно сложнее строение молекулы глюкозы $C_6H_{12}O_6$. В ней 5 атомов углерода и один атом кислорода образуют шестиугольник, искаженный наподобие листа бумаги, у которого два противоположных уголка отогнуты вверх и вниз. Остальные атомы присоединены к атомам углерода несколько выше и ниже шестиугольника. Эти примеры дают лишь предварительное представление о сложности, разнообразии и красоте молекул.

**Рис. 1.9.** Модели некоторых молекул:

a — углекислый газ, *б* — бензол, *в* — аммиак, *з* — этан, *д* — глюкоза



Задание 1.4. По рис. 1.9 нарисуйте структурные формулы углекислого газа, аммиака, этана и глюкозы.

Молекулы, а следовательно, и состоящие из них вещества, характеризуются определенным элементным составом, который выражают в *массовых долях*. Это отношение массы данного элемента в молекуле к массе молекулы:

$$\omega_i = \frac{A_i N_{ni}}{\sum A_i N_{ni}}. \quad (1.2)$$



Пример 1.5. Рассчитайте массовые доли химических элементов в глюкозе.

Решение

1. Найдем молекулярную массу глюкозы $C_6H_{12}O_6$:

$$M_r = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180.$$

2. Вычислим массовые доли элементов:

$$\omega(C) = 6 \cdot 12 / 180 = 0,40 \text{ (40\%);}$$

$$\omega(H) = 12 \cdot 1 / 180 = 0,067 \text{ (6,7\%);}$$

$$\omega(O) = 6 \cdot 16 / 180 = 0,533 \text{ (53,3\%).}$$

Пример 1.6. В химическом соединении, состоящем из углерода и серы, массовая доля углерода 15,8%. Установите формулу вещества.

Решение. Массовая доля, выраженная в процентах, равна числу массовых частей элемента на 100 массовых частей вещества. Найдим массу серы, приходящуюся на 1 атом углерода:

$$15,8 \text{ масс.ч. углерода} - (100 - 15,8) \text{ масс.ч. серы;}$$

12 а.е.м. углерода — x а.е.м. серы.

$$x = 12 \cdot (100 - 15,8) / 15,8 = 64.$$

$A_r(S) = 32$, следовательно, число атомов серы

$$N(S) = 64 \text{ а.е.м.} / 32 \text{ а.е.м.} = 2.$$

Получаем формулу вещества CS_2 .

При исследовании строения веществ иногда обнаруживается расхождение между *молекулярной* и *простейшей* формулами вещества.



Пример 1.7. Газ этан состоит из 20% водорода и 80% углерода по массе. Установите его формулу.

Решение. Поступаем как в примере 1.6:

80 масс.ч. углерода — 20 масс.ч. водорода;

12 а.е.м. углерода — x а.е.м. водорода.

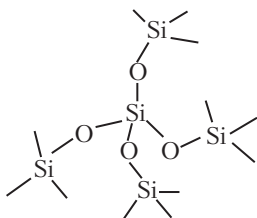
$$x = 12 \cdot 20 / 80 = 3 \text{ а.е.м.}; N(H) = 3 \text{ а.е.м.} / 1 \text{ а.е.м.} = 3.$$

Получаем простейшую формулу CH_3 . В действительности этан состоит из молекул C_2H_6 (см. рис. 1.9). Это молекулярная формула этана, и именно ее всегда используют при решении различных вопросов, связанных с этим веществом.

Исходя из существования молекул кажется очевидным постоянство состава веществ. На самом деле постоянство состава было установлено еще до доказательства существования молекул, и это было одним из аргументов в пользу их реальности. Закон постоянства состава был сформулирован Ж.Л. Прустом в 1806 г.

Долгое время считалось, что все вещества, тем более многоэлементные, состоят из молекул. Такое представление иногда складывается и в наше время, но оно ошибочно. Возьмем из табл. 1.1 формулы пищевой соли $NaCl$ и кварца SiO_2 . Рентгеноструктурным анализом установлено, что в этих веществах атомы разных видов определенным образом чередуются, не образуя обособленных групп, которые можно было бы считать молекулами.

В кварце каждый атом кремния симметрично окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода находится между двумя атомами кремния, причем все расстояния в ближайшем окружении атомов одинаковы:



Такое расположение атомов не похоже на структуру воды в форме льда. Здесь не видно отдельных молекул SiO_2 . Все атомы, имеющиеся в кристалле, объединены сеткой связей как бы в единую молекулу. В структуре хлорида натрия NaCl (рис. 1.10) каждый атом натрия симметрично окружен шестью атомами хлора, расположенными на равных расстояниях. Одновременно и атомы хлора окружены также симметрично шестью атомами натрия. Попробуйте увидеть здесь отдельные молекулы NaCl . Очевидно, что молекул в структуре хлорида натрия нет. Структуры, подобные кварцу и поваренной соли, называются *каркасными* и *ионными* (какое между ними различие — будет разъяснено позднее). Структуры, подобные воде, т.е. построенные из молекул, называются *молекулярными*.

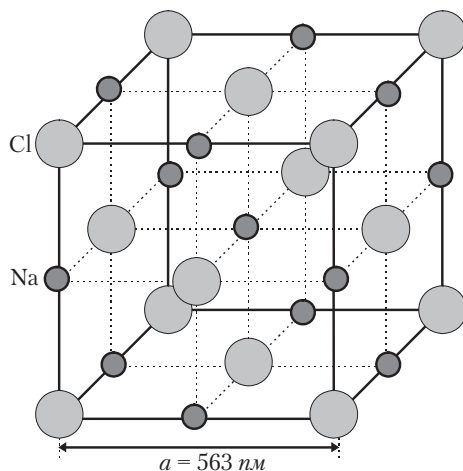


Рис. 1.10. Кристаллическая структура хлорида натрия. Показана элементарная ячейка — наименьший объем кристалла, переносом которого вдоль осей координат можно получить весь кристалл

Различие веществ с молекулярными и немолекулярными структурами обнаруживается не только рентгеноструктурным анализом. При обычных условиях вещества с молекулярными структурами представляют собой жидкости, газы или заметно летучие твердые вещества. Вспомните своеобразно пахнущие белые кристаллы нафталина. Запах указывает на летучесть вещества. Известно также, что не только жидкая вода, но и лед испаряются. Поместив стекло с каплей воды в морозильную камеру, можно убедиться в том, что через несколько дней образовавшийся лед исчезает. Это явление называется *возгонкой*. Оно характерно только для веществ с молекулярной структурой.

Что же, если не молекулы, означают химические формулы веществ с каркасными и ионными структурами? Можно считать, что это условные частицы с минимальным числом атомов, соответствующим составу вещества. В хлориде натрия имеется равное число атомов натрия и хлора, что дает формулу NaCl . Рассматривая структуру оксида кремния, можно заметить, что каждому атому кремния принадлежат 4 «половинки» атомов кислорода. Это соответствует двум целым атомам. Получается формула SiO_2 . Под этими формулами подразумеваются не реальные молекулы, а условные частицы, называемые *формульными единицами*. Для них предложен также термин *толика*.



Структурные единицы вещества — это реальные (атомы, молекулы) или условные (формульные единицы) частицы, достаточное число которых может составить любую порцию вещества.

Масса как молекулы, так и формульной единицы, выраженная в *а.е.м.*, называется молекулярной массой. В табл. 1.4 показано, какие виды структурных единиц соответствуют некоторым типам веществ.

Формульные единицы веществ в отличие от молекул не всегда возможно адекватно изобразить структурными формулами. Например, структурная формула $\text{Na}-\text{Cl}$ не дает правильного представления о строении хлорида натрия, так как на самом деле атомы натрия и хлора связаны с шестью соседними атомами. Эта формула приобретает смысл для газового состояния соли (температура кипения хлорида натрия 1490°C), в котором действи-

тельно имеются молекулы NaCl. Но, как правило, говоря о поваренной соли, мы подразумеваем твердое вещество.

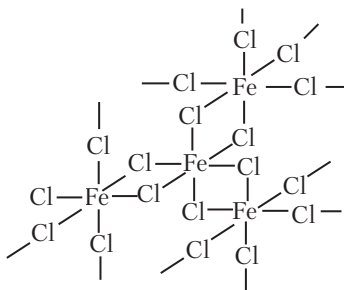
Таблица 1.4

Структурные единицы веществ

Вид структурной единицы	Типичные вещества
Молекулы	Большинство газов, жидкости, летучие твердые вещества
Атомы	Металлы, благородные газы, алмаз
Формульные единицы (толики)	Вещества с каркасными и ионными кристаллическими структурами — соли, соединения металлов с кислородом

Вопросы и задачи

1. Сохраняются ли молекулы при химических превращениях?
2. Почему вещества с молекулярной структурой летучи и легкоплавки?
3. В природе существуют две разновидности атомов хлора с атомными массами 35 (^{35}Cl) и 37 (^{37}Cl). Сколько существует разновидностей молекул хлора? Напишите их формулы.
4. Вычислите молекулярные массы гидрокарбоната натрия, оксида углерода(IV), нафталина, перманганата калия и серы.
5. Рассчитайте массовые доли элементов в: а) карбонате кальция; б) лимонной кислоте; в) аммиаке.
6. Химическое соединение AlX_3 имеет молекулярную массу $M_r = 267$. Определите элемент X.
7. Сколько молекул содержится в 0,2 г серной кислоты?
8. Химическое соединение кремния с водородом имеет молекулярную массу $M_r = 32$. Определите формулу вещества.
9. На схеме показана структура соединения железа с хлором:



Напишите химическую формулу вещества.

1.5. ВАЛЕНТНОСТЬ

Молекулы и кристаллические структуры образуются благодаря притяжению атомов и связыванию их между собой. Поскольку атомы представляют собой физические микрообъекты, то и вопрос о природе связей между ними решается (но полностью пока не решен) физикой. Но это важнейшая проблема и для химии, что уже подчеркивалось выше, и по этой причине связи между атомами называют *химическими связями*. Сущность химической связи можно понять только на основе строения атомов (раздел 5.2). Пока же мы рассмотрим химические связи формально: сколько их может образоваться, какие свойства связей непосредственно проявляются в строении молекул.

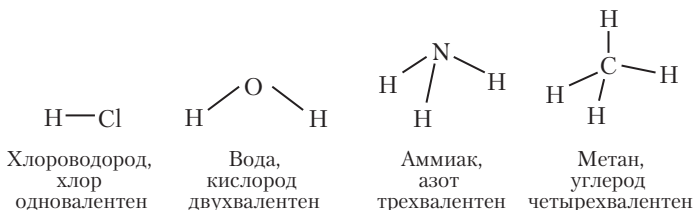


*Способность атомов соединяться между собой называется валентностью (лат.: **valentia** — сила).*

Размышляя над составом и строением молекул, а также над способностью веществ к химическому взаимодействию, можно сделать два важных вывода о свойствах валентности и химических связей.

1. Валентность имеет определенную направленность. Это вытекает из геометрических характеристик молекул, т.е. из взаимного расположения атомов (см. рис. 1.9).

2. Валентность атома насыщается, а ее величина равна числу химических связей. Согласно рис. 1.8, изображающему молекулу воды, атом кислорода двухвалентен, так как образует две химические связи с водородом, а водород одновалентен. Постоянны ли эти валентности? В разных молекулах несколько атомов водорода могут быть одновременно связаны с некоторым другим атомом, но к атому водорода более одного атома не присоединяется. Следовательно, водород одновалентен, и по нему можно определять валентность других атомов:



На этой схеме показана валентность четырех химических элементов по водороду. Что можно сказать о валентности других элементов? В этом необходимую помощь оказывает таблица Менделеева. В ее группах (столбцах) с IA по IVA типичная валентность атомов равна номеру группы. В группах с VA по VIIIA валентность равна разности между числом 8 и номером группы. Зная это, можно предсказывать состав множества химических соединений.



Задание 1.5. Определите валентность брома и напишите структурные формулы соединений брома с водородом и углеродом.

Задание 1.6. Напишите структурную формулу соединения фосфора с водородом.

В одну и ту же группу таблицы Менделеева входят элементы со сходным строением атомов, вследствие чего и валентности их оказываются одинаковы. Однако, чтобы избежать ошибок, следует иметь в виду, что таблица Менделеева отражает общий закон периодичности, который наряду со сходством элементов подразумевает и закономерное изменение свойств. Поэтому для надежного предсказания валентности атомов необходимо во всех подробностях изучить явление периодичности и строение атомов (разделы 5.1 и 5.2).

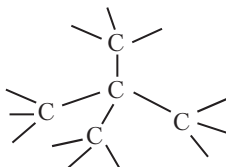
Кратные связи. Одно из химических соединений углерода с кислородом — хорошо известный углекислый газ CO_2 . Какова валентность углерода и кислорода в молекуле CO_2 ? Устойчивость этой молекулы дает основание считать связи углерода с кислородом двойными: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Тогда валентность углерода и кислорода остается такой же, как в их соединениях с водородом. Двойная связь имеется также между атомами кислорода в молекуле простого вещества: $\text{O}=\text{O}$.

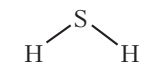
Атомы могут соединяться и тройными связями. Простое вещество азот N_2 характеризуется необычайной устойчивостью. Учитывая, что в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, устойчивость молекулы N_2 легко объяснить наличием тройной связи: $\text{N}\equiv\text{N}$.

Кратность связи более 3, по-видимому, не встречается. Ожидать появления четверной связи мы могли бы у атомов четырехвалентного углерода. Однако молекула C_2 с четверной связью не

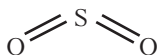
существует. Вместо молекул C_2 углерод образует кристаллические структуры алмаза и графита. В каркасной кристаллической структуре алмаза связи между атомами углерода простые (одинарные):



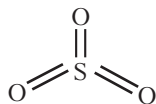
Переменные валентности. Только что мы убедились, что углерод и кислород в углекислом газе сохраняют свои обычные валентности — 4 и 2 соответственно. Но эти элементы образуют еще одно химическое соединение — угарный газ CO . Считая, что кислород остается двухвалентным, мы сделаем вывод, что углерод бывает не только четырехвалентным, но и двухвалентным. Переменная валентность встречается у большинства химических элементов и представляет собой обычное явление. Многие элементы проявляют разную валентность в соединениях с водородом и кислородом. Например, сера в соединении с водородом двухвалентна, а в соединениях с кислородом четырех- и шестивалентна:



Сероводород



Оксид серы (IV)



Оксид серы (VI)

Координационное число. При дальнейшем изучении химии у нас будет достаточно примеров веществ, для осмысления которых потребуются различные добавления к изложенным представлениям о валентности. Пока же остановимся еще на вопросе о валентности атомов в кристаллических структурах каркасного и ионного типа. В разделе 1.4 уже рассмотрена структура хлорида натрия. Согласно положению в периодической системе элементов, натрий и хлор одновалентны. С этой точки зрения понятна формула $NaCl$. Но мы знаем, что молекулы $NaCl$ имеются только в газообразной соли. В кристаллической структуре твердой соли

как натрий, так и хлор взаимно окружены шестью одинаково расположенными атомами. Странно ведут себя одновалентные атомы! Имеет ли смысл называть их одновалентными? На этом примере выясняется, что величина валентности может во многих случаях означать не действительное число химических связей, а определенное состояние атома. Так, например, натрий в хлориде натрия находится в одновалентном состоянии, образуя в газообразном веществе одну связь с хлором, а в кристаллическом — 6 связей. Вообще, совпадение валентности с числом связей характерно для веществ с молекулярной структурой. В веществах с каркасными и ионными структурами такого совпадения часто не наблюдается.

Для характеристики действительного числа связей у атомов в конкретном веществе используют понятие *координационное число* (сокращенно КЧ).



Координационное число — это число атомов, составляющих ближайшее окружение данного атома в молекуле или кристаллической структуре и образующих с ним химические связи.



Пример 1.8. Какую валентность и координационное число имеет железо в соединении FeCl_3 ?

Решение. Атом железа связан с тремя атомами одновалентного хлора и, следовательно, находится в трехвалентном состоянии. В твердом состоянии КЧ железа равно 6, как показывает схема кристаллической структуры в вопросе 9 раздела 1.4.

Вопросы и задачи

1. Перекись водорода состоит из водорода и кислорода и имеет молекулярную массу $M_r = 34$. Сделайте простейшие предположения о строении молекулы и валентности атомов в ней.
2. Сера образует с хлором соединения состава S_2Cl_2 , SCl_2 и SCl_4 . Какова валентность серы в этих веществах?
3. Нарисуйте модели молекул этана, пропана C_3H_8 , этилена C_2H_4 и фторида кислорода, как на рис. 1.9.
4. В чем различие понятий валентности и координационного числа? В чем их сходство?
4. Рассчитайте валентность аргона. Соответствует ли результат вашему представлению об аргоне?
5. Перечислите важнейшие свойства химических связей.

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

2.1. УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Превращения веществ называют химическими реакциями. Термическое разложение сахара, образование осадка гипса, выделение углекислого газа при действии уксуса на мел — все это примеры химических реакций (или просто реакций). Их записывают в виде уравнений на основе закона сохранения массы.



Суммарная масса веществ до реакции равна суммарной массе веществ после реакции.

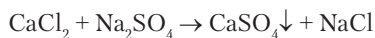
Закон сохранения массы был установлен в 1756 г. М.В. Ломоносовым (1711–1765) в результате точного взвешивания веществ до и после реакции. При прокаливании металлов на воздухе их масса увеличивается вследствие поглощения кислорода, но в начале XVIII в. это явление еще не было правильно объяснено. Ломоносов прокаливал металлы в запаянной стеклянной реторте и установил, что масса реторты вместе с ее содержимым не изменяется. При вскрытии реторты в нее входил воздух, что указывало на уменьшение количества воздуха в ходе реакции, чем и объяснялось увеличение массы металла. Из этого Ломоносовым был сделан вывод о сохранении массы при любых превращениях вещества. Следует отметить, что всеобщую известность получили более поздние работы А. Лавуазье (1743–1794), который установил закон сохранения массы в 1789 г.

Учитывая также сохранение атомов при химических реакциях, можно дать более конкретное правило, лежащее в основе написания уравнений:



Число атомов каждого химического элемента при химических реакциях не изменяется.

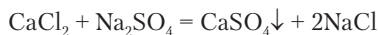
Составим уравнение реакции для превращения хлорида кальция CaCl_2 и сульфата натрия Na_2SO_4 в сульфат кальция (гипс) CaSO_4 и хлорид натрия NaCl :



Исходные вещества

Продукты

Исходные вещества, написанные слева от стрелки, называют также реагентами. Исходные вещества и продукты реакции объединяют под общим термином реактанты. В написанной схеме реакции слева и справа от стрелки (знака превращения) имеется равное число атомов кальция, серы и кислорода. Остается уравнивать число атомов натрия и хлора. Для этого ставим перед формулой NaCl коэффициент 2. После этого получается уравнение реакции, и знак превращения можно заменить на знак равенства:



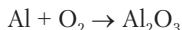
Стрелка у формулы сульфата кальция означает выпадение вещества из раствора в осадок. Коэффициенты перед формулами веществ называются *стехиометрическими коэффициентами* ν (читается: ню). Стехиометрические коэффициенты имеются у всех формул веществ, но коэффициент $\nu = 1$ не пишется. В составленном нами уравнении отличается от единицы только $\nu_{\text{NaCl}} = 2$. Согласно установившимся правилам написания уравнений реакций, стехиометрические коэффициенты должны быть минимальными не дробными числами. Под каждой формулой в уравнении подразумевается любое одинаковое число N структурных единиц вещества. Следовательно, составленное нами уравнение реакции означает: N структурных единиц CaCl_2 реагируют с N структурными единицами Na_2SO_4 , образуя N структурных единиц CaSO_4 и $2N$ структурных единиц NaCl .

В тех случаях, когда известны как исходные вещества, так и продукты химической реакции, составление уравнения сводится

к определению стехиометрических коэффициентов. При этом необходима четкая последовательность рассуждений, вытекающая из внимательного рассмотрения формул веществ.

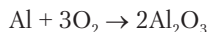


Пример 2.1. Раскаленный алюминий горит в кислороде с образованием продукта белого цвета в виде дыма — это оксид алюминия:

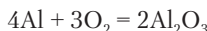


Составьте уравнение реакции.

Решение. Определение коэффициентов ν следует начать с подсчета тех атомов, число которых слева и справа отлично от единицы. Здесь это кислород: слева 2 атома, справа — 3. Наименьшее общее кратное этих чисел 6. Делением его на 2 и 3 получаем коэффициенты:

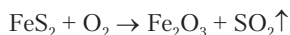


Справа оказалось $2 \cdot 2 = 4$ атома алюминия. Ставим коэффициент 4 перед алюминием слева:



Уравнение написано.

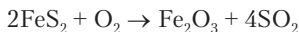
Пример 2.2. Природное вещество (минерал) пирит FeS_2 , золотистого цвета, реагирует с кислородом при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$, образуя красный оксид железа Fe_2O_3 и оксид серы SO_2 , газ с удушливым запахом:



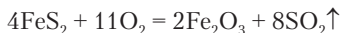
(стрелка означает выделение газа).

Составьте уравнение реакции.

Решение. В этой реакции уравнивание нельзя начинать с кислорода, так как сначала необходимо установить правильное соотношение числа атомов железа и серы (1:2) слева и справа. Это соотношение задано формулой пирита. Справа на имеющиеся 2 атома железа должно приходиться 4 атома серы. Одновременно ставим коэффициент 2 к формуле пирита:



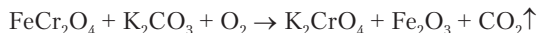
Справа имеется 11 атомов кислорода. Это приводит к дробному коэффициенту 5,5 у молекулы O_2 слева. Поэтому удваиваем все коэффициенты и получаем уравнение:



Обратите внимание, что при составлении уравнений каждую формулу принимают за одну структурную единицу.

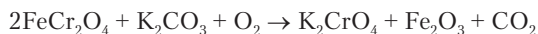


Пример 2.3. Уравнения реакций могут быть очень сложными, с тремя и более исходными веществами и продуктами. Минерал хромит FeCr_2O_4 , черно-коричневые кристаллы, перерабатывают обжигом, т.е. высокотемпературной реакцией с кислородом в присутствии карбоната калия K_2CO_3 :

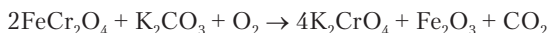


Составьте уравнение реакции.

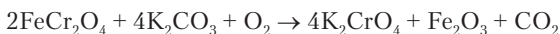
Решение. Составление уравнения данной реакции — задача довольно сложная. Сначала целесообразно уравнивать все атомы, кроме кислорода, так как последний входит в состав всех исходных веществ и продуктов. Уравнивая в первую очередь железо, которого справа имеется 2 атома, мы поставим коэффициент 2 к хромиту железа:



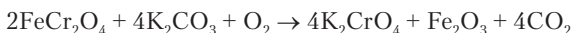
В написанной схеме слева 4 атома хрома. Поэтому ставим коэффициент 4 к хромату калия справа:



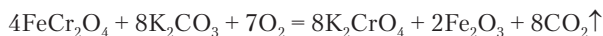
Теперь, чтобы уравнивать калий, нужен коэффициент 4 перед карбонатом калия слева:



Следующий шаг состоит в уравнивании углерода:



После этого слева (без учета O_2) недостает 7 атомов кислорода. Чтобы не ставить кислород с дробным коэффициентом 3,5, удваиваем все коэффициенты и получаем уравнение:

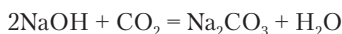


Химические реакции могут идти последовательно в две или несколько стадий. В таких реакциях продукт предшествующей стадии играет роль исходного вещества для последующей. В случае последовательно протекающих реакций можно составлять уравнения как для отдельных стадий, так и для суммарного процесса.



Уравнения химических реакций можно складывать и вычитать по обычным правилам алгебры.

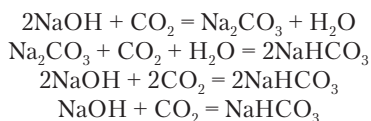
Углекислый газ поглощается раствором гидроксида натрия NaOH , называемого также *едким натром*, с образованием карбоната натрия (соды) Na_2CO_3 :



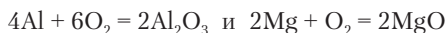
Если, например, исходный раствор содержит 15 г гидроксида натрия на 85 г воды (в сумме это 100 г раствора), то из раствора выделяется 3,5 г белых кристаллов соды, а остальная сода остается в насыщенном растворе. При дальнейшем пропускании углекислого газа в этот раствор масса осадка продолжает увеличиваться и достигает 21 г, но это уже осадок другого вещества — гидрокарбоната натрия (питьевой соды). Образовавшаяся на первой стадии сода продолжает реагировать с углекислым газом:



Выведем уравнение суммарной реакции:



Если две реакции протекают в смеси, но независимо одна от другой, то сложение уравнений приводит к ложным результатам. Например, если смесь опилок магния и алюминия реагирует с кислородом, то независимо идут две реакции:



Сложение их не имеет смысла.

Вопросы и задачи

1. Глюкоза при прокаливании превращается в уголь (простое вещество С) и воду в виде пара. Напишите уравнение реакции.
2. Составьте уравнения реакций:
 - а) $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$;
 - б) $\text{CS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2$;
 - в) $\text{Mg} + \text{NO} \rightarrow \text{MgO} + \text{N}_2$;
 - г) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$;
 - д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KCrO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
 - е) $\text{KClO}_3 + \text{P} \rightarrow \text{KCl} + \text{P}_2\text{O}_5$;
 - ж) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$;
 - з) $\text{CaH}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2 \uparrow$;
 - и) $\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
 - к) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2 \uparrow$;
 - л) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S} \downarrow$;
 - м) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

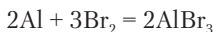
2.2. ПРИЗНАКИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции обнаруживаются по различным сопровождающим их явлениям.

Разогревание смеси веществ, свечение, световые вспышки, взрывы. Нетрудно понять, что все это результат выделения энергии. Химические реакции следует проводить с большой осторожностью, защищая в первую очередь глаза, держа сосуды с веществами на максимальном удалении от лица. Если результат реакции заранее не известен, то проводят опыты с очень малыми количествами веществ. Работы с летучими, ядовитыми, сильно пахнущими веществами нельзя проводить в закрытых помещениях без хорошей вытяжной вентиляции («тяги»).



Опыт 2.1. В толстостенную пробирку (рис. 2.1) помещают немного брома Br_2 , тяжелой красно-бурой жидкости с резким запахом, и алюминиевую стружку. Пробирку закрывают пробкой с длинной трубкой. Реакция идет сначала медленно, и изменения незаметны. Постепенно она ускоряется и заканчивается яркой вспышкой. Смесь разогревается, пары не прореагировавшего избытка брома поднимаются высоко по трубке. Уравнение реакции:



Изменение окраски. Вполне естественно, что исходные вещества и продукты реакции характеризуются разными свойствами. Они могут иметь совершенно разную окраску. Изменение окраски можно продемонстрировать многими интересными опытами.



Опыт 2.2. В пробирку с разбавленным раствором аммиака добавляют 3–5 капель раствора сульфата меди CuSO_4 . Появляется интенсивная фиолетовая окраска вследствие образования нового вещества:

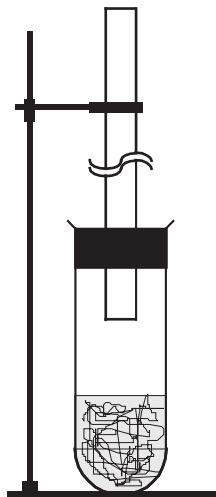
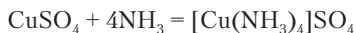


Рис. 2.1. Прибор для проведения реакции алюминия с бромом

Выделение газа. Газообразные вещества в качестве продуктов реакции могут выделяться из растворов, а также из расплавленных и твердых смесей. К поверхности жидкости поднимается множество пузырьков газа. Происходит разбрызгивание жидкости, чего следует остерегаться. Иногда образуется пена. При выполнении таких опытов сосуды нельзя плотно закрывать.



Опыт 2.3. В пробирку помещают кристаллический нитрат натрия NaNO_3 слоем около 5 мм. Осторожно нагревают в пламени газовой горелки до плавления (308°C). Начинается выделение пузырьков газа, в котором загорается тлеющая лучинка. Этим доказывается, что выделяющийся газ — кислород. Из 0,5 г NaNO_3 выделяется более 60 см^3 кислорода.



Для сбора газа в виде индивидуального вещества применяют различные приборы, один из которых показан на рис. 2.2. С образованием или поглощением газообразных веществ связано появление и исчезновение запаха. Это также практически важный признак протекания химических реакций.

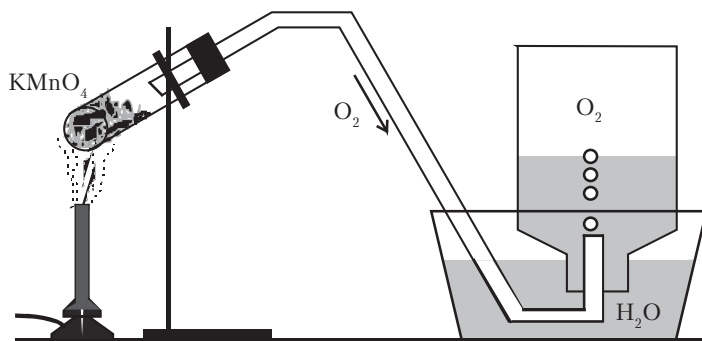
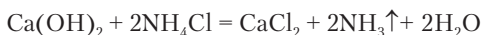


Рис. 2.2. Прибор для получения газа



Опыт 2.4. В фарфоровой ступке растирают порошок гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с хлоридом аммония NH_4Cl . Появляется запах аммиака:

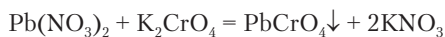


Образование осадков. Химические реакции в растворах часто приводят к образованию веществ, не растворимых в воде или

других жидкостях. Обычно рассматриваются реакции в водных растворах.



Опыт 2.5. К раствору нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют раствор хромата калия K_2CrO_4 желтого цвета. Появляется нерастворимое ярко-желтое вещество хромат свинца PbCrO_4 , оседающее на дно сосуда. Это вещество применяется в качестве пигмента — *желтый крон*



Задание 2.1. Какие условия способствуют протеканию химических реакций? Для ответа используйте данные приведенных примеров, а также свои наблюдения и предположения.

Задание 2.2. В две пробирки с раствором нитрата свинца добавили раствор хромата калия, не измеряя объема. После оседания хромата свинца на дно раствор в одной из пробирок оказался желтым, а в другой бесцветным. Что будет наблюдаться при повторном добавлении в пробирки раствора хромата калия?

2.3. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА

Выше была рассмотрена химическая реакция между хлоридом кальция и сульфатом натрия, в результате которой получается раствор поваренной соли. Теперь обратим внимание на то, что раствор после осаждения гипса мог содержать не только NaCl , но и не вступивший в реакцию *избыток* одного из взятых веществ: CaCl_2 или Na_2SO_4 . Тогда раствор оказался бы не соленым, а горько-соленым. Это приводит нас к следующему выводу: при осуществлении химических реакций вещества реагируют в соотношениях, определяемых стехиометрическими коэффициентами, а не в тех соотношениях, в каких они смешаны.



Смесь, в которой число структурных единиц каждого реагента пропорционально стехиометрическому коэффициенту, называется стехиометрической.

Уравнение реакции между CaCl_2 и Na_2SO_4 показывает, что оба вещества прореагируют без остатка, если взято равное число их структурных единиц. Однако непосредственно отсчитать нужное число структурных единиц вещества невозможно. Вещества берут в виде отдельных проб (порций) по массе или по объему,

но при этом необходимо знать, сколько структурных единиц содержится в этих порциях. Предположим, что раствор содержит 3,55 г сульфата натрия. Какую массу хлорида кальция необходимо взять для получения стехиометрической смеси веществ? Мы уже могли бы решить эту задачу, руководствуясь примером 1.4:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{SO}_4) &\rightarrow \text{число структурных единиц } \text{Na}_2\text{SO}_4 = \\ &= \text{число структурных единиц } \text{CaCl}_2 \rightarrow m(\text{CaCl}_2). \end{aligned}$$



Задание 2.3. Проведите расчет по намеченной схеме.

Однако такие вычисления практически не используются, потому что они связаны с применением очень больших и очень малых чисел. Есть более простой метод расчета на основе понятия *количество вещества*.

Количество вещества n — это мера числа структурных единиц, определяемая выражением

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}, \quad (2.1)$$

где $N(X)$ — число структурных единиц вещества X в реально или мысленно взятой порции вещества, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ — постоянная (число) Авогадро, широко используемая в науке, одна из фундаментальных физических постоянных.

В Приложении 2 дано более точное значение N_A . Порция вещества, содержащая N_A структурных единиц, представляет собой единичное количество вещества — 1 моль. Таким образом, количество вещества измеряется в единицах *моль*, а постоянная Авогадро имеет единицу измерения $1/\text{моль}$ (моль^{-1}).

При всевозможных рассуждениях и расчетах, связанных со свойствами вещества и химическими реакциями, понятие «количество вещества» полностью заменяет *число структурных единиц*. Благодаря этому отпадает необходимость использовать большие числа. Например, вместо того чтобы сказать «взято $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц воды», мы скажем: взят 1 моль воды.

Всякая порция вещества характеризуется и количеством вещества, и массой. Связь между этими величинами определяется природой вещества.

Отношение массы к количеству вещества называется молярной массой (M):

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} \text{ г/моль.} \quad (2.2)$$

Молярная масса численно равна массе 1 *моль* вещества. Это важная количественная характеристика каждого вещества, зависящая от массы структурных единиц. Число Авогадро установлено таким, что молярная масса вещества, выраженная в г/моль, численно совпадает с молекулярной массой M_r . Для молекулы воды $M_r = 18$. Это значит, что молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$. Пользуясь данными таблицы Менделеева, можно вычислять и более точные значения M_r и $M(X)$, но в учебных задачах по химии это обычно не требуется. Из всего сказанного понятно, насколько просто рассчитать молярную массу вещества. Поэтому формулу (2.2) практически используют для расчета количества вещества:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}. \quad (2.3)$$



Пример 2.4. Рассчитайте молярную массу питьевой соды NaHCO_3 .

Решение. Согласно формуле вещества, $M_r = 23 + 1 + 12 + 3 \cdot 16 = 84$. Отсюда, по определению, $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$.

Пример 2.5. Какое количество вещества составляют 16,8 г питьевой соды?

Решение. $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$ (см. выше). По формуле (2.3):

$$n(\text{NaHCO}_3) = \frac{16,8 \text{ г}}{84 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,20 \text{ моль.}$$

Пример 2.6. Сколько структурных единиц питьевой соды находится в 16,8 г вещества?

Решение. По формуле (2.1):

$$N(\text{NaHCO}_3) = N_A \cdot n(\text{NaHCO}_3); n(\text{NaHCO}_3) = 0,20 \text{ моль}$$

(см. пример 2.5);

$$N(\text{NaHCO}_3) = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,20 \text{ моль} = 1,204 \cdot 10^{23}.$$

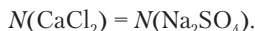
Пример 2.7. Сколько атомов находится в 16,8 г питьевой соды?

Решение. Питьевая сода, NaHCO_3 , состоит из атомов натрия, водорода, углерода и кислорода. Всего в структурной единице вещества $1 + 1 + 1 + 3 = 6$ атомов. Как было найдено в примере 2.6, данная

масса питьевой соли состоит из $1,204 \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Поэтому общее число атомов в веществе составляет

$$6 \cdot 1,204 \cdot 10^{23} = 7,224 \cdot 10^{23}.$$

Вернемся к решению задачи, предложенной в начале этого раздела (с. 50). Какую массу хлорида кальция необходимо взять, чтобы провести реакцию с 3,55 г сульфата натрия без остатка? Согласно уравнению реакции,



Следовательно, $n(\text{CaCl}_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4)$:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{3,55 \text{ г}}{142 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,025 \text{ моль}.$$

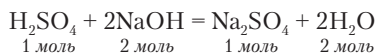
Найдем массу хлорида кальция:

$$m(\text{CaCl}_2) = 0,025 \text{ моль} \cdot 111 \text{ г/моль} = 2,78 \text{ г}.$$

Проверьте правильность использованных значений молярных масс. Решение задачи стало значительно короче.

Как было указано в разделе 2.1, под формулой вещества в уравнении реакции может подразумеваться любое число структурных единиц, фигурирующее в конкретном рассуждении, задаче, опыте. Теперь, опираясь на понятие количество вещества, мы можем сказать, что под формулой вещества в уравнении реакции подразумевается одинаковое для всех веществ количество вещества (*моль*), соответствующее конкретной задаче, опыту и т.д. Если каждой формуле в уравнении реакции соответствует 1 *моль* вещества, то такое превращение составляет 1 *оборот химической реакции* (1 *моль реакции*). В конкретных опытах осуществляется различное число ξ (кси) оборотов реакции.

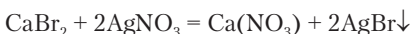
В учебных пособиях при решении задач записывают уравнение реакции с количеством вещества под формулами, например:



Эти количества вещества означают 1 *оборот* или 1 *моль* реакции, но термин *оборот реакции* авторы предпочитают не использовать.



Пример 2.8. В результате проведения обменной реакции в растворе



образовалось 56,4 г светло-желтого осадка бромида серебра. Сколько осуществлено оборотов данной реакции?

Решение. Найдем количество вещества продукта реакции AgBr.

$$M_r = 108 + 80 = 188, M(\text{AgBr}) = 188 \text{ г/моль.}$$

$$n(\text{AgBr}) = 56,4 \text{ г} / 188 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,3 \text{ моль.}$$

Образование 2 моль AgBr — 1 оборот реакции;

Образование 0,3 моль AgBr — ξ оборотов реакции:

$$\xi = 0,3 \text{ моль} / 2 \text{ моль} = 0,15.$$

Ответ: данное количество вещества AgBr соответствует 0,15 оборота реакции.

Вопросы и задачи

1. Что называется количеством вещества?
2. В каких единицах измеряется количество вещества?
3. В чем сходство и различие молекулярной и молярной массы?
4. Что означает постоянная Авогадро?
5. Рассчитайте молярные массы: а) карбоната кальция; б) перманганата калия; в) бензола.
6. Рассчитайте количество вещества: а) 14,7 г серной кислоты; б) 79 г перманганата калия; в) 9 г глюкозы.
7. Рассчитайте число структурных единиц в: а) 147 г серной кислоты; б) 1,1 г углекислого газа; в) 4,5 г глюкозы.
8. Прореагируют ли без остатка 66,2 г нитрата свинца и 38,8 г хромата калия (химическая реакция дана в разделе 2.2).
9. Какая масса фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ содержит столько же атомов кальция, как и 11,2 г оксида кальция CaO?
10. Рассчитайте массу образца гемоглобина, состоящего из такого же числа молекул, как 0,9 г воды. $M(\text{гемоглобин}) = 64\,600 \text{ г/моль}$.
11. Алюминий массой 324 г прореагировал с кислородом. Рассчитайте число оборотов реакции.

2.4. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРАВИЛО ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вещества вступают в химические реакции и образуются в результате реакций в определенных количественных соотношениях. Для проведения химических реакций приходится делать предварительные расчеты, чтобы получить заданное количество

продукта, затратить на это минимальное количество исходных веществ, произвести минимальное количество отходов. В разделе 2.3 уже была предложена схема расчета массы CaCl_2 , которая полностью прореагирует с 3,55 г Na_2SO_4 . Эта схема достаточно проста потому, что в реакцию вступают равные количества вещества (стехиометрические коэффициенты одинаковы). Для расчетов по уравнениям химических реакций с любыми коэффициентами в применяют *стехиометрическое правило*.

Для всех веществ в уравнении химической реакции отношения количества прореагировавшего (образовавшегося) вещества к стехиометрическому коэффициенту равны между собой:

$$\frac{n_i}{\nu_i} = n'. \quad (2.4)$$

Величина n' называется *приведенным количеством вещества*.

Для вывода формулы (2.4) достаточно использовать пропорциональность между количествами реагирующих веществ и стехиометрическими коэффициентами:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Преобразуя эту пропорцию, получим формулу (2.4).

Рассмотрим на нескольких примерах применение стехиометрического правила к расчетам по уравнениям химических реакций.



Пример 2.9. Какая масса кислорода необходима для образования оксида алюминия Al_2O_3 из 5,4 г алюминия?

Решение. Напишем уравнение реакции и молярные массы веществ под формулами:



На основании стехиометрического правила

$$\frac{n(\text{O}_2)}{3} = \frac{n(\text{Al})}{4}.$$

Делаем подстановку, используя формулу $n(\text{X}) = m(\text{X})/M(\text{X})$:

$$\frac{m(\text{O}_2)}{3M(\text{O}_2)} = \frac{m(\text{Al})}{4M(\text{Al})}.$$

Преобразуем уравнение и подставляем числовые значения:

$$m(\text{O}_2) = \frac{3 \cdot 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 5,4 \text{ г}}{4 \cdot 27 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 4,8 \text{ г}.$$

Решение можно представить также в виде матрицы, размещенной под формулами веществ в уравнении реакции:

	4Al	+	3O ₂	=	2 Al ₂ O ₃
<i>M</i> , г/моль	27		32		
<i>m</i> , г	<u>5,4</u>		4,8		
	↓		↑		
<i>n</i> , моль	0,2		0,15		
	↓		↑		
<i>n'</i> , моль	0,05	→	0,05		

В матрице подчеркнута масса алюминия, данная в условии задачи. Последовательность операций показана стрелками. Например, от массы алюминия 5,4 г направлена стрелка к количеству вещества 0,2 моль. Это значение получилось делением 5,4 на 27, согласно формуле $n = m/M$. Стрелка в последней строчке означает применение стехиометрического правила. Жирным шрифтом выделен ответ. При матричной записи решения становится не обязательным фиксировать на бумаге простейшие расчетные выражения по уравнениям (2.3) и (2.4).

Пример 2.10. При смешивании растворов хлорида кальция и нитрата серебра образовалось 2,01 г осадка хлорида серебра. Какие массы исходных веществ вступили в реакцию?

Решение. Применим еще раз два варианта записи решения. Для сокращения записи введем индексы в порядке расположения веществ в уравнении реакции.

1)	1		2		3		4
	CaCl ₂	+	2AgNO ₃	=	2AgCl	+	Ca(NO ₃) ₂
<i>M</i> , г/моль	111		170		143,5		
<i>m</i> , г	0,78		2,38		<u>2,1</u>		
	↑		↑		↓		
<i>n</i> , моль	0,007		0,014		0,014		
	↑		↑		↓		
<i>n'</i> , моль	0,007	←	0,007	←	0,007		

$$\left\{ \begin{array}{l} 2) \frac{n_1}{1} = \frac{n_3}{2}, \frac{m_1}{M_1} = \frac{m_3}{2M_3}; m_1 = \frac{111 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2,01 \text{ г}}{2 \cdot 143,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,78 \text{ г}; \\ \frac{n_2}{2} = \frac{n_3}{2}, \frac{m_2}{M_2} = \frac{m_3}{M_3}; m_2 = \frac{170 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2,01 \text{ г}}{143,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 2,38 \text{ г}. \end{array} \right.$$

Химические реакции в смесях произвольного состава.

Уравнением химической реакции задается соотношение между количествами вещества (а следовательно, и массами) реагирующих веществ и образующихся продуктов. При практическом осуществлении реакций исходные вещества не обязательно берутся в стехиометрическом соотношении. Это происходит по ряду причин. Часто для полного превращения одного вещества необходим избыток второго реагирующего вещества. Химическая реакция может проводиться с целью уничтожения какого-то ядовитого вещества, попавшего в окружающую среду. Точно определить его количество в этом случае невозможно, и реактивы для обезвреживания берут заведомо в избытке. Возникновение реакции может носить случайный характер в природе или при каких-либо авариях в быту, лабораториях и на заводах. При этом также получаются нестехиометрические смеси реагирующих веществ. Одни вещества оказываются в избытке, другие — в недостатке. Но во всех этих случаях реакции протекают в соответствии со своими уравнениями.

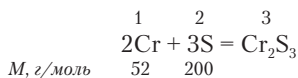


Количество вещества продуктов реакции определяется количеством реагента, взятого в недостатке.



Пример 2.11. Какая масса сульфида хрома Cr_2S_3 образуется в результате реакции в смеси 4,0 г порошка хрома с избытком измельченной серы?

Решение. Указание об избытке серы означает, что весь взятый хром вступит в реакцию. Рассчитываем *по недостатку*:



$$\frac{n_3}{1} = \frac{n_1}{2}, \frac{m_3}{M_3} = \frac{m_1}{2M_1}; m_3 = \frac{200 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 4,0 \text{ г}}{2 \cdot 52 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 7,7 \text{ г}.$$



Задание 2.4. Запишите решение этой задачи в матричной форме.



Пример 2.12. Какая масса осадка фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образуется по обменной реакции в растворе между 118,9 г фосфата калия K_3PO_4 и 99,9 г хлорида кальция?

Решение. Условием задачи заданы массы обоих реагирующих веществ. Возможно, что одно из веществ взято в недостатке, и масса продукта будет рассчитываться по нему. Запишем решение в виде матрицы.

	$2\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{KCl}$		
$M, \text{г/моль}$	212	111	310
$m, \text{г}$	<u>118,9</u>	<u>99,9</u>	86,8
	↓	↓	↑
$n, \text{моль}$	0,56	0,90	0,28
	↓	↓	↑
$n', \text{моль}$	0,28	0,30	0,28

Из сравнения величин n' реагентов видно, что прореагировать может по 0,28 моль вещества, и столько же образуется продукта реакции. Хлорид кальция оказался в избытке.

Рассматривая матрицу решения последнего примера, можно сделать вывод, что приведенное количество вещества равно числу оборотов реакции, которое теоретически можно провести с данной порцией вещества. С порцией хлорида кальция можно провести 0,3 оборота реакции, если взято столько же или больше фосфата калия, но его взято меньше. Поэтому проходит 0,28 оборота реакции.

Далее при переходе к решению более сложных задач целесообразно будет использовать понятие *изменение количества вещества*. Под изменением величины x всегда понимается разность между ее конечным и начальным значением:

$$\Delta x = x_{\text{к}} - x_{\text{о}}.$$

На основе этого понятия можно говорить, что исходные вещества — это те, количество которых убывает, а Δn отрицательно. Соответственно, продукты реакции — это те вещества, количество которых возрастает, а Δn положительно. В то время как при проведении опыта вещества могут быть взяты и смешаны в произвольных количествах, Δn подчиняется стехиометрическому

правилу. Поэтому само стехиометрическое правило более строго можно записать следующим образом:

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \Delta n'. \quad (2.5)$$

Рассмотрим решение более сложной задачи, в которой требуется провести расчеты для всех реагентов.



Пример 2.13. При смешивании растворов, содержащих 41 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 50 г хлорида бария BaCl_2 , прошла реакция с образованием осадка сульфата бария BaSO_4 . Рассчитайте массу осадка и массы веществ в растворе.

Решение. В данной задаче может обнаружиться избыток одного из реагентов. Тогда получится раствор с двумя растворенными веществами — избыток реагента и хлорид алюминия — и осадок сульфата бария. Будем использовать понятие изменение количества вещества $\Delta n'$. Ход решения задачи представим в виде матрицы. Для проверки правильности расчетов введем столбец «суммарная масса» (Σm).

	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	+	3BaCl_2	=	3BaSO_4	+	2AlCl_3	Σm
$M, \text{ г/моль}$	342		208		233		133,5	
$m_0, \text{ г}$	<u>41</u>		<u>50</u>		0		0	91
	↓		↓					
$n_0, \text{ моль}$	0,12		0,24		0		0	
	↓		↓					
$n'_0, \text{ моль}$	0,12		0,08		0		0	
			↓					
$\Delta n', \text{ моль}$	-0,08	←	-0,08	→	0,08	→	0,08	
	↓		↓		↓		↓	
$n'_\kappa, \text{ моль}$	0,04		0		0,08		0,08	
	↓		↓		↓			
$n_\kappa, \text{ моль}$	0,04		0		0,24		0,16	
	↓		↓		↓			
$m_\kappa, \text{ г}$	13,7		0		55,9		21,4	91
	в растворе				осадок		в растворе	

Таблица выглядит довольно сложной, но гораздо более сложной и длинной была бы запись решения задачи по отдельным действиям. Равенство масс реагентов до и после реакции подтверждает правильность расчетов. В дополнение к таблице представим на рис. 2.3 графическую схему решения.

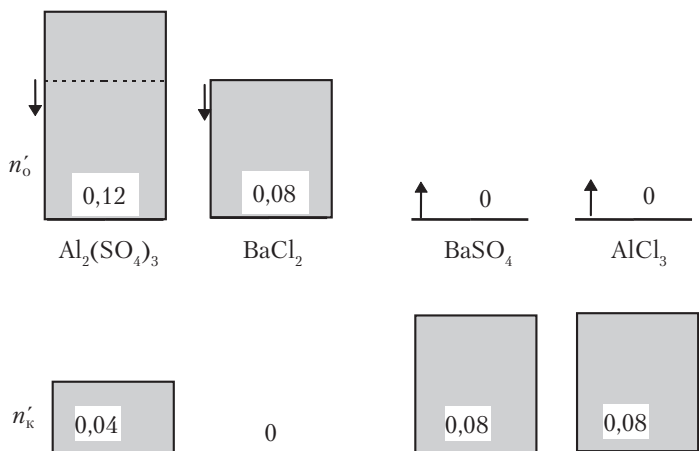


Рис. 2.3. Уменьшение количества вещества реагентов и увеличение количества вещества продуктов на одинаковую величину $\Delta n'$

Стехиометрическое правило можно применять также для решения задач на элементный состав химических соединений. В этом случае количество вещества элемента делят на его индекс в химической формуле.



Пример 2.14. Какая масса алюминия содержится в 200 г сульфида алюминия Al_2S_3 ?

Решение. Согласно стехиометрическому правилу,

$$\frac{n(\text{Al})}{2} = \frac{n(\text{S})}{3}; \quad \frac{m(\text{Al})}{2 \cdot M(\text{Al})} = \frac{m(\text{S})}{3 \cdot M(\text{S})}; \quad \frac{m(\text{Al})}{2 \cdot 27} = \frac{200 - m(\text{Al})}{3 \cdot 32}.$$

Ответ: $m(\text{Al}) = 72 \text{ г}$.

Пример 2.15. Массы углерода, фтора и хлора в одном из химических соединений относятся, как 1:3,17:5,92. Установите простейшую формулу вещества. Проверьте правильность полученной формулы, учитывая валентность атомов.

Решение. Запишем формулу вещества в виде $C_aF_bCl_d$. На основе стехиометрического правила для массы вещества, содержащей 1 г углерода, 3,17 г фтора и 5,92 г хлора, можно написать:

$$\frac{1}{12a} = \frac{3,17}{19b}; \quad \frac{1}{12a} = \frac{5,92}{35,5d}; \quad b = 2a; \quad d = 2a.$$

Индекс a оказался наименьшим. Принимая $a = 1$, получим: $b = 2$, $d = 2$. Таким образом, формула вещества — CF_2Cl_2 . Поскольку углерод четырехвалентен, а фтор и хлор одновалентны, полученная формула не вызывает сомнений.

Вопросы и задачи

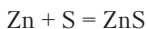
1. При реакции хлорида кальция и карбоната натрия в растворе в осадок выделилось 5,0 г карбоната кальция. Рассчитайте массу второго продукта реакции.
2. Какая масса алюминия необходима для получения железа из 580 г магнитного железняка по реакции $Fe_3O_4 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$?
3. В результате реакции оксида кальция с водой образовалось 14 г гидроксида кальция. Рассчитайте массы прореагировавших веществ.
4. Смесь, состоящую из 4,8 г магния и 2 г оксида магния MgO , нагревали в атмосфере кислорода до окончания реакции. Найдите массу вещества после реакции.
5. При сжигании 650 г природной серы образовалось 1150 г оксида серы SO_2 . Какую массу примесей содержала взятая сера?
5. В раствор, содержащий 8,8 г сульфата меди $CuSO_4$, внесли 6 г железных опилок. Рассчитайте массу металлического осадка после окончания реакции $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.
7. Пирит массой 70,6 г, содержащий 6,5% примесей, не реагирующих с кислородом, подвергают обжигу. Рассчитайте массу твердого остатка (химическая реакция на с. 44).
7. В результате прокаливании 6,32 г перманганата калия выделилось 0,48 г кислорода. Рассчитайте массы веществ в твердом остатке (химическая реакция на с. 46).
8. Взята смесь 13 г цинка и 9,6 г серы. Какую массу одного из этих веществ необходимо добавить к смеси, чтобы оба вещества могли прореагировать без остатка?
9. При анализе образца железной руды в нем найдено 8,4 г железа. Какой массе оксида Fe_2O_3 это соответствует?
10. Какая масса водорода содержится в 135 г воды?
11. Определите формулу соединения фтора с хлором, содержащего 38,4% хлора.
12. Определите формулу соли, состоящей из калия, хлора и кислорода, если при прокаливании 2,1 г соли выделилось 0,823 г кислорода и остался твердый хлорид калия KCl .

2.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

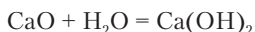
Рассмотрим классификацию химических реакций по изменению числа и состава исходных веществ и продуктов реакции.

Реакции соединения. Из двух исходных веществ может образоваться один продукт. Превращение такого типа называется *реакцией соединения*.

Смесь серого порошка цинка и желтого порошка серы при достаточном нагревании на железной пластинке сама начинает раскаляться до светло-красного свечения. Часть серы испаряется. После окончания реакции продукт остывает и превращается в белую массу сульфида цинка ZnS :

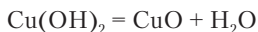


Реакции этого типа возможны как между простыми, так и между сложными веществами. Белый порошок оксида кальция, или *негашеная известь* CaO , при смешивании с водой разогревается, превращаясь в рыхлую белую массу — гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, или *гашеную известь*:



Реакции разложения. Вещество при изменении условий может превратиться в два или несколько новых веществ. Соответствующие реакции называются *реакциями разложения*.

Голубой порошок гидроксида меди $Cu(OH)_2$ или осадок этого вещества в пробирке с раствором при несильном нагревании ($70-90\text{ }^{\circ}C$) чернеет, превращаясь в оксид меди CuO :



Есть и очень неустойчивые вещества, разлагающиеся при самом незначительном нагревании, а также существующие лишь при пониженных температурах.

Хлорид свинца(IV) $PbCl_4$ при комнатной температуре представляет собой желтую жидкость. При слабом нагревании он разлагается со взрывом, превращаясь в хлорид свинца(II):

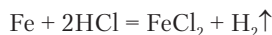


Реакции замещения. Атомы или группы атомов, составляющие один из реагентов, могут замещать некоторые из атомов

в другом реагенте. Такое взаимодействие веществ называют *реакцией замещения*.

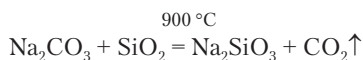


Опыт 2.6. Железо в виде опилок или небольшого изделия (гвоздь, скрепка), опущенное в соляную кислоту (раствор хлороводорода HCl в воде), замещает водород, образуя бледно-зеленый раствор хлорида железа(II):



Выделяющийся водород можно собрать, применяя прибор, показанный на рис. 2.2, но заменив большую склянку на пробирку. При приближении горячей спички к пробирке водород мгновенно сгорает — раздается характерный свистящий звук.

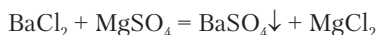
При сильном нагревании смеси соды Na_2CO_3 с белым кварцевым песком SiO_2 происходит замещение группы CO_2 , выделяющейся в виде углекислого газа, на группу SiO_2 :



После прокаливания остается белый силикат натрия.

Реакции обмена. Реагенты могут обмениваться атомами или группами атомов, такое взаимодействие называется *реакцией обмена*.

Выделение осадка из раствора очень часто происходит в результате обмена. При смешивании бесцветных растворов хлорида бария BaCl_2 и сульфата магния MgSO_4 образуется белая взвесь (суспензия) не растворимого в воде сульфата бария BaSO_4 , который постепенно осаждается на дно пробирки. Над осадком находится бесцветный раствор хлорида магния:



Реакцию образования сульфата бария часто применяют для анализа (испытания) растворов на присутствие соединений химического элемента бария.



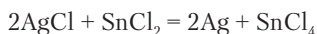
Задание 2.5. Определите, к какому типу относится реакция между нитратом свинца и хроматом калия (с. 49).

Задание 2.6. Найдите в изученном материале другие примеры реакций обмена.

Реакции переноса. Есть химические реакции, характеризующиеся тем, что атом или группа атомов переходит от структурной единицы одного вещества к структурной единице другого вещества. Они называются *реакциями переноса*.



Опыт 2.7. К нерастворимому в воде белому порошку хлорида серебра AgCl добавляют бесцветный раствор хлорида олова(II) SnCl_2 . Смесь чернеет вследствие образования мелких крупинок серебра. Атомы хлора переходят от хлорида серебра к хлориду олова:



Реакция переноса может идти как реальная транспортировка частиц от одного вещества к другому. Если в особый сосуд *эксикатор* (рис. 2.4) в открытых чашках поместить голубые кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и белый порошок оксида фосфора P_2O_5 , то через несколько дней кристаллы белеют, теряя воду, а оксид фосфора реагирует с ней, превращаясь в метафосфорную кислоту:

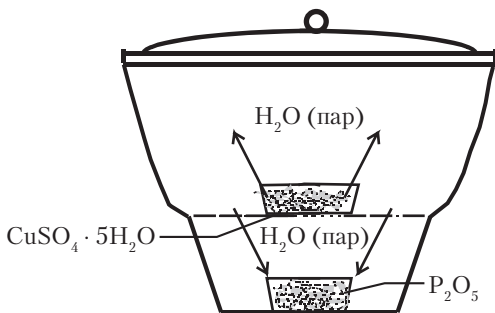
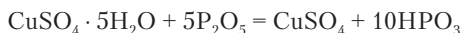


Рис. 2.4. Эксикатор с веществами, участвующими в переносе воды

Вода переносится в виде пара через воздушное пространство в эксикаторе.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите собственные примеры реакций, сопровождающихся характерными явлениями.
2. К каким типам относятся реакции, рассмотренные в разделе 2.1?

3. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, порошок белого цвета, имеет слабый запах аммиака. На открытом воздухе вещество постепенно исчезает, разлагаясь на газообразные вещества. Напишите уравнение реакции.
4. К какому типу относятся следующие реакции?
- а) $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}$;
 - б) $\text{CaS} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$;
 - в) $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 - г) $\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4$;
 - д) $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

2.6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ГАЗОВ

Вещества в газообразном состоянии постоянно окружают нас, составляя воздух. В газообразное состояние переходят жидкие и твердые вещества при нагревании. Образование газов происходит во многих химических реакциях. В качестве наиболее известных газов можно назвать кислород, азот, углекислый газ, хлор, аммиак, метан.

Газ представляет собой совокупность независимо движущихся частиц вещества, средние расстояния между которыми значительно превышают диаметры частиц. Вещество переходит в газообразное состояние, когда средняя кинетическая энергия молекул превышает энергию их притяжения. Частицы газа хаотически движутся во всем объеме, предоставленном веществу.



Газы не имеют собственного объема.

Структурные единицы всех газов (кроме шести благородных газов) — молекулы.



Задание 2.7. Какие частицы являются структурными единицами благородных газов?

При повышении давления (сжатии) многие газы начинают переходить в жидкое состояние. Для таких газов имеется особое название — *пар*. К ним относятся углекислый газ, хлор, аммиак, пропан. Газы, не превращающиеся в жидкость при повышении давления, называются *постоянными газами*. В качестве примеров можно привести кислород, азот, водород, метан, гелий. При достаточном понижении температуры (ниже $T_{\text{кр}}$ газа) и эти газы приобретают способность переходить в жидкое состояние.

Жидкости, помещенные в замкнутый объем, превышающий объем самой жидкости, испаряются и насыщают паром свободную часть объема. Следовательно, жидкости существуют одновременно и в жидком, и в газообразном состоянии. Те вещества, которые мы называем газами, при обычной температуре переходят в жидкое состояние под давлением более 1 атм ($101,3 \text{ кПа}$). Жидкости, имеющие большое давление насыщенного пара ($\sim 0,1 \text{ атм}$ и более), называют *летучими*. Хорошо известная летучая жидкость — диэтиловый (медицинский) эфир ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($t_{\text{кип}} 36^\circ\text{C}$).

Газы характеризуются неограниченной способностью к взаимному смешиванию. Самая обычная газовая смесь — воздух. Индивидуальные газы и газовые смеси заданного состава необходимо помещать в специальные закрытые сосуды, чтобы не допустить их смешивания с воздухом. Ядовитые газы (хлор, аммиак, метан) и летучие жидкости (цианистый водород HCN , сероуглерод CS_2) оказываются наиболее опасными среди токсичных веществ, так как могут попадать в организм человека через легкие случайно, при непроизвольном контакте с веществом, примешанным к воздуху. Присутствие в воздухе некоторых газовых примесей обнаруживается по запаху (хлор, аммиак). Но обычно приходится осуществлять специальный контроль чистоты воздуха на заводах, в лабораториях, в городах и т.д.

При быстром образовании газов в химических реакциях, а также при сильном повышении температуры происходит резкое возрастание давления, иногда приводящее к взрывам. Это требует большой осторожности при работе с газами и летучими жидкостями. Утечка горючего газа метана в домах приводит к образованию взрывчатых смесей с воздухом. Такие же взрывчатые смеси образуют и пары бензина. Незнание этих свойств, а иногда просто беспечность приводят к тяжелым последствиям — гибели людей, травмам, ожогам, разрушению зданий. Тем не менее хорошо известно, что газы являются необходимыми и полезными веществами. Они незаменимы в качестве рабочего тела в двигателях (автомобили, турбины, ракеты). Потоки сжатого газа используются для распыления жидкостей (аэрозольные баллончики), очистки поверхностей, охлаждения. Оболочки, заполненные легкими газами, применяются для воздухоплавания.

Да и суда плавают по воде потому, что часть их объема заполнена воздухом. Исследования газов сыграли важную роль в развитии атомно-молекулярного учения. Существование молекул простых веществ — O_2 , N_2 , H_2 — было установлено именно благодаря тому, что эти вещества газообразны.

Из физики известно, что реальные газы ведут себя в определенных границах температуры и давления подобно *идеальному* газу. В частности, они подчиняются закону Авогадро (1811 г.):



При одинаковых условиях (давление, температура) в равных объемах всех газов и газовых смесей содержится равное число частиц.

Из закона Авогадро вытекает следствие.

Отношение объема газа к количеству вещества имеет одно и то же значение для всех газов при одинаковых условиях:

$$\frac{V}{n} = V_M. \quad (2.6)$$

Величина V_M представляет собой *молярный объем* газа.

При нормальных условиях, т.е. при $T = 273,15 \text{ К}$ (0°С) и $p = 101,3 \text{ кПа}$ (1 атм), $V_{0,M} = 22,4 \text{ л/моль}$.

Подстановка выражения $V_0 = nV_{0,M}$ в уравнение *объединенного газового закона*

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

приводит к уравнению состояния идеального газа

$$nRT = pV \text{ или } \frac{m}{M} RT = pV, \quad (2.7)$$

где $R = p_0 V_{0,M} / T_0$ — *универсальная газовая постоянная*. В системе СИ $R = 8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ или $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.



Задание 2.8. Вычислите значения универсальной газовой постоянной при выражении давления в атмосферах и в *миллиметрах ртутного столба* (мм рт. ст.).

Задание 2.9. Рассчитайте молярный объем водяного пара при температуре кипения воды и нормальном атмосферном давлении.

По закону Авогадро рассчитывают количество вещества газа, находящееся в данном объеме при нормальных условиях:

$$n = \frac{V}{22,4} \text{ моль.} \quad (2.8)$$

По уравнению газового состояния рассчитывают количество вещества газа в данном объеме при любых значениях температуры и давления:

$$n = \frac{pV}{RT} \text{ моль.} \quad (2.9)$$



Пример 2.16. Какая масса алюминия может прореагировать с хлором объемом 3,36 л, измеренным при нормальных условиях?

Решение. Эта задача отличается от предлагавшихся ранее тем, что вместо массы дан объем реагирующего газа. При решении задачи количество вещества хлора следует выразить через объем. Напишем уравнение реакции:

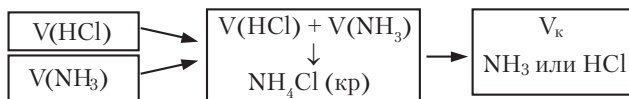


M , г/моль 27

$$\frac{n(\text{Al})}{2} = \frac{n(\text{Cl}_2)}{3}; \quad \frac{m(\text{Al})}{2M(\text{Al})} = \frac{V(\text{Cl}_2)}{3 \cdot 22,4}; \quad m(\text{Al}) = \frac{2 \cdot 27 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 3,36 \text{ л}}{3 \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 2,7 \text{ г}.$$

Пример 2.17. При смешивании газообразных аммиака и хлороводорода образуется кристаллический хлорид аммония NH_4Cl в виде белого дыма. Во сколько раз уменьшится объем газа при реакции 25,5 г аммиака и 36,5 г хлороводорода? Вещества до и после реакции находятся при одинаковых условиях.

Решение. Исходные вещества — газы, а продукт реакции — твердая соль. Распределение ее частиц в виде дыма в газе на истинный объем газа не повлияет. После реакции в газообразном состоянии останется только избыток исходного вещества, если он есть:



Очевидно, что требуется найти отношение

$$x = \frac{V}{V_{\text{к}}} = \frac{V(\text{NH}_3) + V(\text{HCl})}{V_{\text{к}}}.$$

Объем газа пропорционален количеству вещества, поэтому

$$x = \frac{n_{\text{н}}}{n_{\text{к}}} = \frac{n(\text{NH}_3) + n(\text{HCl})}{n_{\text{к}}(\text{газ})}.$$

Рассчитываем по уравнению реакции:

	NH_3	+	HCl	=	NH_4Cl
$M, \text{ г/моль}$	17		36,5		
$m_0, \text{ г}$	25,5		36,5		0
	↓		↓		
$n_0, \text{ моль}$	1,5		1,0		0
	↓		↓		
$n_{\text{к}}, \text{ моль}$	0,5		0		1

Итак, оказалось, что после реакции в виде газа остался не вступивший в реакцию избыток аммиака. Находим искомую величину:

$$x = (1,5 + 1)/0,5 = 5.$$

Ответ: объем газа уменьшится в 5 раз.

Вещества в газовом состоянии в отличие от жидких и твердых веществ имеют предсказуемую плотность. Она зависит от условий (температура, давление) и молярной массы газа. Напишем уравнение газового состояния в следующем виде:

$$\frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Плотность вещества ρ есть отношение массы к объему. Следовательно, плотность газа

$$\rho = \frac{pM}{RT}. \quad (2.10)$$

В расчетах используется понятие относительной плотности данного газа по некоторому другому газу X :

$$D_x = \frac{\rho}{\rho_x}.$$

Из уравнения (2.7) следует, что

$$\frac{\rho}{\rho_x} = \frac{M}{M_x}; \quad D_x = \frac{M}{M_x}. \quad (2.11)$$

Часто сравнивают плотность данного газа с плотностью самого легкого газа водорода, у которого $M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$:

$$D_{\text{H}_2} = M/2 \quad (2.12)$$



Пример 2.18. Рассчитайте M газа, имеющего относительную плотность $D_{H_2} = 14$.

Решение. По формуле (2.12) $M = 2 \text{ г/моль} \cdot 14 = 28 \text{ г/моль}$.

Вероятно, этот газ азот N_2 или этилен C_2H_4 , так как оба имеют $M = 28 \text{ г/моль}$.

В природе и в практической деятельности очень часто приходится иметь дело с газовыми смесями. Состав газовых смесей характеризуют массовыми и объемными (мольными) долями.

Массовая доля — это отношение массы данного газа к массе смеси:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\Sigma m_i}; \quad \omega_i \% = \frac{m_i}{\Sigma m_i} 100\%. \quad (2.13)$$

Объемная доля — это отношение объема данного газа до смешивания к объему смеси при тех же условиях. Поскольку объем газа пропорционален количеству вещества, объемная доля может вычисляться как отношение количества вещества данного газа к суммарному количеству вещества смеси:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\Sigma V_i}; \quad \varphi_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}; \quad \varphi_i \% = \frac{n_i}{\Sigma n_i} 100\%. \quad (2.14)$$

Газовые смеси характеризуются также *средней молярной массой*, представляющей собой отношение суммарной массы смеси к суммарному количеству вещества:

$$\bar{M} = \frac{\Sigma m_i}{\Sigma n_i}. \quad (2.15)$$



Задание 2.10. Объясните физический смысл средней молярной массы смеси.



Пример 2.19. Рассчитайте среднюю молярную массу *условного воздуха*, в котором массовая доля кислорода составляет 23%, а азота — 77%.

Решение. Для удобства расчетов возьмем мысленно 100 г воздуха, имея в виду, что средняя молярная масса не будет зависеть от массы или объема воздуха. Согласно процентному составу смеси, будем иметь 23 г кислорода ($M = 32 \text{ г/моль}$) и 77 г азота ($M = 28 \text{ г/моль}$). Найдем количество вещества каждого газа:

$$\begin{aligned} n(O_2) &= 23 \text{ г} / 32 \text{ г/моль} = 0,72 \text{ моль}; \\ n(N_2) &= 77 \text{ г} / 28 \text{ г/моль} = 2,75 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Найдем среднюю молярную массу:

$$\bar{M} = 100 \text{ г} / (0,72 \text{ моль} + 2,75 \text{ моль}) = 28,8 \text{ г/моль}.$$

Средняя молярная масса реального воздуха близка к величине 29 г/моль , так как в нем содержатся также более тяжелые газы аргон, CO_2 и др.



Пример 2.20. Имеется смесь водорода и метана с относительной плотностью $D_{\text{H}_2} = 3,1$. Найдите состав смеси в массовых и объемных долях.

Решение. Это задача на смесь веществ неизвестного количественного состава. В смеси отсутствует химическая реакция. Относительную плотность используем для расчета средней молярной массы смеси:

$$\bar{M} = 2D_{\text{H}_2} = 2 \text{ г/моль} \cdot 3,1 = 6,2 \text{ г/моль}.$$

Для решения задачи за неизвестные примем количества вещества водорода и метана, взяв для простоты вычислений 1 моль ($6,2 \text{ г}$) смеси. Представим данные в таблице:

	CH_4	H_2	Σ
$M, \text{ г/моль}$	16	2	
$n, \text{ моль}$	x	y	1
$m, \text{ г}$	$16x$	$2y$	<u>6,2</u>
ω_i	$16x/6,2$	$2y/6,2$	1
φ_i	$x / (x + y) = x$	$y / (x + y) = y$	1

Система уравнений уже видна из таблицы:

$$\begin{cases} x + y = 1; \\ 16x + 2y = 6,2. \end{cases}$$

Решая систему, получаем: $x = 0,3 \text{ моль}$, $y = 0,7 \text{ моль}$.

Из таблицы видно, что объемные доли численно совпадают с взятым количеством вещества метана и водорода. Вычисляем массовые доли:

$$\omega(\text{CH}_4) = 16 \cdot 0,3/6,2 = 0,774; \quad \omega(\text{H}_2) = 2 \cdot 0,7/6,2 = 0,226.$$

Ответ: $\varphi(\text{CH}_4) = 0,3$; $\varphi(\text{H}_2) = 0,7$; $\omega(\text{CH}_4) = 0,774$; $\omega(\text{H}_2) = 0,226$.

Давление газовой смеси p складывается из *парциальных* давлений, производимых отдельными газами данной смеси. Парциальное давление равно давлению индивидуального газа, выделенного из смеси и находящегося в тех же условиях (V, T):

$$\Sigma p_i = p; \quad p_i = \varphi_i \cdot p.$$



Пример 2.21. Рассчитайте парциальные давления кислорода и азота в условном воздухе при нормальном атмосферном давлении.

Решение. Для расчета $p(\text{O}_2)$ и $p(\text{N}_2)$ надо знать объемные доли газов. Используем результаты расчета количества вещества кислорода и азота из примера 2.19:

$$\varphi(\text{O}_2) = 0,72 / (0,72 + 2,75) = 0,2075;$$

$$\varphi(\text{N}_2) = 2,75 / (0,72 + 2,75) = 0,7925.$$

Рассчитываем парциальные давления:

$$p(\text{O}_2) = 101,3 \text{ кПа} \cdot 0,2075 = 21,0 \text{ кПа};$$

$$p(\text{N}_2) = 101,3 \text{ кПа} \cdot 0,7925 = 80,3 \text{ кПа}.$$

Рассмотрим еще пример решения более сложной задачи.



Пример 2.22. После поджигания смеси аммиака с кислородом и охлаждения продуктов реакции до -5°C , получена смесь газов со средней молярной массой $\bar{M} = 30 \text{ г/моль}$. Рассчитайте среднюю молярную массу исходной смеси.

Решение. Если в результате сжигания аммиака получилась именно смесь газов, то она должна содержать продукт реакции азот N_2 и не прореагировавший остаток одного из исходных газов. Вода при данной температуре находится в твердом состоянии. По величине $\bar{M}$ заключаем, что в избытке оказался кислород. Если бы это был аммиак, то $\bar{M}$ была бы меньше 28.

Для расчета $\bar{M} = \Sigma m_i / \Sigma n_i$ следует найти начальные количества вещества аммиака и кислорода. Ответ будет заключен между 17 и 32 г/моль.

Сначала найдем состав конечной смеси:

	N_2	O_2
$M, \text{ г/моль}$	28	32
$n, \text{ моль}$	x	y
$m, \text{ г}$	$28x$	$32y$

$$28x + 32y = 30(x + y); x = y.$$

Таким образом, полученная смесь состоит из равных количеств вещества азота и кислорода. Пусть в этой смеси количество вещества каждого газа — a . Дальнейший ход решения представим в виде матрицы:

	4NH_3	+	3O_2	=	2N_2	+	$6\text{H}_2\text{O}$
$M, \text{ г/моль}$	17		32		28		
$n_0, \text{ моль}$	$2a$		$3(a/3 + a/2)$		0		
	↑		↑				



$n'_{\text{O}}, \text{ моль}$	$a/2$		$a/3+a/2$		0
	$\uparrow$		$\uparrow$		
$\Delta n', \text{ моль}$	$-a/2$	$\leftarrow$	$-a/2$	$\leftarrow$	$a/2$
			$\uparrow$		$\uparrow$
$n'_{\text{K}}, \text{ моль}$	0		$a/3$		$a/2$
			$\uparrow$		$\uparrow$
$n_{\text{K}}, \text{ моль}$	0		<u>a</u>		<u>a</u>

В этой задаче рассуждения представлены своеобразной матрицей, в которой исходные данные о составе смеси относятся к конечному состоянию, поэтому находятся в последней строчке таблицы. Теперь, имея выражения для начального количества веществ в смеси, можно вычислить среднюю молярную массу:

$$\bar{M} = \frac{17 \cdot 2a + 32 \cdot 3(a/3 + a/2)}{2a + 3(a/3 + a/2)} = 25,3 \text{ г/моль.}$$

Вопросы и задачи

1. Перечислите характерные особенности газообразного состояния вещества.
2. Дайте классификацию газов по 4–5 существенным признакам.
3. Какой объем займет кислород массой 32 г при 98,6 кПа и 22 °С? Совпадает ли полученное значение с молярным объемом газа при этих условиях?
4. Обладает ли подъемной силой газ, полученный смешиванием гелия и углекислого газа в соотношении 2:1 по объему?
5. Какая масса алюминия может прореагировать с кислородом объемом 74,5 л (18 °С, 97,4 кПа)?
6. Какой объем при 0 °С и 101,3 кПа займет углекислый газ, выделившийся при прокаливании 200 г карбоната кальция?
7. При смешивании равных объемов оксида азота NO и кислорода объем уменьшился на 1/4. Напишите возможное уравнение реакции.
8. Определите формулу соединения серы и кислорода с плотностью 2,305 г/л при 101,3 кПа и 150 °С.
9. Углеводород $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ имеет относительную плотность $D_{\text{воздух}} = 2$. Сколько атомов углерода и водорода в его молекуле? Напишите структурную формулу.
10. При нагревании аммиака половина его количества разложилась на простые вещества. Рассчитайте плотность полученной газовой смеси при 101,3 кПа и 273 К.
11. При воздействии электрических разрядов на воздух в замкнутом сосуде 1,5% кислорода превратилось в озон. Рассчитайте массовую долю озона в полученной газовой смеси.

12. Как изменяется объем веществ (при постоянных p и T) в результате нижеследующих химических реакций?
- а) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$;
 - б) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$;
 - в) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$;
 - г) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{Ca}(\text{OH})_2$;
 - д) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$.
13. Как изменяется плотность воздуха при насыщении его парами воды (давление постоянное)?

Глава 3

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

3.1. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Главными признаками при классификации миллионов известных науке веществ служат их состав и химические свойства.

Прежде всего вещества делят на две не равные по численности разновидности — *простые и сложные*.



*Вещества, состоящие из атомов только одного химического элемента, называются **простыми** (одноэлементными).*

*Вещества, состоящие из атомов двух или нескольких химических элементов, называются **сложными**.*

Сложные вещества часто называют также *химическими соединениями*. Соединения, состоящие из двух элементов, называют *бинарными*. Простых веществ известно относительно немного, но все же значительно больше, чем химических элементов, так как некоторые элементы образуют два, три и более простых веществ.



*Явление, заключающееся в наличии у одного химического элемента нескольких простых веществ, называется **аллотропией**.*

Два *аллотропа* имеются у кислорода — это обычный кислород O_2 (дикислород) и неустойчивый, быстро разлагающийся озон O_3 (трикислород).

Среди простых веществ различают *металлы и неметаллы*. Металлы характеризуются рядом особых физических свойств: металлический блеск, высокая электрическая проводимость и те-

плопроводность, ковкость. Кристаллические структуры металлов называют *металлическими*. Внешне они близки к каркасным структурам, но отличаются типом химических связей (раздел 5.3).

У неметаллов нет таких общих физических свойств, как у металлов. Многие неметаллы состоят из молекул, но углерод, кремний и некоторые другие неметаллы имеют каркасные кристаллические структуры. Есть химические элементы, образующие как металлические, так и неметаллические простые вещества. Мышьяк известен в виде металлического *серого* и молекулярного *желтого* мышьяка. Напомним также, что шесть химических элементов существуют только в виде одноатомных газов. При низких температурах они переходят в неметаллические жидкие и твердые тела.



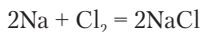
Задание 3.1. К какой группе таблицы Менделеева принадлежат элементы, не образующие химических связей?

Химические элементы, образующие простые вещества металлы и неметаллы, определенным образом группируются в таблице Менделеева. Если мысленно выделить в таблице прямоугольник, содержащий элементы IIIA–VIIIA групп и провести в нем диагональ от бора к астату, то на диагонали и выше нее окажутся элементы неметаллы. К ним относится и водород. Все остальные элементы — металлы.

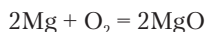
Возможно получение новых, еще не известных простых веществ. В 1986 г. химический элемент углерод, казалось бы досконально изученный, был получен в виде вещества C_{60} . В его молекулах атомы углерода расположены в вершинах сложного многогранника. Есть и другие углеродные молекулы этого типа. Они получили название фуллерены.

Рассмотрим наиболее типичные химические свойства металлов и неметаллов.

Металлы вступают в химические реакции с неметаллами. Блестящий мягкий металл натрий, который хранят только под слоем керосина для защиты от воздуха, реагирует почти со всеми неметаллами. В атмосфере зеленоватого газа хлора Cl_2 он покрывается белым слоем хлорида натрия:



Другой активный металл магний в виде тонкой ленты может гореть, соединяясь с кислородом:



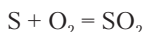
В точке горения возникает ярчайшее свечение и образуется белый дым оксида магния.



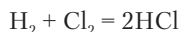
Задание 3.2. В изученном ранее материале найдите другие примеры реакций металлов с кислородом.

Металлы с металлами образуют *сплавы*, многие из которых широко известны: латунь, бронза, нержавеющая сталь, дюраль.

Неметаллы реагируют как с металлами, так и между собой. Желтая сера горит в кислороде ярким голубым пламенем. Она горит и в воздухе, но медленнее и менее ярко. Образуется газ с неприятным запахом — оксид серы(IV):



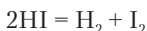
В смеси водорода и хлора под воздействием ультрафиолетовых лучей возникает очень быстрая реакция, имеющая характер взрыва:



Реакции между простыми и сложными веществами будут рассмотрены в последующих разделах.

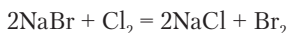
И металлы, и неметаллы могут быть как химически *активными*, так и относительно *инертными*, пассивными веществами. Понятие *химической активности* включает в себя способность вещества реагировать быстро без сильного внешнего воздействия (нагревание, облучение, давление), а также способность вступать в реакции с большим числом других веществ. Это понятие не может иметь точного количественного выражения и складывается для каждого вещества по совокупности его свойств. Сравним активность простых веществ кислорода O_2 и йода I_2 . При обычных условиях йод реагирует с металлами алюминием, железом, серебром и многими другими. Активность кислорода значительно ниже. С целым рядом металлов — железо, медь, олово, серебро и др. — он не реагирует. При повышении температуры активность кислорода резко возрастает, многие металлы сгорают

в нем. В то же время активность йода фактически уменьшается, а его соединения начинают разлагаться, т.е. реакции соединения сменяются реакциями разложения. Смесь кислорода с водородом в соотношении 1:2 по объему при поджигании взрывается и полностью превращается в водяной пар. Аналогичная реакция водорода с йодом даже при нагревании идет медленно, и одновременно наблюдается разложение продукта реакции йодоводорода HI:

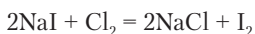


Из этих фактов выясняется значительно бо́льшая термическая устойчивость соединений кислорода по сравнению с соединениями йода. Этим и объясняется, почему по мере нагревания кислород опережает йод по химической активности. Неустойчивый озон намного активнее обычного кислорода.

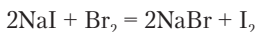
У простых веществ элементов хлора, брома и йода различие в химической активности проявляется как способность реагировать с бо́льшим или меньшим числом других веществ. Хлор замещает бром и йод в их соединениях. Бесцветный раствор бромида натрия при пропускании через него газообразного хлора становится желто-оранжевым в результате образования брома:



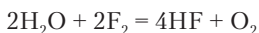
Бесцветный раствор йодида натрия становится красно-бурым вследствие образования йода:



Бром замещает йод, но не замещает хлор:



Йод не замещает ни бром, ни хлор. Итак, химическая активность простых веществ элементов группы VIIA уменьшается в последовательности $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Еще более активен фтор, замещающий в соединениях даже кислород:



Наиболее химически активными металлами являются простые вещества элементов IA и IIA групп таблицы Менделеева. Их, кроме магния и бериллия, не применяют в индивидуальном

состоянии как материал изделий, поскольку они быстро реагируют с кислородом и водой.

Вопросы и задачи

1. Имеются навески 3,0 г алюминия и 12,0 г йода. Навеску какого вещества следует увеличить и насколько, чтобы вещества прореагировали без остатка?
2. При сжигании 15 г угля осталось 0,35 г золы. Рассчитайте объем образовавшегося углекислого газа и массовую долю углерода в этом образце угля.
3. Смесь, состоящую из 17,04 г хлора и 0,96 г водорода, облучили вспышкой магния. Рассчитайте объем полученной газовой смеси при нормальных условиях и объемные доли веществ в ней.
4. Какую массу серы следует взять для проведения реакции с 14,0 г смеси, состоящей из 40% магния и 60% алюминия?
5. После реакции в смеси 12,14 г натрия и 7,68 г серы осталось 1,1 г металлического натрия. Установите формулу продукта реакции.
6. Какая масса натрия может вступить в реакцию с 10,0 л хлора (101,3 кПа, 0 °C)?
7. Напишите уравнения химических реакций: $P + Br_2 \rightarrow \dots$; $Ca + O_2 \rightarrow \dots$; $Na + N_2 \rightarrow \dots$
8. Как изменяется химическая активность простых веществ в группе VIIA в направлении снизу вверх, т.е. от йода к фтору?

3.2. КЛАССИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ ПО СОСТАВУ

По нахождению химических соединений в природе их давно уже делят на *неорганические* и *органические*. Неорганические вещества получали из минералов, составляющих земную кору. Органические — из растений, некоторых тканей животных, а также из остатков живых организмов — угля, торфа и др.

Впервые шведский химик Й.Я. Берцеллиус (1779–1848) ввел понятие *органической* химии как раздела химии, изучающего органические вещества. К неорганическим соединениям относят все вещества, не содержащие углерода. Соединения углерода, за исключением некоторых бинарных соединений и карбонатов, относят к органическим веществам. Число известных органических соединений многократно превосходит чис-

ло неорганических. В справочниках по химии, куда отбирают данные о практически важных и хорошо изученных веществах, органических веществ приблизительно в 4 раза больше, чем неорганических.

Неорганической и органической химии посвящены отдельные части этой книги, а в общей химии используются примеры как неорганических, так и органических соединений.

3.2.1. Бинарные соединения

Все бинарные соединения, за исключением углеводов, неорганические вещества. Один или оба элемента в бинарном соединении почти всегда неметаллы. Поэтому бинарные соединения, в свою очередь, классифицируют по природе неметалла. В их названиях указывают оба химических элемента, причем первым называют неметалл с добавлением суффикса *-ид*, а название металла дается в родительном падеже. Если в бинарном соединении оба элемента неметаллы, то первым называется тот из них, который находится в таблице Менделеева выше и/или правее. В химической формуле элемент с суффиксом ставится вторым. Если первый элемент в формуле соединения может иметь разные валентности, то валентность в конкретном соединении указывается римской цифрой в скобках. Эти простейшие правила содержатся в тщательно разработанной *систематической номенклатуре* химических соединений. На основе номенклатуры можно дать название любому как известному, так и вновь полученному веществу. Многие вещества имеют также традиционные названия. Вода по систематической номенклатуре называется оксид водорода, но это название практически не используется. Отказываться от употребления многих традиционных названий нецелесообразно.



Задание 3.3. Какие из следующих названий относятся к бинарным соединениям: оксид алюминия, хлорид натрия, сульфит натрия, сульфат натрия, сульфид железа, фосфат кальция, нитрат калия, нитрид магния, гидрид натрия?

Задание 3.4. Напишите химические формулы следующих соединений: хлорид железа(II), хлорид железа(III), сульфид меди(I), сульфид меди(II), хлорид фосфора(III).

3.2.2. Оксиды

Оксиды — это бинарные соединения кислорода, в которых нет химических связей между атомами кислорода. Вода относится к оксидам, а перекись водорода — к другому типу веществ, называемому пероксиды.

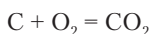
Кислород — самый распространенный элемент в земной коре и биосфере. Поэтому большая часть всех природных соединений является кислородными соединениями и значительную долю их составляют оксиды. Кроме воды можно назвать и другие важнейшие природные оксиды: углекислый газ CO_2 в атмосфере и водных бассейнах; кварц SiO_2 в виде песка, белых зерен в граните, в виде сростков крупных кристаллов. К оксидам относятся руды многих металлов: магнитный железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , пиролюзит MnO_2 , касситерит SnO_2 . Оксиды образуют все химические элементы, кроме гелия, неона и аргона.

Большинство оксидов неметаллов — летучие вещества с молекулярными структурами. Только у оксида кремния атомная структура. Оксиды неметаллов, за немногими исключениями, не окрашены. Это значит, что в виде газов и жидкостей они бесцветны, а в виде кристаллических порошков белые. Почти у всех оксидов металлов ионные и каркасные структуры. Можно, однако, привести пример оксида осмия(VIII) OsO_4 с молекулярной структурой. Многие оксиды металлов имеют характерные цвета: оксид железа(III) — красный, оксид хрома(III) — зеленый, оксид меди(I) — красно-оранжевый.



Задание 3.5. Напишите формулы упомянутых оксидов металлов.

Типичной реакцией образования оксидов является горение простых веществ в кислороде. В обычной печке после обугливания поленьев дров можно наблюдать горение угля без пламени:



Выше были описаны реакции горения магния и серы. Алюминий тоже может гореть, но для этого необходим воздух, обогащенный кислородом, или индивидуальный кислород. Многие металлы постепенно реагируют с кислородом воздуха, покрываясь слоем оксида и тускнея. Медленная реакция с кислородом

называется *окислением*. Выделение большого количества энергии при образовании оксидов является признаком их устойчивости. Устойчивость оксидов проявляется и в том, что ни один элемент, кроме фтора, не замещает кислород в оксидах.



Чем больше энергии выделяется при образовании вещества, тем оно устойчивее.

Неустойчивы лишь оксиды азота, хлора, брома и благородных металлов. Некоторые из них тем не менее встречаются в природе. Часто в средствах информации упоминается о повышенном содержании оксидов азота в воздухе городов. Образование NO происходит при работе автомобильных двигателей и при электрических разрядах.



Задание 3.6. Каким фактом можно подтвердить, что азот не горит?

Задание 3.7. Выберите два вещества, при реакции между которыми образуется кислород: KCl, Cl₂, F₂, KBr, FeS, H₂O, HF, NaOH. Напишите уравнение реакции.

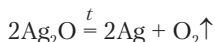
Кислород превращает в оксиды не только простые, но и многие сложные вещества. Всем хорошо известно горение древесины в кострах, метана в газовых горелках, спирта в спиртовках. Многим известен в качестве топлива и пропан C₃H₈, перевозимый и хранящийся в баллонах красного цвета. При горении всех этих веществ образуются оксиды.

Оксиды образуются также при реакциях разложения, замещения и обмена.

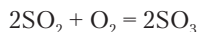


Задание 3.8. Найдите примеры образования оксидов в изученном материале.

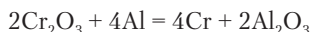
Химические свойства оксидов. Неустойчивые оксиды при нагревании выделяют кислород, т.е. разлагаются:



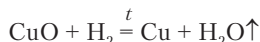
Оксиды могут реагировать с кислородом, если второй элемент не находится в состоянии максимальной валентности:



Оксиды вступают в реакции замещения одного металла на другой, стоящий в таблице Менделеева левее и/или ниже. Практическое значение имеют реакции некоторых оксидов с алюминием:



Подобно металлам реагирует с некоторыми оксидами и водород:



Очень характерны реакции соединения между оксидами. К числу этих реакций относятся реакции оксидов с водой. Вода — один из важнейших оксидов. Нахождение в земной коре оксидов ряда элементов позволяет сделать вывод, что эти оксиды с водой не реагируют.

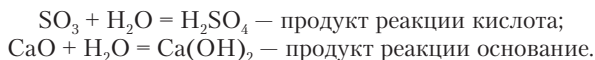


Задание 3.9. Приведите примеры оксидов металлов и неметаллов, не реагирующих с водой.

Задание 3.10. Как можно объяснить, что химически активное вещество вода в большом количестве имеется в природе?

Химические реакции оксидов ведут к образованию широко распространенных и практически важных веществ — кислород-содержащих кислот, оснований и солей. Свойства этих веществ более подробно рассматриваются в следующих разделах.

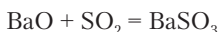
Оксиды большинства неметаллов, а также оксиды металлов групп IА и IIА соединяются с водой, образуя гидроксиды, которые по химическим свойствам представляют собой *основания и кислоты*:



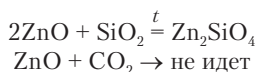
Поэтому оксиды неметаллов называются *кислотными оксидами*. Исключение составляют CO, NO и N₂O, не реагирующие с водой и не образующие солей. Это *несолеобразующие* оксиды. Оксиды металлов, кроме указанных выше, с водой, как правило, не реагируют. По свойствам большинство оксидов металлов ос-

новые, но некоторые металлы (марганец, хром) имеют и кислотные оксиды. Есть также *амфотерные* оксиды (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO и др.), сочетающие кислотные и основные свойства.

Реакции соединения идут между оксидами металлов и неметаллов с образованием *солей*. Оксиды, реагирующие с водой, обычно реагируют и между собой:

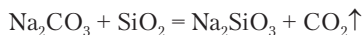


Реакции между недостаточно активными оксидами проводятся при нагревании. Если предполагаемый продукт реакции термически неустойчив, то реакция может и не пойти. При реакции между оксидами силикат цинка образуется, а карбонат не образуется:



Задание 3.11. Напишите 3–4 реакции, возможные между этими веществами: SnO_2 , CO_2 , Al_2O_3 , SO_2 , SiO_2 , SrO , Li_2O .

Оксиды могут участвовать в реакциях взаимного замещения в солях. При сильном нагревании смеси соды и оксида кремния выделяется углекислый газ:



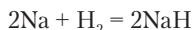
При повышении температуры нелетучее вещество (в данном случае SiO_2) замещает летучее вещество (CO_2), близкое к нему по природе.

3.2.3. Бинарные соединения других элементов

Остальные бинарные соединения объединяют в семейства по входящему в их состав неметаллу (табл. 3.1). Если оба элемента в бинарном соединении — неметаллы, то принадлежность его к определенному семейству определяется элементом, стоящим в таблице Менделеева правее и/или выше.

Общим методом получения бинарных соединений являются реакции между простыми веществами. Некоторые реакции идут при смешивании двух веществ в обычных условиях. В других случаях требуется нагревание, высокое давление, а иногда и то

и другое одновременно. Натрий является очень активным металлом по отношению к кислороду и галогенам, но с водородом он реагирует только при нагревании до 300 °С. На поверхности металла образуется белый слой гидрида натрия:



Задание 3.12. В изученном материале найдите другие примеры образования бинарных соединений. К каким семействам они относятся?

Таблица 3.1

Некоторые семейства бинарных соединений

Определяющий элемент	Название семейства	Примеры
Водород	Гидриды	Гидрид кальция CaH_2
Углерод	Карбиды	Карбид кальция CaC_2
Кремний	Силициды	Силицид магния Mg_2Si
Азот	Нитриды	Нитрид фосфора PN
Кислород	Оксиды	Оксид азота(IV) NO_2
Сера	Сульфиды	Сульфид алюминия Al_2S_3
Фтор	Фториды	Фторид серы SF_6
Хлор	Хлориды	Хлорид золота(III) AuCl_3
Бром	Бромиды	Бромид железа(II) FeBr_2
Йод	Йодиды	Йодид меди(I) CuI

Примечание. Для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов употребляется общее название *галогениды*.

Среди бинарных соединений есть газообразные, жидкие и твердые вещества. По химическим свойствам бинарные соединения попадают в разные классы веществ. Галогениды и сульфиды металлов являются солями и имеют наиболее широкое практическое применение. Большинство галогенидов металлов растворяется в воде. Другие бинарные соединения или не реагируют с водой, или гидролизуются (разлагаются) водой. Более подробно о них говорится во второй части книги.

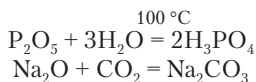
Вопросы и задачи

1. Приведите по 2–3 примера газообразных, жидких и твердых бинарных соединений.

2. Напишите названия следующих веществ: ClF_3 , SCl_4 , PCl_5 , N_2O_3 , MgH_2 , Na_3N , AlI_3 .
3. Какие бинарные соединения вы видели или применяли для какой-либо цели?
4. Рассчитайте массовые доли элементов в оксидах железа Fe_2O_3 , FeO и Fe_3O_4 .
5. Смесь оксидов углерода имеет плотность $D_{\text{H}_2} = 20$. Рассчитайте массовые и объемные доли веществ в смеси.
6. В результате реакции $\text{ZnS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$ образовалось 4,5 г оксида цинка. Рассчитайте объем образовавшегося газа при 20 °C и 96 кПа.
7. Какой объем воздуха с массовой долей кислорода 22% будет затрачен на сжигание 20,0 л угарного газа при нормальных условиях?
8. Какие химические реакции возможны между следующими веществами: MgO , SO_3 , P_2O_5 , Na_2O ?

3.2.4. Многоэлементные химические соединения

Реакции между бинарными соединениями ведут к образованию трехэлементных и многоэлементных соединений. Наиболее обычны среди них кислородсодержащие кислоты, основания и соли. Типичным методом получения этих веществ являются реакции соединения оксидов:



Запись формул трехэлементных соединений обычно носит традиционный характер и не всегда соответствует последовательности соединения атомов между собой. В большинстве этих соединений атомы как металлов, так и неметаллов связаны с кислородом. Однако при взгляде на формулу может возникнуть представление, что первый элемент в формуле (водород, металл) с кислородом не связан.

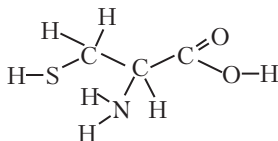


Задание 3.13. Напишите структурные формулы фосфата натрия Na_3PO_4 и хлорной кислоты HClO_4 .

К многоэлементным химическим соединениям относится немало число минералов. Обычная слюда имеет формулу $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, а одна из разновидностей драгоценного камня

граната — $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Оба вещества имеют каркасные структуры.

Необычайно многочисленны трех- и четырехэлементные органические соединения. Все аминокислоты, служащие исходными веществами для построения молекул белков, состоят из углерода, водорода, кислорода и азота, а некоторые из них, например цистеин, содержат еще и серу:



Задание 3.14. Напишите формулу цистеина в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{NS}$ (брутто-формулу).

3.3. СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО СВОЙСТВАМ И СТРОЕНИЮ

3.3.1. Кислоты

От классификации веществ по составу перейдем к классификации по свойствам. Одно из важнейших и часто проявляющихся химических свойств веществ — *кислотность*. Это свойство человек ощущает прежде всего в виде кислого вкуса некоторых пищевых продуктов: фруктов, приправ и т.д., а также лекарств. В индивидуальном виде наиболее давно известна, по-видимому, уксусная кислота. В этой книге не раз уже упоминались и другие кислоты.



Задание 3.15. Напишите формулы кислот, встречавшихся в изученном материале.

О характерных свойствах кислот трудно говорить без сравнения их с основаниями. Эти вещества тоже известны с древних времен. Их получали из золы растений, а также обжигом известняка. Свойства оснований противоположны свойствам кислот в том смысле, что действие одних нейтрализуется (уничтожается) действием других. Это легко доказать, применяя *индикато-*

ры — особые красители, которые получают, в частности, из плодов и ягод, способные изменять окраску под действием кислот и оснований. Размешаем немного черничного сока или сиропа черничного варенья в $\frac{1}{4}$ стакана воды. Получим жидкость розового цвета. Добавим к ней порцию пищевой соды на кончике чайной ложки — окраска меняется на синюю. Внося в жидкость после этого уксус (раствор) или лимонную кислоту (порошок), можно увидеть обратный переход окраски из синей в розовую. Это означает, что действие пищевой соды как основания было нейтрализовано кислотой.

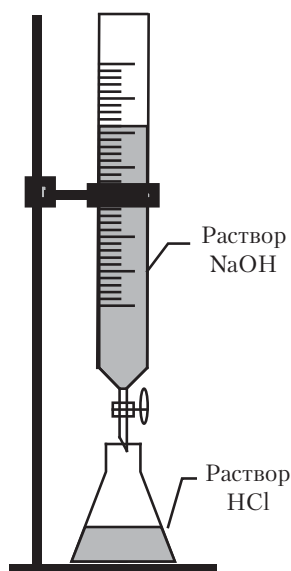
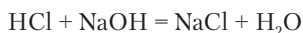


Рис. 3.1. Титрование кислоты щелочью

Почти такой же опыт можно провести более точно. В коническую колбочку с разбавленной соляной кислотой добавляют 2–3 капли фиолетового раствора лакмуса в качестве индикатора и перемешивают, слегка встряхивая колбочку с раствором. Наблюдают розовую окраску лакмуса. В бюретку, закрепленную в штативе (рис. 3.1), наливают раствор гидроксида натрия NaOH (основание) и начинают по каплям добавлять его в колбочку с кислотой. Это действие называется *титрованием*. Цвет

раствора сначала остается без изменения. Но наступает момент, когда от очередной добавленной капли основания окраска раствора внезапно меняется с розовой на фиолетовую. После добавления еще 1–2 капель гидроксида натрия окраска переходит в синюю и больше не изменяется. Повторяя опыт, можно убедиться, что на один и тот же объем данного раствора кислоты каждый раз затрачивается одинаковый объем раствора основания. Эти вещества вступают в химическую реакцию *нейтрализации*, образуя продукт, не проявляющий кислотных и основных свойств, т.е. нейтральный продукт. Пока кислота находится в избытке, у раствора кислая реакция. Переход окраски в промежуточную фиолетовую означает, что раствор стал нейтральным. Дальнейшее добавление основания даже в минимальном количестве создает *щелочную* среду, что обнаруживается синей окраской индикатора. В проведенном опыте реакция нейтрализации выражается следующим уравнением:



Обменная реакция между кислотой и основанием называется реакцией нейтрализации.

Образующийся нейтральный продукт представляет собой соль. В данном случае это хлорид натрия. При нейтрализации образовалась также вода, но заметить это, проводя реакцию в растворе, невозможно. В реакции между индивидуальными веществами наблюдалось бы образование водяного пара. В этих условиях смесь веществ сильно разогревается, жидкая кислота разбрызгивается. Проводить реакцию нейтрализации между индивидуальными веществами опасно. Предварительно их следует разбавить водой.



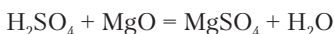
Задание 3.16. Опишите ожидаемые наблюдения, если подобный опыт проводить добавлением кислоты к раствору гидроксида натрия, содержащему лакмус.

Для испытания растворов на характер среды — кислая, нейтральная, щелочная — часто применяют полоски бумаги, пропитанные лакмусом или другим индикатором. Каплю раствора наносят на индикаторную бумагу и наблюдают изменение окраски.



Задание 3.17. Имеются растворы соляной кислоты и гидроксида натрия без надписей. Как вы установите, где какой раствор, имея синюю лакмусовую бумагу?

Свойства оснований проявляют не только гидроксиды металлов, но и оксиды. Реакция между кислотой и оксидом металла также является реакцией нейтрализации:



Итак, что же такое *кислота*? В химии есть несколько теорий, объясняющих природу кислот. Ознакомимся с двумя из них. По теории С. Аррениуса, **кислота — это водородсодержащее вещество с молекулярной структурой, способное обменивать или замещать водород на атомы металлов.**

Вещества, соответствующие этому определению, объединяют в *класс кислот*. В табл. 3.2 приведены сведения о наиболее широко применяемых кислотах.

Таблица 3.2

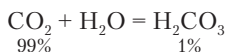
Некоторые практически важные кислоты

Название	Формула	Характеристика	Содержание в водном растворе, %, не более	Название солей
Соляная (хлороводородная)	HCl	с, у, л	40	Хлориды
Йодоводородная	HI	с, у, л	68	Йодиды
Бромоводородная	HBr	с, у, л	64	Бромиды
Серная	H ₂ SO ₄	с, у, нл	До 100	Сульфаты
Сероводородная	H ₂ S	сл, у, л	0,5	Сульфиды
Азотная	HNO ₃	с, у, л	До 100	Нитраты
Фосфорная (ортофосфорная)	H ₃ PO ₄	ср, у, нл	До 85	Фосфаты
Угольная	H ₂ CO ₃	сл, ну, л	0,17	Карбонаты
Борная	H ₃ BO ₃	сл, у, нл	5	Бораты
Уксусная	CH ₃ COOH	сл, у, л	До 100	Ацетаты
Лимонная	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	ср, у, нл	59	Цитраты

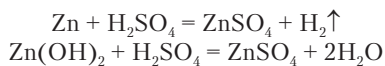
Примечание: с — сильная, сл — слабая, ср — средней силы, у — устойчивая, ну — неустойчивая, л — летучая, нл — нелетучая.

Большинство кислот — жидкие и газообразные вещества, но есть и кристаллические (лимонная кислота). Кислоты обычно применяют в водных растворах. Летучие кислоты, т.е. газы и легко испаряющиеся жидкости, опасны тем, что могут примешиваться к воздуху и с ним попадать в легкие. Концентрированные (крепкие) растворы кислот хранят в хорошо закрытых сосудах. Разбавленные растворы кислот более или менее безопасны. Больным иногда назначают разбавленный раствор соляной кислоты при недостаточной кислотности желудочного сока. Концентрированные растворы кислот сильно разъедают кожу, оставляя болезненные ожоги. Особенно опасны серная и уксусная кислоты. При случайном попадании кислоты на кожу ее необходимо смыть большим количеством воды.

Среди кислот много неустойчивых веществ. Угольная кислота не существует как индивидуальное вещество. В растворе углекислого газа (газированная вода) молекулы кислоты образует менее 1% газа:



Общие химические свойства кислот определяются наличием подвижных атомов водорода, участвующих в реакциях замещения и обмена. Продукты замещения и обмена водорода на металл называются *солями*:



Задание 3.18. Укажите, к какому типу (обмен, замещение) относятся две последние реакции. Почему два атома водорода замещаются одним атомом цинка? Как называется полученная соль? Какая из двух реакций является реакцией нейтрализации?

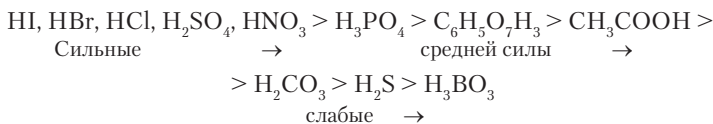
Каждая кислота образует семейство солей с разными металлами. Часть молекулы кислоты, переходящая в состав соли, называется *кислотным остатком*. Названия остатков бинарных кислот имеют окончание *-ид* (HCl — *хлорид*). У кислородсодержащих кислот остатки имеют окончания *-ат* или *-ит* (H_2SO_4 — *сульфат*, H_2SO_3 — *сульфит*). Остатки органических кислот могут иметь традиционные названия. Как следует из табл. 3.2, остаток уксус-

ной кислоты имеет название *ацетат*, а остаток лимонной кислоты — *цитрат*. На атомы металла могут замещаться 1, 2, 3 и даже более атомов водорода кислоты. Соответствующие кислоты называются одноосновными, двухосновными, трехосновными и т.д.



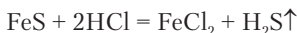
Задание 3.19. В табл. 3.2 в формулах уксусной и лимонной кислот атомы водорода, способные замещаться, поставлены на конце. Какова основность этих кислот? Напишите уравнения их реакций с алюминием и гидроксидом натрия.

Кислоты характеризуются силой. Это свойство проявляется в химических реакциях. Взяв растворы соляной и уксусной кислот с приблизительно одинаковым содержанием каждой кислоты (например, 5%) и внеся в них по кусочку цинка, можно увидеть, что водород гораздо интенсивнее (быстрее) выделяется из раствора соляной кислоты, чем из раствора уксусной кислоты. Первая кислота сильная, а вторая — слабая. Кислоты, приведенные в табл. 3.2, располагаются в следующий ряд:



В этом ряду сильные кислоты разделены запятыми, так как по силе они практически не различаются между собой. Сила кислот проявляется как в реакциях замещения, так и в обменных реакциях.

К общим свойствам кислот относится их участие в обменных реакциях с солями:



В обменных реакциях с солями более сильная кислота вытесняет более слабую.



Задание 3.20. Объясните, почему реакция известняка (карбоната кальция) с уксусной кислотой идет в направлении выделения углекислого газа.

Реакции солей с кислотами часто используются для получения слабых кислот. Для этой цели особенно подходит серная

кислота, имеющая редкое сочетание свойств — сильная, устойчивая и нелетучая.



Задание 3.21. Предложите реакцию для получения уксусной кислоты из ацетата натрия. Как можно убедиться, что при проведении этой реакции действительно образуется уксусная кислота?

Сильные кислоты тоже могут замещать одна другую в солях. При этом действует правило, приведенное на с. 83. В применении к кислотам оно формулируется так.



При нагревании менее летучие кислоты замещают в солях более летучие.



Задание 3.22. Возможны ли реакции между следующими веществами и при каких условиях:



Кислоты классифицируют по составу на бескислородные (бинарные), кислородсодержащие, органические и комплексные. В наиболее часто используемых бинарных кислотах водород связан с атомами галогенов или серы. В большинстве остальных кислот, кроме комплексных, подвижный водород связан с кислородом. В развитии химии был период, когда наличие кислорода в веществе считалось обязательным условием появления кислотных свойств. Отсюда и название *кислород*. Поэтому хлор не признавался химическим элементом, а считался оксидом гипотетического элемента *мурия*. В составе HCl предполагалось наличие кислорода. Важно обратить внимание на то, что водород, связанный с кислородом, становится подвижным при наличии в молекуле другого атома кислорода, присоединенного двойной связью. В молекуле воды у атома кислорода нет двойной связи, и вода проявляет лишь чрезвычайно слабую *кислотность*.

По мере развития химии становилось все более очевидным, что кислотность проявляют не только рассмотренные выше вещества, отнесенные к классу кислот, но и вещества других классов — оксиды, соли, многие классы органических веществ. Поэтому были предложены и другие определения кислот, из которых рассмотрим следующее:



Кислота — это вещество, создающее в растворе кислотную среду.

Приготовим растворы сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и дигидрофосфата калия KH_2PO_4 . Это вещества класса солей. Первое из них вообще не содержит водорода, а второе имеет не молекулярную, а ионную структуру, и не относится к классу кислот. Но в обоих растворах лакмус окрашивается в красный цвет, обнаруживая кислотную среду. Кислотные свойства проявляют и оксиды неметаллов. Выше было приведено уравнение реакции оксида магния с серной кислотой. Но та же соль образуется и при реакции между оксидами магния и серы:



Способность реагировать с основанием MgO проявляют и серная кислота, и оксид серы(VI). Следовательно, кислотные свойства имеются у обоих веществ. При растворении оксида серы(VI) в воде создается кислая среда. Все это позволяет называть оксид серы(VI) кислотой.

Мы уже знаем, что обменные реакции кислот с солями идут в направлении образования более слабых кислот. На самом деле это правило имеет более широкий смысл.



Если продуктом реакции является кислота, то одним из исходных веществ была более сильная кислота.

Таким образом, оксид серы(VI), присоединяющий воду с образованием H_2SO_4 , не только проявляет кислотные свойства, но и является более сильной кислотой, чем серная кислота.

Почему же именно молекулярные вещества, содержащие подвижные атомы водорода, выделены в особый класс кислот? Имеются две главные причины. Во-первых, эти вещества существуют в водных растворах, практическое значение которых чрезвычайно велико. Во-вторых, вещества класса кислот образуют семейства солей. Вещества других классов могут проявлять очень сильные кислотные свойства, но своих семейств солей не образуют. Например, SO_3 проявляет кислотные свойства и реагирует с основаниями. При этом образуются сульфаты — соли серной кислоты.

Вопросы и задачи

1. Перечислите общие свойства кислот и приведите примеры.
2. Предскажите окраску лакмуса в растворе, полученном смешиванием исходных растворов, содержащих 1 г азотной кислоты и 1 г гидроксида натрия.
3. Какая масса гидроксида кальция прореагирует с 8 г лимонной кислоты?
4. Какая масса серной кислоты необходима для выделения углекислого газа из 53 г карбоната натрия?
5. На нейтрализацию раствора, полученного поглощением в воде газовой смеси хлороводорода и йодоводорода со средней молярной массой 70 г/моль, затрачено 5,6 г гидроксида калия. Рассчитайте массы исходных кислот.
6. К раствору, содержащему 20,0 г серной кислоты, добавили 10,0 г гидроксида натрия. Какую массу одного из этих веществ следует добавить к полученному раствору, чтобы он стал нейтральным?
7. В какой последовательности пойдут химические реакции при постепенном добавлении гидроксида калия к раствору, содержащему смесь азотной и уксусной кислот?
8. Какую кислоту вы взяли бы для получения сероводорода из сульфида натрия: H_3BO_3 или CH_3COOH ?
9. При действии какого вещества на раствор карбоната натрия будет наблюдаться выделение газа: KCl , NaOH , HCl , H_3BO_3 , NH_3 ?
10. Возможны ли следующие реакции:



11. Укажите две кислоты в реакции $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$. Какая из них сильнее?

3.3.2. Основания

Выше, в разделе 3.3 уже сказано об основаниях как о веществах, нейтрализующих кислоты. Сущность их действия заключается в связывании подвижного водорода кислот. Свойства вещества как основания проявляются в создании *щелочной* среды в растворе. Название среды происходит от *щелочи*, т.е. сильного основания. Как и в случае кислот, будем использовать два определения оснований.



Основания — это вещества, реагирующие с кислотами с образованием солей и существующие в водной среде.

Вещества класса оснований (табл. 3.3) не отличаются таким единством строения и состава, как кислоты. Сюда относятся

гидроксиды металлов, аммиак и органические амины. Оксиды металлов не включаются в класс оснований, потому что они реагируют с водой, превращаясь в гидроксиды.

Второе определение, аналогичное определению кислот, более широко трактует понятие основание:



Основание — это вещество, создающее в растворе щелочную среду.

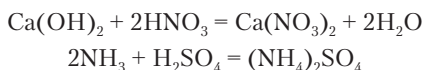
Основные свойства могут быть у веществ разных классов. Помимо веществ из класса оснований, основные свойства проявляют оксиды металлов и соли слабых кислот.

Таблица 3.3

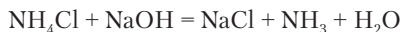
Некоторые практически важные основания

Название	Формула	Характеристика	Содержание в водном растворе (% , 20 °С), не более
Гидроксид натрия (едкий натр)	NaOH	с	52
Гидроксид калия (едкое кали)	KOH	с	53
Гидроксид кальция (гашеная известь)	Ca(OH) ₂	с	0,16
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	с	3,7
Аммиак, нашатырный спирт	NH ₃	сл, л	25
Этиламин	C ₂ H ₅ NH ₂	сл, л	100
Этилендиамин	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	сл, л	100

Основания реагируют с кислотами, образуя соль и воду или только соль:



По аналогии с кислотами, сильные основания вытесняют слабые основания из их солей:



Характерной группой атомов в структуре оснований является гидроксогруппа OH. Соединяясь с атомом водорода кислоты,

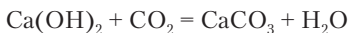
гидроксогруппа превращается в воду. Но водород кислоты может связываться не только гидроксогруппой, но и азотом аммиака, кислородом оксидов металлов и др. Поэтому класс оснований так разнороден. Число атомов водорода, которые может присоединить данное основание, называется *кислотностью*. Бывают основания однокислотные, двухкислотные и т.д. Кислотность оснований не следует смешивать с *кислотностью* как наличием кислотных свойств.



Задание 3.23. Напишите уравнение химической реакции между двухкислотным основанием и трехосновной кислотой.

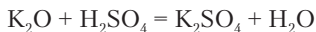
К сильным основаниям, или щелочам, относятся гидроксиды элементов группы IA от лития до франция и группы IIA от кальция до радия. Гидроксиды остальных металлов являются слабыми основаниями. Все они малорастворимы в воде. Щелочная среда в растворах оснований обнаруживается не только окраской индикаторов, но и ощущением мылкости. Это объясняется действием оснований на белки кожи. Щелочи в крепких растворах производят разъедающее действие, так как быстро разрушают белки и жиры клеток. Шерстяные ткани значительно быстрее разрушаются щелочами, чем кислотами.

Гидроксиды металлов реагируют не только с кислотами, но и с кислотными оксидами:



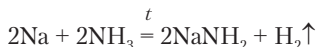
Другая разновидность оснований — аммиак и органические амины — реагирует только с кислотами, а с оксидами в особых условиях дает реакции иного типа.

Многие вещества, традиционно не включаемые в класс оснований, не только могут проявлять основные свойства, но и быть более сильными основаниями, чем обычные щелочи. Рассмотрим две реакции оксида калия:

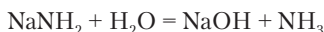


Первая реакция показывает, что оксид калия нейтрализует кислоту, проявляя основные свойства. Из второй реакции следует, что это вещество в водной среде превращается в основание,

оказываясь, таким образом, еще более сильным основанием, чем образующийся гидроксид калия. Сильнейшими основаниями являются и продукты замещения водорода на металл в водородных соединениях, не относящихся к кислотам. Аммиак содержит водород, но не является кислотой. Тем не менее он реагирует с натрием:

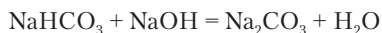
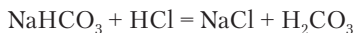


Естественно, что продукт реакции NaNH_2 связывает водород кислот и даже воды и оказывается более сильным основанием, чем гидроксид натрия:



Кроме щелочей в качестве оснований часто применяют соли, особенно карбонат натрия (соду) Na_2CO_3 и гидрокарбонат натрия (питьевую соду) NaHCO_3 . Основные свойства карбоната натрия сильнее, чем у аммиака, а питьевой соды — слабее. Раствор карбоната натрия в отличие от щелочей не оказывает опасного разъедающего действия на кожу, а действие гидрокарбоната натрия настолько мягкое, что его можно применять для полоскания полости рта. Гидрокарбонат натрия всегда содержится в крови и создает слабую щелочную среду.

На примере гидрокарбоната натрия можно убедиться в том, что существуют вещества, проявляющие одновременно и кислотные, и основные свойства. Гидрокарбонат натрия реагирует и с сильной кислотой, и со щелочью, чем и обнаруживается его кислотно-основная *двойственность*:

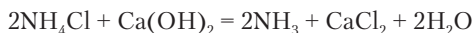


Далее это явление будет рассмотрено подробно.

Вопросы и задачи

1. Напишите уравнения реакций аммиака с уксусной и лимонной кислотами.
2. Напишите уравнения реакций этиламина и этилендиамина с серной кислотой.
3. К раствору, содержащему гидроксид натрия и аммиак, постепенно добавляют серную кислоту. Напишите последовательно протекающие реакции нейтрализации.

4. Полоски красной лакмусовой бумаги, смоченные водой, поместили над поверхностью растворов гидроксида калия и аммиака. Изменится ли цвет лакмуса?
5. Хлороводород объемом 2,69 л (нормальные условия) поглощен раствором, содержащим 3,2 г гидроксида натрия. Стал ли раствор нейтральным? Рассчитайте количество вещества, которое следует добавить для достижения нейтральной реакции.
6. Реагирует ли оксид кальция со следующими веществами: NH_3 , HBr , LiOH , CO_2 ? Напишите уравнения реакций.
7. В воде растворили 2 г гидроксида натрия и 2 г серной кислоты. Как поведет себя в полученном растворе фенолфталеин, имеющий розовую окраску только в щелочной среде?
8. Возможно ли протекание химической реакции?



3.3.3. Соли

Соли — наиболее обычные и многочисленные неорганические вещества. Характерные признаки солей — кристаллическое состояние при обычных условиях и довольно высокие температуры плавления. Среди солей есть хорошо растворимые в воде вещества, но есть и практически нерастворимые. Растворы солей могут быть нейтральными, щелочными и кислыми. Кристаллы и растворы многих солей имеют характерную окраску. Хорошо известной окрашенной солью является перманганат калия KMnO_4 . Еще две соли, применяемые в быту (поваренная соль и питьевая сода), не окрашены, т.е. белые. Если перед нами имеется вещество, по внешнему виду похожее на поваренную соль, то весьма вероятно, что это тоже какая-то соль. Именно сходство многих солей с хлоридом натрия по внешнему виду и по способности растворяться в воде обусловило название этого класса веществ. Из предыдущих разделов нам известно также, что соли — это продукты реакций нейтрализации. О хлориде натрия можно сказать, что эта соль — продукт нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия.

Кристаллические структуры солей ионные. В них определенным образом чередуются атомы (катионы) металлов и кислотные остатки (анионы). Последние могут быть как одноатомными, так и многоатомными. В разделе 1.3 приведен пример кристаллической структуры хлорида натрия.



Соли — вещества с ионной структурой, которые можно рассматривать как продукты нейтрализации кислот основаниями.

Своей ионной структурой соли резко отличаются от кислот. Замена в солях одного металла на другой дает разные соли, а замена металла на водород дает кислоту — вещество другого класса. Все соли — кристаллические вещества, а кислоты — как правило, жидкости или газы.



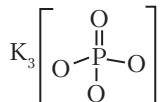
Задание 3.24. Напишите реакции нейтрализации уксусной кислоты гидроксидом кальция и серной кислоты аммиаком.

Структурную формулу соли можно написать лишь в том случае, когда известно координационное число атома металла. Если оно не известно, то в структурной формуле следует показать только строение кислотного остатка.

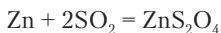


Пример 3.1. Напишите структурную формулу фосфата калия K_3PO_4 .

Решение. В фосфатах фосфор связан с четырьмя атомами кислорода. Ионы калия находятся в окружении атомами кислорода из разных фосфатных групп. Без дополнительных данных можно написать только структурную формулу группы PO_4 :



Соли составляют более обширный класс химических соединений, чем кислоты и основания, так как каждой кислоте соответствует семейство солей, образующихся при нейтрализации разными основаниями. Число солей возрастает также и потому, что существуют соли неустойчивых кислот, которые упоминаются в химии лишь как вещества, от которых производятся соответствующие соли. Известна соль дитионит цинка ZnS_2O_4 , образующаяся по реакции



Соответствующая ей дитионовая кислота $H_2S_2O_4$ в индивидуальном виде не существует, так как разлагается в момент образования.

Сведения о некоторых хорошо известных солях приведены в табл. 3.4. Соли находят разнообразное практическое применение в промышленности, сельском хозяйстве и быту. Еще более интересны они тем, что всегда содержатся в живых организмах. К таким солям относятся хлорид натрия, хлорид калия, хлорид магния, фосфат кальция, гидрокарбонат натрия и ряд других. Многим солям, как и веществам других классов, присуща ядовитость. Незвестные кристаллы и растворы никогда нельзя пробоовать на вкус.

Таблица 3.4

Некоторые важные соли

Формула	Название	Тип соли	Содержание в водном растворе (20 °С), %, не более	Температура плавления (пл) или разложения (р)*
NaCl	Хлорид натрия, пищевая соль	Бинарная	26,5	801 (пл)
Na ₂ CO ₃	Карбонат натрия, сода	Кислородсодержащая	17,7	851 (пл)
NaHCO ₃	Гидрокарбонат натрия, питьевая сода	Кислая	8,8	250 (р)
Na ₂ SO ₄	Сульфат натрия	Кислородсодержащая	16,2	884 (пл)
KBr	Бромид калия	Бинарная	39,6	730 (пл)
KClO ₃	Хлорат калия	Кислородсодержащая	6,9	368 (пл)
KMnO ₄	Перманганат калия	Тот же	6,0	240 (р)
CH ₃ COOK	Ацетат калия	Органическая	71,9	292 (пл)
KNO ₃	Нитрат калия	Кислородсодержащая	24,0	334 (пл)
CaCO ₃	Карбонат кальция, известняк	Тот же	0,0015	825 (р)

Формула	Название	Тип соли	Содержание в водном растворе (20 °С), %, не более	Температура плавления (пл) или разложения (р)*
CaSO_4	Сульфат кальция	Тот же	0,2	1450 (пл)
MgSO_4	Сульфат магния, магnezия	Тот же	26,2	1124 (пл)
CuSO_4	Сульфат меди(II)	Тот же	17,1	650 (р)
FeCl_3	Хлорид железа(III)	Бинарная	47,9	670 (пл)

* Температуры разложения приведены для тех солей, которые разлагаются не достигнув температуры плавления.

Среди солей есть как растворимые, так и практически не растворимые в воде вещества. Данные о растворимости приведены на втором форзаце. У растворов солей есть общее свойство — хорошая электрическая проводимость. Растворы кислот и оснований тоже проводят электричество, но проводимость сильных кислот и оснований превышает проводимость солей (при прочих равных условиях), а проводимость слабых — меньше, чем проводимость солей.



Опыт 3.1. В цепи электрической лампы разрезают один провод, снимают изоляцию на 3–4 см и надевают на концы изолирующие трубки (прозрачные корпуса от шариковых ручек). Включив вилку в сеть, опускают трубки одновременно в стакан с раствором хлорида натрия. Содержание соли можно изменять в пределах 10 г (до двух чайных ложек). Наблюдают яркость горения лампы, зависящую от количества растворенной соли.

Частицы солей в растворе с разной степенью прочности соединяются с молекулами воды. Некоторые соли выделяются из растворов в виде безводных кристаллов, а другие — в виде *кристаллогидратов*.



Кристаллогидратом называется твердое соединение соли (или вещества другого класса) с водой, представляющее собой индивидуальное вещество.

В виде безводных кристаллов из растворов выделяются некоторые соли натрия, калия, аммония и нерастворимые осадки солей при протекании обменных реакций. Остальные растворимые соли кристаллизуются с различным числом молекул воды.



Пример 3.2. При охлаждении 40%-го раствора карбоната натрия до 20 °С выделились бесцветные кристаллы, которые были отфильтрованы, высушены и взвешены. Их масса составила 14,3 г. Вещество поместили в открытой чашке в эксикаторе с оксидом фосфора. Масса вещества постепенно уменьшилась до 5,3 г, а его кристаллы рассыпались в белый порошок. Объясните происходящие явления и установите формулу вещества.

Решение. Из раствора выделился кристаллогидрат, который постепенно терял воду:

	1	2	3
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$=$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$
$M, \text{ г/моль}$	$106 + 18x$	106	18
$m, \text{ г}$	14,3	5,3	14,3–5,3

По стехиометрическому правилу

$$\frac{n_1}{1} = \frac{n_3}{x}; \quad \frac{14,3}{106 + 18x} = \frac{14,3 - 5,3}{18x}; \quad x = 10.$$

Итак, получаем формулу кристаллогидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Название кристаллогидрата состоит из слова «гидрат» с приставкой греческого числительного и названия самой соли:

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	— моногидрат хлорида лития;
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— дигидрат сульфата кальция;
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	— тригидрат ацетата натрия;
$\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	— тетрагидрат бромиды кальция;
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	— пентагидрат тиосульфата натрия;
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— гексагидрат хлорида алюминия;
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— гептагидрат сульфата железа(II);
$\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	— октагидрат йодида магния;
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	— нонагидрат нитрата алюминия;
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	— декагидрат сульфата натрия;
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	— додекагидрат сульфата калия алюминия.

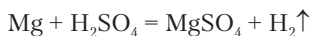
Большинство кристаллогидратов при нагревании теряют воду и превращаются в безводные соли. Потеря воды без нагревания в сухом воздухе называется *выветриванием*. В некоторых кристаллогидратах вода удерживается очень прочно. Соль $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ окончательно теряет воду лишь при 300°C . Безводный хлорид кальция поглощает пары воды и применяется для высушивания других веществ.

Кристаллы одной и той же соли могут содержать разное число молекул воды в зависимости от температуры кристаллизации. Карбонат натрия при температуре выше 32°C вместо кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ образует $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

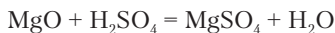
Природа солей, как уже говорилось, двойственна. Они содержат и кислотный остаток, и металл из основания (только соли аммиака и органических аминов представляют собой продукты непосредственного соединения кислоты с основанием). Это ведет к тому, что в свойствах солей проявляются и кислотные, и основные признаки. Растворы солей алюминия, цинка, железа и многих других металлов имеют кислую реакцию, окрашивают лакмус в красный цвет. Растворы солей угольной, уксусной и других слабых кислот имеют щелочную реакцию и окрашивают лакмус в синий цвет. Растворы солей сильных кислот и оснований имеют нейтральную реакцию. Способность солей создавать ту или иную среду используется практически. Вместо щелочи NaOH с сильным разъедающим действием часто вполне достаточно применить более безопасный карбонат натрия.

Выше уже были приведены важнейшие способы получения солей. Обобщим их на примере получения сульфата магния MgSO_4 .

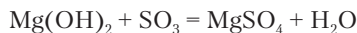
1. Реакция металла с кислотой:



2. Реакция оксида металла с кислотой:



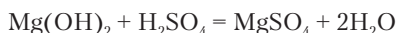
3. Реакция основания с кислотным оксидом:



4. Реакция соединения оксидов:



5. Реакция нейтрализации:



Химические свойства солей. Для солей в водных растворах характерны реакции обмена с кислотами, основаниями и другими солями, а также реакции замещения с металлами.



Реакции обмена идут в направлении образования слабой кислоты, слабого основания, нерастворимого твердого вещества или газа.



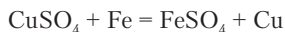
Задание 3.25. Укажите причину протекания следующих реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$;
- 2) $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- 3) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$;
- 4) $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl}\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

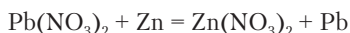
Реакции замещения у солей можно наблюдать в следующих опытах.



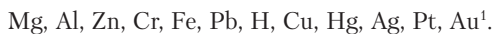
Опыт 3.2. В голубой раствор сульфата меди опускают скрепку или гвоздик. На поверхности железа появляется розовый слой меди:



Опыт 3.3. В раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ опускают цинковую гранулу. На ее поверхности образуется толстый рыхлый слой кристаллов свинца — «свинцовая шуба»:



По способности замещать друг друга в водных растворах солей металлы располагаются в *электрохимический ряд напряжений*:



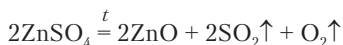
Каждый металл способен вытеснять из солей другие металлы, стоящие в ряду правее, а также водород из кислот. Исключение составляют магний и алюминий, которые замещают другие металлы, но сами из растворов солей в виде металлов не выделяются.

¹ Более полный ряд дан в разделе 13.



Задание 3.26. Железная пластинка до погружения в раствор сульфата меди имела массу 5,3 г, а после — 5,44 г. Рассчитайте массу образовавшейся меди.

Кристаллические соли характеризуются разной термической устойчивостью. Наиболее устойчивы, как правило, бинарные соли. При нагревании они плавятся, а многие и кипят без разложения. Соли металлов группы IA с остатками кислородных кислот тоже термически устойчивы. Соли других металлов с остатками кислородных кислот при достаточном повышении температуры обычно разлагаются с выделением летучих оксидов неметаллов и продуктов их превращения, среди которых часто оказывается кислород:



Рассмотрим важнейшие разновидности солей.

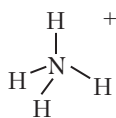
Бинарные соли. Выше было отмечено, что бинарные соединения галогенов и серы с металлами являются солями. Галогениды представляют собой очень широко распространенную разновидность солей. В природе они встречаются в морской воде и в виде твердых месторождений. Среди галогенидов особое положение занимают фториды. Их растворимость как бы противоположна растворимости остальных галогенидов. У серебра, образующего нерастворимые хлорид, бромид и йодид, фторид оказывается хорошо растворимой солью. Наоборот, у кальция хорошо растворимы хлорид, бромид и йодид, но не растворим фторид.

Соли кислородсодержащих кислот. Все неметаллы и некоторые металлы образуют кислородсодержащие кислоты. Соответствующие им соли очень многочисленны. В природе широко распространены силикаты, карбонаты, сульфаты и фосфаты. Металл в солях этого типа всегда связан с кислородом. Растворимые в воде соли кислородсодержащих кислот часто образуют кристаллогидраты.

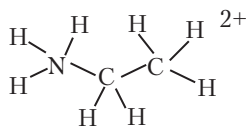
В названиях солей кислородсодержащих кислот остаток кислоты называется в соответствии с данными второй колонки табл. 3.4.

Соли органических кислот. Известно очень много органических кислот. Соли простейших органических кислот — уксусной, щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, муравьиной HCOOH — не имеют существенных отличий от обычных неорганических солей. Но соли кислот с большим числом атомов углерода приобретают совершенно новые свойства. Смесь натриевых солей *карбоновых* кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{COOH}$ ($n > 7$) известна как обычное мыло. Из-за наличия длинной углеродной цепочки мыло не кристаллизуется и не растворяется в воде, как другие соли. Вместо этого оно образует тонкую пленку на поверхности воды.

Соли аммиака и органических аминов. Эти соли вместо атомов металлов содержат многоатомные частицы, состоящие из молекулы NH_3 или органического амина и присоединенного к ним водорода кислоты:

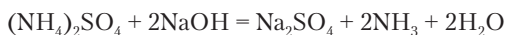


Аммоний



Этиламмоний

Соли аммония и его органических производных имеют все характерные свойства солей. Главная особенность их заключается в реакциях со щелочами — наблюдается выделение аммиака или аминов:



При повышении температуры бинарные соли аммония разлагаются на аммиак и кислоту:



Задание 3.27. Напишите реакцию бромида этиламмония с гидроксидом кальция.

Двойные соли. Известно много солей, содержащих два разных металла при одном кислотном остатке. Такие соли называются *двойными*.



Задание 3.28. Найдите пример двойной соли в изученном материале.

Двойные соли часто кристаллизуются из растворов. Для этого требуется, чтобы двойная соль оказалась менее растворима, чем каждая из двух содержащихся в растворе солей.

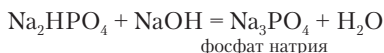
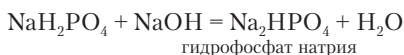


Пример 3.3. Можно приготовить по 100 г 11%-го раствора сульфата калия и 22%-го раствора сульфата алюминия. При их смешивании выделяется белый осадок двойной соли:



Содержание в растворе этой двойной соли не превышает 6%. Поэтому часть ее выделяется в осадок.

Кислые соли. Выше не раз упоминался гидрокарбонат натрия NaHCO_3 . Это кислая соль, продукт частичной нейтрализации угольной кислоты. Образование кислых солей возможно вследствие того, что многоосновные кислоты нейтрализуются *ступенчато*:

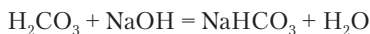


Если щелочь взята в недостатке, то нейтрализация оканчивается незавершенной и образуется кислая соль или смесь солей.



Пример 3.4. В растворе смешаны 0,1 моль углекислого газа и 0,16 моль гидроксида натрия. Найдите массы веществ после окончания реакции.

Решение. Напишем уравнения реакций:



$n_{\text{о}}, \text{ моль}$	0,1	0,16	0
$\Delta n, \text{ моль}$	-0,1	-0,1	0,1
$n_{\text{к}}, \text{ моль}$	0	0,06	0,1

В первой стадии нейтрализации щелочь прореагировала не полностью, и пойдет вторая стадия:

	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$M, \text{г/моль}$	84		106
$n_o, \text{моль}$	0,1	0,06	0
$\Delta n, \text{моль}$	-0,06	-0,06	0,06
$n_k, \text{моль}$	0,04	0	0,06
$m, \text{г}$	3,36		6,36

Ответ: в растворе будет содержаться смесь 3,36 г пищевой соды и 6,36 г соды.

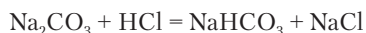
По составу кислая соль NaHCO_3 промежуточна между обычной (средней) солью и кислотой. Кроме того, она проявляет свойства основания, так как создает щелочную среду. Пожалуй, такую соль можно назвать хамелеоном!



Задание 3.29. Напишите реакции дигидрофосфата калия с серной кислотой и гидроксидом калия.

Кислые соли могут быть получены еще двумя способами:

- обменная реакция соли многоосновной кислоты с сильной кислотой при недостатке последней:



- обменная реакция между солью многоосновной кислоты и самой кислотой:



Задание 3.30. Напишите реакцию фосфата калия с двойным количеством вещества фосфорной кислоты.

Основные соли. По аналогии с кислыми солями основные соли можно понять как продукты частичной нейтрализации многокислотных оснований кислотами. В составе основной соли должны одновременно присутствовать гидроксогруппа и кислотный остаток. Пример такого вещества — гидроксиацетат алюминия $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

В небольших количествах основные соли могут содержаться в растворах, но значительно реже, чем кислые соли, выделяются

в виде индивидуальных веществ. Этому мешает нерастворимость большинства гидроксидов металлов. В условиях, когда могла бы образоваться основная соль, вместо нее в осадок выпадает гидроксид металла.



Пример 3.5. Предположим, что имеется 0,1 моль нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, который требуется превратить в основную соль $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$. Для этого логично взять 0,1 моль гидроксида натрия. Однако вместо ожидаемой реакции идет образование нерастворимого гидроксида цинка, а половина взятого количества соли остается в растворе:

	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$+ 2\text{NaOH}$	$= \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$	$+ 2\text{NaNO}_3$
n_o , моль	0,1	0,1		
n'_o , моль	0,1	0,05		
$\Delta n'$, моль	-0,05	-0,05	0,05	0,05
n'_k , моль	0,05	0	0,05	0,05
n_k , моль	0,05	0	0,05	0,1

Если основная соль оказывается очень малорастворимым веществом, то она выпадает в осадок даже тогда, когда в раствор не была добавлена щелочь.



Опыт 3.4. К голубому раствору сульфата меди добавляют раствор карбоната натрия. Образуется светло-зеленый осадок основного карбоната меди и выделяется газ:



Основный карбонат меди встречается в природе в виде красивого минерала малахита.

Вопросы и задачи

1. Установите формулы солей, имеющих следующий состав по массе:
 - а) хром — 26,53%, сера — 24,49% и кислород;
 - б) водород — 5,22%, азот — 12,17%, фосфор — 26,96% и кислород;
 - в) железо — 34,43%, остальное — хлор.
2. Приведите примеры: а) трех солей одной кислоты, б) трех солей одного основания.
3. Раствор какого вещества лучше проводит электричество: аммиак, ацетат аммония, уксусная кислота?
4. Напишите четыре разнотипные реакции, одним из продуктов которых является бромид калия.

5. Из одной бюретки по каплям добавляют раствор карбоната натрия в раствор хлороводорода, а из другой — раствор хлороводорода в раствор карбоната натрия. Напишите уравнения происходящих реакций.
6. Напишите формулы всех натриевых солей лимонной кислоты.
7. Смешали растворы, содержащие 19,6 г фосфорной кислоты и 16,0 г гидроксида натрия. Напишите уравнение реакции.
8. Смешали растворы, содержащие 14,7 г фосфорной кислоты и 14,0 г гидроксида калия. Рассчитайте массы продуктов нейтрализации.
9. Какие массы карбоната натрия и уксусной кислоты должны быть взяты для получения 30,6 г ацетата натрия в виде кристаллогидрата?
10. Рассчитайте массовую долю воды в кристаллогидрате йодида магния.
11. Определите формулу кристаллогидрата, состоящего из 12,85% натрия, 8,65% фосфора, 6,98% водорода, остальное — кислород.
12. С какими из следующих веществ сульфид калия может реагировать в растворе: карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, аммиак, уксусная кислота?

3.3.4. Комплексные соединения

Особой разновидностью химических соединений являются *комплексные соединения*, выделяемые в особый тип соединений не по составу или свойствам, а по структуре. Комплексные соединения, как правило, образуются из сложных веществ. Латинское слово «комплексус» означает соединение чего-либо в единое целое. Однако образование из сложных веществ не является признаком одних только комплексных соединений. Кислород-содержащие кислоты, основания и соли также образуются соединением сложных веществ. Главный признак комплексного соединения заключается в том, что при его образовании в веществе появляется *центральный атом*, у которого координационное число превышает валентность. Похожее явление нам уже знакомо на примере хлорида натрия, в котором одновалентный натрий окружен шестью атомами хлора. Но в комплексных соединениях координационное число повышается за счет присоединения дополнительных атомов или атомных групп. В формулах комплексных соединений используются квадратные скобки, по которым они распознаются с первого взгляда.

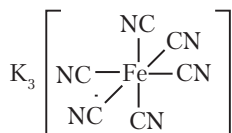
Возьмем пример комплексного соединения — красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$. Трехвалентное железо образует связи

с шестью группами CN и, следовательно, координационное число превышает валентность. Атомы или атомные группы, связанные с центральным атомом, называются *лигандами*. В красной кровяной соли Fe(III) является центральным атомом (ионом), а группы CN — лиганды. Если реакция соединения приводит к продукту, в котором имеется центральный атом с координационным числом, превышающим валентность, то этот продукт представляет собой комплексное соединение. Важно при этом, чтобы координационное число не просто превышало валентность, но чтобы в каждой структурной единице было соответствующее число лигандов.

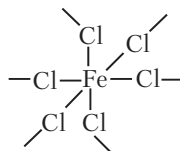


Комплексные соединения — это вещества, в структурных единицах которых число атомов, образовавших связи с центральным атомом, превышает его валентность.

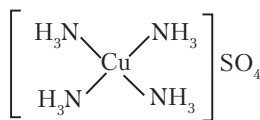
Рассмотрим обычные и структурные формулы нескольких веществ и на основе данного определения решим, какие из них относятся к комплексным соединениям, а какие нет.



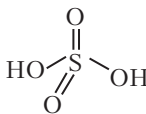
а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



б) FeCl_3



в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$



г) H_2SO_4

Структурная формула *а* показывает связи железа с шестью атомами углерода, имеющимися в структурной единице вещества. Это комплексное соединение. Формула *б* представляет собой фрагмент ионной структуры хлорида железа(III). Координационное число железа равно 6 и превышает валентность, но в формуле вещества не 6, а лишь 3 атома хлора, и это вещество

не является комплексным соединением. Структурная формула *в* комплекса сульфата меди с аммиаком подтверждает наличие всех признаков, отличающих комплексное соединение. Из структурной формулы серной кислоты *г* видно, что сера служит центральным атомом в этой молекуле, но это не комплексное соединение, так как координационное число 4 меньше валентности серы 6. Из структурных формул видно наличие *координации* определенных атомов или атомных групп вокруг центрального атома. Поэтому комплексные соединения часто называют также *координационными соединениями*. В учебниках химии и специальной литературе комплексные соединения для краткости нередко называют «комплексами».

Как показывают обычные и структурные формулы, комплексное соединение состоит из комплексной части, называемой также *внутренней сферой*, и *внешней сферы*. Внутренняя сфера комплексного соединения, заключенная в квадратные скобки, состоит из центрального атома и *лигандов*. Внутренняя сфера может иметь электрический заряд и представлять собой комплексный ион. Этот заряд компенсируется ионами, образующими внешнюю сферу. Ионы внешней сферы такие же, как в обычных солях, основаниях и кислотах.

В зависимости от природы иона внешней сферы комплексные соединения относятся к разным классам веществ (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Ионы в составе комплексных соединений

Ионы внешней сферы	Тип вещества
H^+	Кислоты
OH^-	Основания
Катионы металлов, аммония	Соли (анионные комплексы)
Анионы кислотных остатков	Соли (катионные комплексы)

Если внутренняя сфера комплекса не имеет заряда, т.е. является молекулой, то внешняя сфера отсутствует. Атом железа образует с молекулами оксида углерода(II) комплекс $[Fe(CO)_5]$, не имеющий внешней сферы.

В роли центрального атома (комплексообразователя) могут выступать катионы металлов и неметаллов. Лигандами в комплексах часто бывают ионы галогенов, гидроксогруппа OH^- , цианогруппа CN^- , тиосульфатогруппа $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, анионы многих органических кислот, молекулы аммиака, органических аминов и многие другие. В многоатомных лигандах связи с центральным атомом образуют атомы азота, кислорода, серы, углерода и др. Особенно прочные комплексные соединения получаются с лигандами, способными образовать с центральным атомом две или более связей. Такого рода лигандом может быть молекула органического вещества этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Два атома азота образуют две связи с центральным атомом. Если с аммиаком медь образует комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с четырьмя лигандами NH_3 , то с этилендиамином получается комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$ с двумя лигандами.

Координационное число центрального атома является важной характеристикой комплексного соединения. Наиболее часто встречаются КЧ 4 и 6, реже 2, 3, 8 и др. Шесть лигандов размещаются вокруг центрального атома по вершинам воображаемого октаэдра, а 4 — по вершинам тетраэдра или по углам квадрата (рис. 3.2). В табл. 3.6 приведены примеры комплексных соединений с разными КЧ.

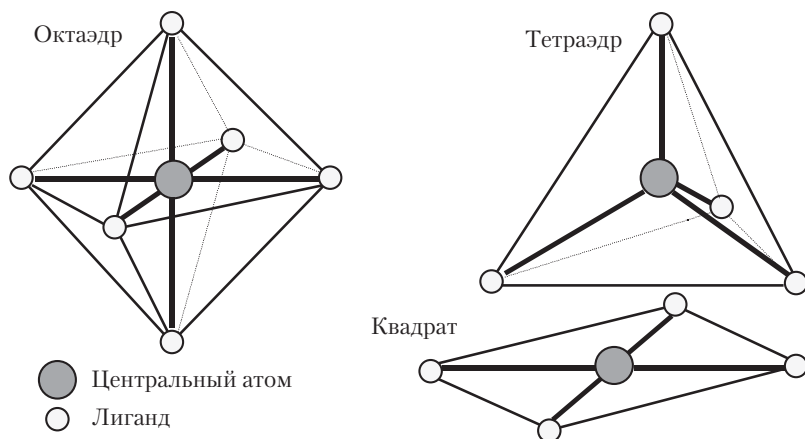


Рис. 3.2. Обычные виды размещения лигандов вокруг центрального атома в комплексных соединениях

Таблица 3.6

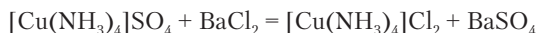
Примеры комплексных соединений с разными КЧ

Формула	Окраска раствора	КЧ	Координация лигандов
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Бесцветный	2	Гантель
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Сине-фиолетовый	4	Квадрат
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Бесцветный	4	Тетраэдр
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	Желто-коричневый	6	Октаэдр
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	Светло-желтый	4	Квадрат
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Не растворим, желтая жидкость	5	Двойная пирамида
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Светло-желтый	6	Октаэдр
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Темно-желтый	6	Октаэдр



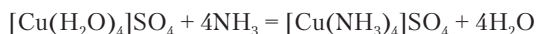
Задание 3.31. Какое координационное число у меди в комплексах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$?

Комплексные соединения могут участвовать в таких же разновидностях химических реакций, как и прочие соединения. В водных растворах могут идти реакции обмена ионов внешней сферы:



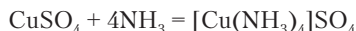
В результате этой реакции выпадает белый осадок сульфата бария, но фиолетово-синяя окраска раствора, обусловленная комплексом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, сохраняется.

В химии комплексных соединений особенно характерны реакции замещения лигандов. В растворе сульфата меди CuSO_4 ионы меди гидратированы, т.е. связаны с молекулами воды. Их следует считать лигандами. При добавлении раствора аммиака молекулы воды замещаются молекулами аммиака, образующими более прочные связи с медью. При этом резко изменяется окраска раствора с голубой на фиолетово-синюю:



Комплекс иона меди с водой (аквакомплекс) превращается в аммиачный комплекс. Обычно при написании уравнений

реакций в водных растворах существование аквакомплексов не учитывается, и реакция записывается короче:



Для комплексных соединений принята специальная номенклатура. Названия обычно состоят из двух слов, обозначающих внутреннюю и внешнюю сферу. Для внутренней сферы указывается число частиц лиганда, название лиганда и центральный атом с его валентностью, обозначенной римской цифрой. Если в формуле комплексного соединения на первом месте стоит ион металла внешней сферы, то название внутренней сферы имеет окончание *-ам*. Для комплексных соединений этого типа берутся латинские названия центральных атомов, соответствующие символам химических элементов: $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ — дихлорокупрат(I) натрия.

Если в формуле на первом месте стоит внутренняя сфера, то ее название ставится после названия внешней сферы. В этих комплексных соединениях центральные атомы обозначаются русскими названиями химических элементов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетраамминмеди(II); $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид хлоропентааквахрома(III).

Названия комплексных соединений, не имеющих внешней сферы, пишутся в одно слово без указания валентности центрального атома: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминцинк.



Задание 3.32. Внимательно рассмотрите формулы и названия перечисленных комплексных соединений. Как называются молекулы воды и аммиака, если они в качестве лигандов содержатся в комплексном соединении?

Комплексные соединения встречаются в природе в виде минералов, необходимы для жизнедеятельности растений и животных, применяются в качестве лекарств, красителей и т.д. наравне со всеми прочими веществами.

Вопросы и задачи

1. Что называется комплексным соединением?
2. Назовите основные составные части комплексного соединения.

3. Какие частицы могут играть роль центрального атома?
4. Какие частицы могут играть роль лигандов?
5. Назовите разновидности комплексных соединений.
6. Напишите формулу комплексного соединения цинка с этилендиаминном.
7. Хлорид алюминия выделяется из раствора в виде кристаллов, содержащих 6 молекул воды на каждую структурную единицу: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании этих кристаллов остается твердый оксид алюминия. На основании этих данных представьте формулу вещества в виде комплексного соединения.
8. Напишите уравнение реакции между растворами сульфата тетраамминцинка и хлорида кальция.
9. Какой объем аммиака выделится при нагревании 22,8 г сульфата тетраамминмеди(II)?
10. При действии избытка нитрата серебра на раствор, содержащий 0,1 моль светло-зеленого вещества $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в осадок выделяется 2,87 г хлорида серебра. Представьте формулу вещества в виде комплексного соединения. Cr(III) образует комплексы с КЧ = 6.

Глава 4

РАСТВОРЫ

4.1. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАСТВОРОВ

С первых шагов изучения химии приходится иметь дело с растворами. И не только при изучении химии. Растворы принадлежат к числу тех химических объектов, которые знакомы людям с малых лет. Их применяют очень широко и для самых разнообразных целей. На вопрос, что вам представляется при слове *раствор*, обычно отвечают приблизительно так: «Это прозрачная жидкость, содержащая кроме воды еще какие-то вещества». Это довольно правильная точка зрения, но на самом деле понятие раствор значительно шире. Есть и твердые растворы (сплавы), и неводные растворы (аптечная настойка йода). Раствор в химии — это прежде всего самая обычная среда для проведения химических реакций. Приступим к более подробному изучению этих важных систем, но сначала рассмотрим понятие *система*, облегчающее постановку и рассмотрение самых разнообразных химических вопросов.



Система — это любой объект, содержащий большое число структурных единиц, имеющий реальные или условные границы и выделенный из окружающей среды для рассмотрения теоретического или практического вопроса.

Вода или раствор в колбе, кристаллы вещества, смесь порошков, содержимое аэрозольного баллончика, батон хлеба, растение — все эти объекты могут рассматриваться в качестве систем, если решается некоторый относящийся к ним вопрос,

например: Почему черствеет хлеб? Как влияет дигидрофосфат калия на рост тыквы? Какой объем занимают 10 г смеси крахмала и хлорида натрия?

Задачи могут возникать самые неожиданные и разнообразные. Тогда соответствующий объект мы рассматриваем в качестве системы.

Системами в химии не считаются отдельные частицы вещества, так как они не подчиняются законам и правилам химии, которые всегда относятся к объектам, состоящим из большого числа структурных единиц. Можно утверждать с полной достоверностью, что в результате реакции в смеси хлора и водорода образуется соединение HCl . Однако при столкновениях отдельных молекул H_2 и Cl_2 в разреженном газе (вакууме) в одних случаях они не претерпевают изменений, в других обе молекулы распадаются на атомы водорода и хлора; может произойти распад на атомы одной из молекул, и лишь в некоторых благоприятных случаях возникают две молекулы HCl . Вариантов много, и однозначно предсказать поведение малого числа частиц невозможно. Выводы и прогнозы химии относятся только к системам.

В химии различают *гомогенные* и *гетерогенные* системы. В любом малом объеме гомогенной системы состав и свойства одинаковы. В гетерогенной системе имеются части (фазы) с разным составом и/или свойствами. Между фазами имеются поверхности раздела.



Пример 4.1. К какому виду систем относится смесь раствора хлорида натрия и кусков льда?

Решение. Каждый кусок льда имеет поверхность, за которой находится раствор. Система состоит из фазы раствора и фазы льда. Данная система гетерогенная.

Вернемся к растворам. Что же такое раствор?



Раствор — это гомогенная система, состав которой можно непрерывно (без скачков) изменять в определенных пределах и в которой имеется взаимодействие между частицами веществ.

Переменность состава растворов означает, что данные системы образованы не менее чем двумя веществами. Одно из них

обычно играет роль среды, в которой распределены частицы других веществ. Это вещество называется *растворителем*. Остальные — растворенные вещества. По агрегатному состоянию растворы бывают жидкие и твердые. Газовые смеси не относят к растворам, так как в них нет существенного взаимодействия между частицами, а средой является не растворитель, а окружающее частицу пустое пространство (расстояния между частицами газа существенно превышают размеры самих частиц).

Однородность растворов — результат самопроизвольного дробления растворенных веществ до отдельных структурных единиц (молекул, атомов, ионов). Только такие системы считаются истинными растворами. Если какие-либо вещества растерты или размолоты до песчинок, порошка, мелких капелек и распределены в жидкости, то получается суспензия, эмульсия, коллоидный раствор, но не настоящий раствор, так как такие системы не гомогенны. Они тоже имеют разнообразное практическое применение. Смесь цемента, песка и воды в строительном деле называют раствором. Но с точки зрения химии эта каша — не раствор, а суспензия.

Широкое практическое применение растворов объясняется несколькими причинами.

1. В жидких растворах химические реакции протекают в *объеме*, и поэтому все имеющееся вещество доступно для химического превращения без дополнительного воздействия на систему. Частицы веществ довольно свободно движутся, сталкиваются и достаточно быстро подвергаются химическому превращению. Для сравнения представим себе, как идет химическая реакция в смеси твердых веществ. Их частицы закреплены в кристаллической структуре. Кристаллы соприкасаются в отдельных точках, в которых только и возможно взаимодействие частиц. Частицы, находящиеся в объеме кристалла (не на поверхности), участвовать в реакции не могут. Для ускорения реакции кристаллы перетирают в ступке, прессуют, но и при этом полнота протекания реакции достигается далеко не сразу. Вспомните большие таблетки некоторых лекарств, которые в стакане с водой выделяют газ. Реакция между веществами таблетки начинается только при наличии растворителя.

Бывает и так, что твердые вещества реагируют со взрывом. Выделение энергии, начавшееся в результате превращения

отдельных частиц, расшатывает структуру вещества, и реакция лавинообразно ускоряется. Такие неприятности редко происходят в растворах, особенно в водных. Выделяющаяся энергия аккумулируется большой массой растворителя, и опасного разогревания системы не происходит.

Следует сравнить реакции в растворах с реакциями в газовых смесях веществ. В последних молекулы движутся более свободно, и реакции осуществляются легко. Однако не все вещества могут быть переведены в газообразное состояние. Многие из них разлагаются прежде, чем испаряются. Кроме того, всегда предпочтительны условия проведения химических процессов, не связанные с применением высоких температур. Поэтому лучшим решением задачи оказывается проведение реакции в растворе. Для нелетучих и неустойчивых веществ во многих случаях удается найти растворители и осуществлять реакции в этой среде.

Итак, растворы чрезвычайно важны как среда для проведения химических реакций. Можно также сказать, что растворы по своей природе подвижны. Именно такие системы пригодны в качестве внутренней среды живых организмов, так как жизнедеятельность основана на постоянном течении множества химических превращений.

2. Растворы имеют собственные физические свойства, отличные от свойств индивидуальных веществ. Вода замерзает при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличивая свой объем. На морозе ее нельзя применять для охлаждения автомобильного двигателя. Вместо воды используют антифриз — водный раствор этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, замерзающий при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при повышенном содержании этиленгликоля — даже при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вода и кристаллическая соль NaCl по отдельности электрический ток не проводят, но образованный ими раствор имеет высокую электрическую проводимость. Металлические сплавы также дают множество примеров изменения свойств (многие сплавы — это твердые растворы) по сравнению с индивидуальными металлами.

3. У растворов есть и третье ценнейшее свойство, делающее их незаменимыми в домашнем и сельском хозяйстве, медицине и т.д. Это возможность изменения силы действия или *активности* растворенного вещества. Вероятно, почти всем приходилось лечиться дома перманганатом калия (марганцовкой) KMnO_4 .

Для обработки участка раздражения или ссадины на коже его применяют в виде ярко-розового раствора, а при промывании желудка в случае пищевого отравления — в виде бледно-розового раствора, разбавляя более крепкий раствор водой. Темно-фиолетовые растворы перманганата калия в медицинских целях не используют, так как они вызывают сильные ожоги слизистых оболочек и кожи. Очевидно, что окраска, а также и сила воздействия перманганата калия зависят от *крепости* (концентрации) приготовленного раствора. Точно так же и в других случаях применение вещества в растворе позволяет контролировать его действие с целью получения наибольшего полезного эффекта и снижения токсического или разрушающего результата. Это делает растворы особенно ценными для использования и в прикладных областях, и в самой химии.

4. Применение растворов практически очень удобно еще и потому, что вещество в растворе можно быстро отмеривать заданными порциями. Это проще, чем взвешивать каждую порцию на весах. Представим себе упаковку с ампулами лекарственного вещества. В каждой ампуле, к примеру — 2 мл раствора, а в растворе — 40 мг лекарства. Подобные ампулы на фармацевтических фабриках изготавливают сотнями тысяч. Практически невозможно было бы взвесить такое огромное количество порций. Сначала готовят большой объем раствора с заданным содержанием вещества, а потом его автоматически дозируют в ампулы и запаивают.

Следует обратить внимание на то, что перечисленные положения, характеризующие ценные свойства растворов, относятся главным образом к жидким растворам, и лишь второй пункт и отчасти третий — также и к твердым растворам. Поэтому растворы и представляются в виде жидкостей.

Вопросы и задачи

1. В какой системе быстрее пойдет обменная реакция: а) хлорид кальция и сульфат натрия; б) вода, хлорид кальция и сульфат натрия?
2. Могут ли быть растворами при обычных условиях следующие смеси: а) хлор, хлороводород и азот; б) вода и бензин; в) вода и спирт?
3. К гранулам цинка в двух стаканах добавили: а) 20 мл воды и 20 капель серной кислоты; б) 140 мл воды и 80 капель кислоты. В каком стакане реакция металла с кислотой пойдет быстрее? В каком стакане прореагирует большее количество металла?

4. Приведите примеры твердых растворов.
5. К раствору гидроксида натрия, содержащему индикатор фенолфталеин, добавляли соляную кислоту равными порциями, содержащими по $0,1 \text{ г HCl}$. Фенолфталеин обесцветился при добавлении девяти порций. Рассчитайте минимальную и максимальную массу гидроксида натрия, которая могла содержаться в растворе.
6. Имеется раствор, содержащий $2,5 \text{ г}$ перманганата калия в 1 л . Какой объем раствора следует взять, если для проведения реакции требуется $0,20 \text{ г KMnO}_4$?

4.2. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ. МАССОВЫЕ ДОЛИ

Свойства растворов зависят не только от того, что и в чем растворено, но и от относительного содержания веществ. Это подтверждается многочисленными наблюдениями из повседневной жизни. Можно готовить растворы поваренной соли, в которых с разной силой выражен соленый вкус. При этом изменяется и консервирующее действие растворов. Силу воздействия перманганата калия можно предвидеть по интенсивности окраски раствора. Одна таблетка лекарства действует слабее, чем две.

В чем источник различия между растворами одного и того же вещества? Может быть это разные массы вещества? Или разные объемы растворов? Посмотрим, как это выглядит на практике.



Опыт 4.1. Чайную ложку соли растворяют в стакане воды, а столовую — в ведре воды. Какой раствор окажется более соленым? Правильный ответ почти очевиден: раствор в стакане. Соли растворено в ведре воды в 4 раза больше, чем в стакане, но при этом объем ведра в 40 раз больше, чем объем стакана. Таким образом, влияют на свойства раствора не масса и не объем в отдельности, но и то и другое в сочетании.

Необходима характеристика раствора, которую в повседневной жизни часто называют *крепость* (крепкая серная кислота, крепкий напиток), а в науке приняты термины *концентрация* и *доля*.



Концентрация — это относительное содержание растворенного вещества, выраженное через отношение разнородных единиц измерения.



Доля — это относительное содержание растворенного вещества, выраженное через отношение однородных единиц измерения.

Применяются различные виды количественного выражения состава раствора.

Массовая доля вещества в растворе — это отношение массы данного вещества к массе всего раствора:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}; \quad \omega_i \% = \frac{m_i}{\sum m_i} 100\%, \quad (4.1)$$

где m_i — массы отдельных веществ, включая растворитель; $\sum m_i \equiv m_{\text{р-р}}$.

Можно вычислять не только долю растворенного вещества, но и долю растворителя. Если раствор состоит только из растворенного вещества 1 и растворителя 2, то формулы (4.1) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{m_1}{m_1 + m_2}; \quad \omega_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}; \\ \omega_1 \% &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} 100\%; \quad \omega_2 \% = \frac{m_2}{m_1 + m_2} 100\%, \end{aligned}$$

где $m_1 + m_2 = m_{\text{р-р}}$, $\omega_1 + \omega_2 = 1$, $\omega_1 \% + \omega_2 \% = 100\%$.



Пример 4.2. Приготовили раствор из 19 г хлорида натрия и 81 г воды. Найдите массовые доли веществ в растворе.

Решение. Пусть NaCl — вещество 1, а вода — вещество 2:

$$\omega_1 = 19 \text{ г} / (19 \text{ г} + 81 \text{ г}) = 0,19; \quad \omega_2 = 81 \text{ г} / (19 \text{ г} + 81 \text{ г}) = 0,81.$$



Задание 4.1. Найденные массовые доли выразите в процентах. С какими величинами численно совпали значения $\omega\%$, и почему так произошло?



Массовая доля численно равна массе данного вещества в 100 единицах массы раствора.

Соли и другие вещества можно растворять в воде как в безводном состоянии, так и в виде кристаллогидратов. Однако массовую долю принято всегда рассчитывать по содержанию безводного вещества.



Пример 4.3. В воде массой 81 г растворили 19 г декагидрата сульфата натрия, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте массовую долю соли в растворе.

Решение. При растворении кристаллогидрата в раствор дополнительно вносится вода. Масса безводного вещества оказывается меньше, чем в примере 4.2, а масса воды больше. Рассчитаем массу безводного вещества, считая условно, что кристаллогидрат теряет воду:

	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	=	Na_2SO_4	+	$10\text{H}_2\text{O}$
$M, \text{г/моль}$	322		142		
$m, \text{г}$	<u>19</u>		8,38		
	↓		↑		
$n, \text{моль}$	0,059	→	0,059		

Массу раствора вычислим по *балансу*, т.е. сложим данные в условии массы, так как они полностью пошли на образование раствора. Получаем массовую долю:

$$\omega_1 = 8,38 \text{ г} / (19 \text{ г} + 81 \text{ г}) = 0,0838 \text{ (8,38\%)}. \quad \leftarrow$$

Рассмотрим другие примеры типовых задач.



Пример 4.4. Найдите массу карбоната натрия в растворе объемом 200 мл с массовой долей соли 14%. Плотность раствора 1,146 г/мл.

Решение. Из формулы (4.1) выражаем m_1 :

$$m_1 = m_{\text{р-р}} \cdot \frac{\omega\%}{100\%}.$$

Массу раствора рассчитываем по формуле

$$m_{\text{р-р}} = V\rho.$$

Подставляем численные значения:

$$m_{\text{р-р}} = 200 \text{ мл} \cdot 1,146 \text{ г/мл} = 229,2 \text{ г};$$

$$m_1 = 229,2 \text{ г} \cdot 14\%/100\% = 32,1 \text{ г}.$$

Ответ: масса карбоната натрия 32,1 г.

Пример 4.5. Какую массу сахара следует добавить к 180 г раствора с массовой долей 15%, чтобы повысить массовую долю до 25%?

Решение. При добавлении растворенного вещества увеличивается как масса вещества в растворе, так и масса раствора. Сначала найдем имеющуюся массу сахара:

$$m_1 = m_{\text{р-р}} \cdot \frac{\omega\%}{100\%}; \quad m_1 = \frac{180 \text{ г} \cdot 15\%}{100\%} = 27 \text{ г}.$$

Далее вычисляем недостающую массу сахара:

$$\frac{27 \text{ г} + m}{180 \text{ г} + m} 100\% = 25\%; m = 24 \text{ г}.$$

Ответ: следует добавить 24 г сахара.

При внесении вещества в растворитель может происходить химическая реакция, в результате чего получается раствор нового вещества.



Пример 4.6. Какую массу натрия следует внести в 0,5 л воды, чтобы получить 20%-й раствор гидроксида натрия?

Решение. Натрий реагирует с водой, образуя гидроксид натрия и водород (рис. 4.1).

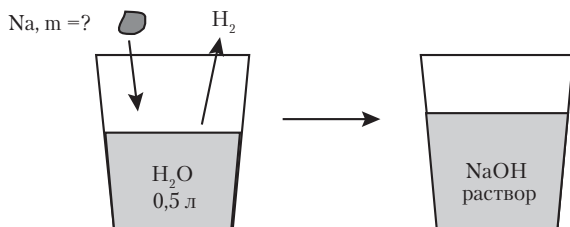


Рис. 4.1. Реакция натрия с водой

Зная плотность воды (1 г/мл), легко понять, что в условии дано 500 г воды. На основании рис. 4.1 можно написать уравнение:

$$\frac{m(\text{NaOH})}{500 \text{ г} + m(\text{Na}) - m(\text{H}_2)} 100\% = 20\%.$$

В этом уравнении три неизвестные массы, но они связаны между собой уравнением химической реакции:

	2Na	$+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$=$	2NaOH	$+$	H_2
$M, \text{ г/моль}$	23				40		2
$n_{\text{о}}, \text{ моль}$	$2x$				0		0
$n_{\text{к}}, \text{ моль}$	0				$2x$		x
$m, \text{ г}$	$2x \cdot 23$				$2x \cdot 40$		$x \cdot 2$

Подставляем массы, выраженные через неизвестное x , в уравнение:

$$\frac{2x \cdot 40}{500 \text{ г} + 2x \cdot 23 - 2x} 100\% = 20\%; x = 1,404 \text{ моль}.$$

Находим массу натрия: $m(\text{Na}) = 2 \cdot 1,404 \text{ моль} \cdot 23 \text{ г/моль} = 64,6 \text{ г}$.

Попутно можно отметить, что если бы действительно пришлось осуществлять эту работу, то натрий можно было бы добавлять лишь малыми порциями во избежание взрыва и пожара.

Вопросы и задачи

1. Какая масса сульфата меди содержится в 450 г раствора с массовой долей 17%?
2. Какой объем воды требуется добавить к 12,3 г гептагидрата сульфата магния, чтобы получить 30%-й раствор сульфата магния?
3. Какую массу $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ требуется добавить к 180 г 12%-го раствора этой соли, чтобы повысить массовую долю до 28%?
4. Из раствора хлорида аммония испарилось 25 г воды, в результате чего осталось 90 г раствора с массовой долей 31%. Рассчитайте массовую долю хлорида аммония в исходном растворе.
5. Рассчитайте молярное отношение воды и нитрата натрия в растворе с массовой долей NaNO_3 46%.
6. Рассчитайте массовые доли химических элементов в 20%-м растворе карбоната натрия.
7. Какие массы 20%-го раствора карбоната натрия и 25%-го раствора хлорида кальция следует смешать для получения 50 г осадка?
8. В каком соотношении по массе следует смешать растворы сульфата натрия и хлорида бария с равными массовыми долями, чтобы получить раствор с равными массовыми долями сульфата натрия и хлорида натрия?
9. В 160 г 20%-го раствора серной кислоты внесли 32 г оксида серы(VI). Рассчитайте массовую долю вещества в полученном растворе.
10. К 170 г 12%-й фосфорной кислоты добавили 142 г 11%-го раствора гидроксида калия. Какое количество вещества воды содержится в полученном растворе?
11. На нейтрализацию раствора, содержащего 15,3 г серной и уксусной кислот, требуется 168 г 10%-го раствора КОН. Рассчитайте массы каждой кислоты в растворе.
12. Какую массу натрия следует внести в 120 г 5%-го раствора гидроксида натрия, чтобы концентрация раствора повысилась до 25%?

4.3. МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ

В химии не менее широко, чем массовая доля, используется молярная концентрация раствора.

Молярная концентрация — это отношение количества вещества в растворе к объему раствора:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} \text{ моль/л}, \quad (4.2)$$

где $c(X)$ — молярная концентрация вещества X .

При малой величине молярной концентрации она может быть выражена в *ммоль/л* ($1 \text{ моль/л} = 1000 \text{ ммоль/л}$). Молярная концентрация численно равна количеству растворенного вещества в 1 л раствора. В контексте молярную концентрацию обычно называют просто *концентрацией*, а способ ее выражения понятен из единицы измерения.

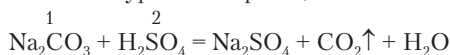
Применение молярной концентрации для расчетов в химии очень удобно, так как по ней непосредственно вычисляется количество вещества в данном объеме раствора:

$$n(X) = c(X) \cdot V. \quad (4.3)$$



Пример 4.7. Какая масса соды Na_2CO_3 необходима для уничтожения разлившейся серной кислоты объемом 5 л с концентрацией 6 моль/л? Соду следует взять с избытком 50% от стехиометрического количества.

Решение. Напишем уравнение реакции:



$M, \text{ г/моль} \quad 106$

По уравнению реакции $n_1 = n_2$. Делаем подстановку в соответствии с данными условия и искомой величиной:

$$\begin{aligned} m_1/M_1 &= c_2 \cdot V_2; \\ m_1 &= 6 \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ л} \cdot 106 \text{ г/моль} = 3180 \text{ г}. \end{aligned}$$

С учетом требуемого избытка соды будет взято в 1,5 раза больше:

$$m'_1 = 3180 \text{ г} \cdot 1,5 = 4770 \text{ г}.$$

Полученный результат имеет смысл округлить.

Ответ: необходимо взять 4800 г соды.

Состав одного и того же раствора можно выразить разными способами. Поэтому часто возникают задачи на переход от одного способа к другому.



Пример 4.8. Рассчитайте молярную концентрацию раствора карбоната натрия с массовой долей 14%. См. пример 4.4.

Решение. Для расчета молярной концентрации по формуле (4.2) надо знать количество вещества и объем раствора. Концентрация не

зависит от взятого объема. Поэтому для простоты расчетов положим $V = 1 \text{ л}$ (1000 мл). Количество вещества вычисляют по формуле $n = m/M$. Для расчета понадобится молярная масса соды:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 23 + 12 + 316 = 106 \text{ г/моль}.$$

Масса вещества в растворе вычисляется по формуле

$$m = m_{\text{р-р}} \cdot \omega\%/100\%.$$

В этом выражении не известна масса раствора. Она вычисляется так:

$$m_{\text{р-р}} = V\rho.$$

Подставляем числовые значения, переходя от последней формулы к первой. Плотность раствора берем из примера 4.4:

$$m_{\text{р-р}} = 1000 \text{ мл} \cdot 1,146 \text{ г/мл} = 1146 \text{ г};$$

$$m = 1146 \text{ г} \cdot 14\%/100\% = 160,44 \text{ г};$$

$$n = 160,44 \text{ г} / 106 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,51 \text{ моль};$$

$$c = 1,51 \text{ моль} / 1 \text{ л} = 1,51 \text{ моль/л}.$$

Ответ: молярная концентрация раствора $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ равна $1,51 \text{ моль/л}$.

На основе этого примера можно вывести также общие формулы для пересчета массовых долей в молярную концентрацию:

$$c = \frac{1000\omega\rho}{M} = \frac{10\omega\% \rho}{M} \text{ моль/л}. \quad (4.4)$$

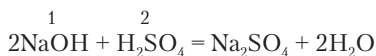
Данный пример показывает общий подход к решению задач, начиная *от результата*. Тогда становится более ясной очередность дальнейших шагов.

Одной из важнейших прикладных задач химии является анализ, т.е. определение, из каких элементов и веществ состоят те или иные растворы, смеси, горные породы, диагностические пробы и т.д. При этом требуется определять и качественный состав, и количественный. Типичная аналитическая задача состоит в определении неизвестной концентрации вещества в растворе методом титрования (с. 87). При этом измеряют объемы растворов, почему и сам анализ получил название *объемного*.



Пример 4.9. Раствор гидроксида натрия объемом $25,0 \text{ мл}$ титровали раствором с концентрацией $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,062 \text{ моль/л}$. При добавлении $20,3 \text{ мл}$ кислоты изменилась окраска синяя $\rightarrow$ фиолетовая. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия.

Решение. При титровании протекала реакция нейтрализации



В момент, когда раствор стал нейтральным (лакмус фиолетовый), оба вещества прореагировали без остатка. Применяем стехиометрическое правило:

$$\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{1}.$$

Сделаем подстановку $n = cV$:

$$\frac{c_1 \cdot V_1}{2} = \frac{c_2 V_2}{1}.$$

$$c_1 = 2 \cdot 0,062 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 20,3 \text{ мл} / 25 \text{ мл} = 0,1007 \text{ моль/л}.$$

Ответ: концентрация NaOH в данном растворе 0,1007 моль/л.

В заключение этого раздела рассмотрим на примерах, как готовят растворы с заданной молярной концентрацией.



Пример 4.10. Как приготовить 2 л раствора с концентрацией $c(\text{NaCl}) = 0,155 \text{ моль/л}$?

Решение. Следует рассчитать массу вещества, которая будет содержаться в этом растворе:

$$m = nM; n = cV.$$

$$n = 0,155 \text{ моль/л}^{-1} \cdot 2 \text{ л} = 0,310 \text{ моль};$$

$$m = 0,310 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 18,1 \text{ г}.$$

Навеску вещества рассчитанной массы берут на точных весах. Дальнейшее приготовление раствора показано на рис. 4.2.

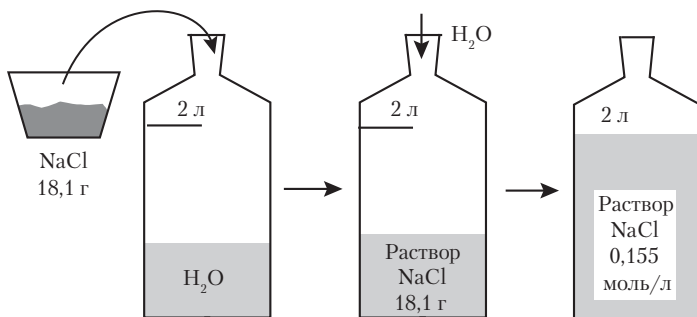


Рис. 4.2. Приготовление раствора хлорида натрия



Пример 4.11. Как приготовить 0,5 л соляной кислоты с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,10 \text{ моль/л}$, имея соляную кислоту с массовой долей 20% (плотность $1,10 \text{ г/мл}$)?

Решение. Вычислим молярную концентрацию исходной кислоты по формуле (4.4):

$$c = 10 \cdot 20 \cdot 1,1 / 36,5 = 6,03 \text{ моль/л.}$$

Концентрация этого раствора оказалась больше заданной, поэтому раствор следует разбавить. Найдем количество вещества HCl в растворе, который будет приготовлен:

$$n = cV; n = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,05 \text{ моль.}$$

Найдем массу HCl :

$$m = nM; m = 0,05 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,825 \text{ г.}$$

Найдем массу исходного раствора, в которой содержится эта же масса HCl :

$$m_{\text{р-р}} = m(\text{HCl}) \cdot 100\% / \omega\%; m_{\text{р-р}} = 1,825 \text{ г} \cdot 100\% / 20\% = 9,125 \text{ г.}$$

Найдем объем раствора, который требуется взять для разбавления:

$$V = 9,125 \text{ г} / 1,1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} = 8,3 \text{ мл.}$$

Рассчитанный объем берут мерным цилиндром и разбавляют, как показано на рис. 4.3.

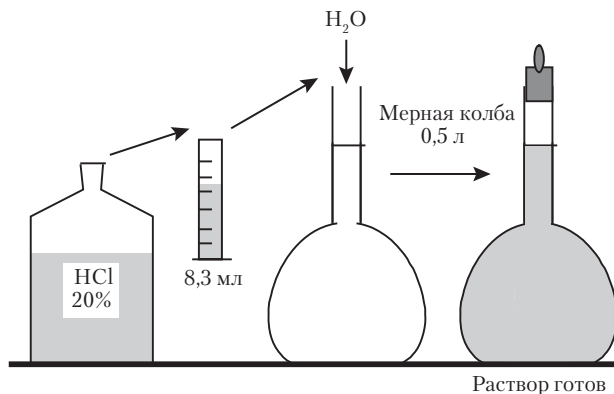


Рис. 4.3. Приготовление соляной кислоты заданной концентрации

Вопросы и задачи

1. Можно ли рассчитывать молярную концентрацию для индивидуальных веществ? Попробуйте сделать это для воды и железа.

2. Рассчитайте молярную концентрацию 49%-й серной кислоты ($\rho = 1,385 \text{ г/мл}$).
3. Соляную кислоту с массовой долей HCl 24% (плотность $1,12 \text{ г/мл}$) разбавили тройным количеством воды по объему. Найдите молярную концентрацию HCl в полученном растворе.
4. Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в растворе с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 3,52 \text{ моль/л}$ (плотность раствора $1,135 \text{ г/мл}$).
5. Какой объем азотной кислоты с массовой долей 67% (плотность $1,400 \text{ г/мл}$) требуется взять для приготовления 5 л раствора с концентрацией $c(\text{HNO}_3) = 0,15 \text{ моль/л}$?
6. К 110 мл раствора серной кислоты с концентрацией $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \text{ моль/л}$ добавили 170 мл раствора гидроксида бария с концентрацией $c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,8 \text{ моль/л}$. Найдите концентрации веществ в полученном растворе. Объем его считать равным сумме объемов взятых растворов.
7. Смешали 35 мл серной кислоты с концентрацией $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,23 \text{ моль/л}$ и 65 мл раствора гидросульфата калия с концентрацией $c(\text{KHSO}_4) = 0,14 \text{ моль/л}$. Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей 3,0% (плотность $1,03 \text{ г/мл}$) необходим для нейтрализации полученного раствора?
8. Смешали объем V серной кислоты с двукратным объемом раствора хлорида бария. При этом в реакцию вступила половина имевшегося количества кислоты. На нейтрализацию полученного раствора затрачено 170 мл раствора гидроксида натрия в 2 раза большей молярной концентрации, чем концентрация раствора хлорида бария. Найдите объем V .
9. На нейтрализацию 20 мл раствора гидроксида бария затрачено 7,8 мл соляной кислоты с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,16 \text{ моль/л}$. Рассчитайте массу $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в 1 л раствора.
10. Оксид кальция массой 2,27 г, загрязненный нерастворимыми примесями, внесен в 100 мл соляной кислоты с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,774 \text{ моль/л}$. Получился раствор с кислой реакцией, на нейтрализацию которого затрачено 19,2 мл раствора с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 0,125 \text{ моль/л}$. Рассчитайте массовую долю гидроксида кальция в образце.
11. Молярную концентрацию можно определять не только для растворов, но и для газов и газовых смесей. Выведите из уравнения газового состояния выражение для молярной концентрации газа. Рассчитайте молярную концентрацию кислорода в воздухе с объемной долей кислорода 21% при 25°C и $98,6 \text{ кПа}$.
12. Чему равна молярная концентрация газа при нормальных условиях?

4.4. РАСТВОРИТЕЛИ И РАСТВОРИМОСТЬ

4.4.1. Растворители и растворимость

Среди веществ, составляющих жидкий раствор, обычно не представляет труда указать растворитель. Во-первых, растворитель — это среда по отношению к растворенным веществам. Следовательно, молекул растворителя в некотором объеме раствора должно быть больше, чем молекул или других структурных единиц растворенных веществ. Во-вторых, растворитель, рассматриваемый как среда, определяет агрегатное состояние раствора: если раствор жидкий, то это значит, что сама среда жидкая. Растворяя в воде различные твердые вещества, например соли, считают само собой разумеющимся, что получаются водные растворы солей, а не солевые растворы воды.

Из жидких растворителей наиболее широко применяется вода. Она хорошо растворяет большинство кислот, многие основания, соли, некоторые типы органических веществ. Водные растворы очень широко распространены в природе. Можно сказать и так: в природе вообще нет воды, а есть только водные растворы. Вода как растворитель служит основой всех жидких сред организмов — цитозолей, крови, межклеточных жидкостей. Для многих типов растений и животных природная вода (водные растворы!) является средой обитания.

Частицы вещества в водных растворах не только распределены среди молекул воды, но и образуют с ней более или менее прочные соединения. Выделение кристаллогидратов из растворов означает, что и в самих растворах вещества соединены с водой. Безводный сульфат меди CuSO_4 представляет собой белый порошок, а кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синие кристаллы. Такого же цвета и раствор сульфата меди. Отсюда ясно, что в растворе эта соль тоже соединена с водой. Этот вывод относится и к другим солям.

Кроме воды широко применяются и другие растворители. Характерно, что при обычных условиях из неорганических жидкостей только вода устойчива и не опасна в обращении. Остальные практически используемые растворители — это органические жидкости: углеводороды (гексан C_6H_{14} , бензол C_6H_6 и др.), галогенированные углеводороды (дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), спирты

(метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ацетон CH_3COCH_3 . Специфический запах многих красок и лаков доказывает, что они приготовлены на органических растворителях. Необходимость применения разнообразных растворителей связана с растворимостью веществ.



Растворимость — это способность данного вещества растворяться в данном растворителе.

Вещество, не растворимое в воде, может оказаться растворимым в каких-либо других жидкостях. Бывает, что человек сталкивается с досадным фактом: на одежде появилось жирное пятно. Оно не выводится при протирании водой. Но ватный тампон, смоченный бензином, вбирает это пятно, так как бензин растворяет жиры. Чаще в быту используют не индивидуальные вещества, а смешанные растворители, выпускаемые промышленностью и предназначенные для определенных целей.

Растворимость — явление очень сложное, оно поддается лишь ориентировочному прогнозу. Нередко используют довольно старое правило: *подобное растворяется в подобном*. В воде растворяются преимущественно другие кислородсодержащие вещества, а также бинарные соли. В органических жидкостях растворяются всевозможные органические вещества. Среди них можно особо отметить спирты, содержащие углеводородный фрагмент и гидроксогруппу OH . Из-за наличия этой группы спирты хорошо растворяются и в воде.



Задание 4.2. Исходя из состава спиртов, можно ли сделать обоснованное предположение об их способности растворяться в углеводородах?

Способность веществ растворяться упрощенно характеризуют так: хорошо растворимо, плохо растворимо, умеренно растворимо, нерастворимо. Что при этом подразумевается? Это разъясняют понятия *ненасыщенных* и *насыщенных* растворов.

Индивидуальное вещество, внесенное в его собственный ненасыщенный раствор, продолжает растворяться. Порция сахара в стакане чая сразу же образует ненасыщенный раствор, концентрация которого увеличивается, пока не растворится весь сахар.

Всем известно, что этот процесс ускоряется при перемешивании. Можно добавить еще несколько порций сахара, и он тоже растворится. Менее растворима поваренная соль. Если взять 200 г 20%-го раствора хлорида натрия и внести в него еще 20 г этой соли, то через некоторое время останется небольшое количество осадка — 2,4 г, который уже не растворяется. Образовался раствор с максимальной концентрацией данного вещества, и растворение прекратилось. Этот раствор называется насыщенным. Можно сделать дополнительное исследование. К полученному раствору добавить еще 10 г (или любую другую массу) хлорида натрия. Масса осадка увеличивается, но концентрация раствора остается без изменения. Растворение не идет. Масса растворившегося вещества не зависит от массы имеющегося осадка. В этом и состоит сущность насыщения. По концентрации насыщенного раствора можно судить о растворимости вещества.



Количественной мерой растворимости служит концентрация насыщенного раствора.

Растворимость чаще всего выражают через *коэффициент растворимости* K_s — это масса вещества, образующая насыщенный раствор в 100 г воды или другого растворителя. Так, K_s хлорида натрия при 20 °С составляет 36,0. Величины K_s приводятся в справочных таблицах.



Пример 4.12. Рассчитайте $\omega\%$ хлорида натрия в насыщенном растворе при 20 °С.

Решение. K_s хлорида натрия приведен выше. Сделаем расчет массовой доли, взяв 100 г воды. Тогда масса NaCl будет 36,0 г.

$$\omega = 36 \text{ г} / (36 \text{ г} + 100 \text{ г}) = 0,265 \text{ (26,5\%)}.$$

Пример 4.13. В каком объеме воды следует растворить 50 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить насыщенный раствор при 20 °С? Коэффициент растворимости 19,4.

Решение. Кристаллическая соль уже содержит воду, которая тоже будет участвовать в образовании раствора. Поэтому массу добавляемой воды следует вычислить из уравнения

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O}) + 50} = \frac{19,4 \text{ г}}{19,4 \text{ г} + 100 \text{ г}}.$$

Справа в этом уравнении написано выражение для расчета массовой доли вещества в насыщенном растворе (см. пример 4.12). Неизвестную массу безводной соли найдем так же, как в примере 4.3:

$$\begin{array}{rcc}
 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & = & \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} \\
 M, \text{ г/моль} & 322 & 142 \\
 m, \text{ г} & \underline{50} & \mathbf{22,05} \\
 & \downarrow & \uparrow \\
 n, \text{ моль} & 0,1553 & \rightarrow 0,1553
 \end{array}$$

Подставляем массу Na_2SO_4 в уравнение и вычисляем массу воды:

$$22,05 \text{ г} / (m(\text{H}_2\text{O}) + 50 \text{ г}) = 19,4 \text{ г} / (19,4 \text{ г} + 100 \text{ г}); m(\text{H}_2\text{O}) = 85,7 \text{ г}.$$

$$\text{Находим объем воды: } V = 85,7 \text{ г} \cdot 1 \text{ г/мл} = 85,7 \text{ мл}.$$

Есть еще одна разновидность растворов — *пересыщенные* растворы. Обычно они образуются в процессе охлаждения растворов. При некоторой температуре ненасыщенный раствор становится насыщенным, но выделение кристаллов может задерживаться из-за отсутствия первичных центров кристаллизации. Поэтому дальнейшее охлаждение насыщенного раствора не сопровождается кристаллизацией, и раствор оказывается в неустойчивом пересыщенном состоянии. Внесение в него даже единственного кристалла растворенного вещества вызывает моментальное выделение в осадок всего избытка вещества. Очень хорошо растворима и легко образует пересыщенный раствор соль ацетат натрия $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$. При нагревании можно приготовить 50%-й раствор этой соли. Ниже 55°C при осторожном охлаждении он становится пересыщенным. Такой раствор достаточно встряхнуть, и выделяющаяся большая масса кристаллов превращает его в густую кашу.

4.4.2. Растворимость твердых веществ

Из твердых веществ в воде хорошо растворяются многие соли, гидроксиды щелочных металлов, углеводы (сахар, глюкоза и др.), аминокислоты. Обычно вещество считают растворимым (р), если K_s превышает 1. Если K_s находится в пределах 0,01–1, то вещество малорастворимо (мр). При $K_s < 0,01$ вещество *практически нерастворимо* (н).

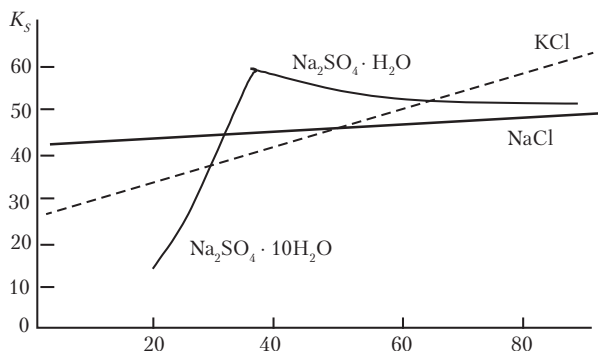


Рис. 4.4. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры

Растворимость большинства твердых веществ увеличивается при повышении температуры. На рис. 4.4 приведены графики, характеризующие типичные случаи зависимости растворимости солей от температуры.

Растворимость хлорида калия довольно быстро увеличивается при повышении температуры, в то время как растворимость хлорида натрия остается почти постоянной. Растворимость сульфата натрия до 34 °C увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что до 34 °C насыщенный раствор сосуществует с кристаллами декагидрата сульфата натрия, а выше этой температуры кристаллогидрат превращается в $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Здесь мы имеем дело с растворимостью двух разных кристаллических фаз, растворимость одной из которых увеличивается при нагревании, а другой — уменьшается.

В процессе приготовления растворов можно наблюдать как разогревание (температура повышается), так и охлаждение (температура понижается). При растворении CaCl_2 раствор становится горячим, а при растворении NH_4NO_3 идет такое сильное охлаждение, что снаружи на стенках сосуда из воздуха конденсируется и замерзает вода.



Если приготовление раствора сопровождается понижением температуры (теплота поглощается), то растворимость вещества увеличивается при повышении температуры (нагревании), и наоборот.

Чем это объясняется? При растворении вещества идут химические реакции гидратации, сопровождающиеся выделением энергии (повышением температуры). Одновременно распадается кристаллическая структура вещества (кристаллы исчезают), имеющая довольно значительный запас прочности. При этом возрастает потенциальная энергия частиц за счет их кинетической энергии, что выражается в понижении температуры. Фактически оба процесса идут одновременно, и окончательный баланс энергии определяется тем, в каком из двух процессов абсолютная величина изменения энергии больше.

Растворение веществ при нагревании и последующая кристаллизация при охлаждении широко используются для очистки от примесей (рис. 4.5). Горячий раствор очищают от нерастворимых примесей фильтрованием. Остальные примеси в процессе образования твердой фазы распределяются между кристаллами и раствором, причем содержание их в кристаллах обычно уменьшается.

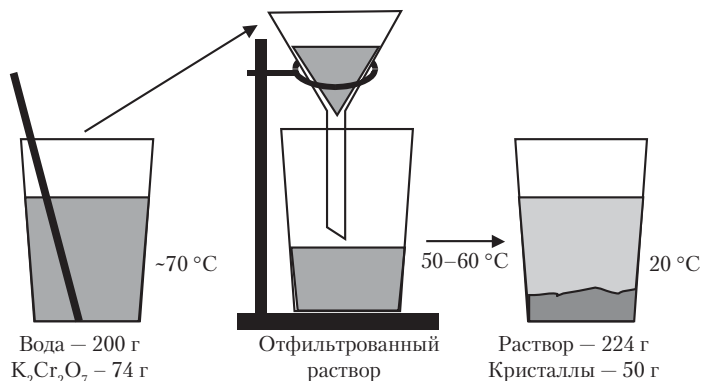


Рис. 4.5. Очистка вещества перекристаллизацией

4.4.3. Растворимость жидкостей

Любую из жидкостей можно рассматривать в качестве растворителя. Поэтому часто используют понятие *взаимной растворимости* жидкостей. Можно, например, говорить о растворимости эфира $C_2H_5OC_2H_5$ в воде и о растворимости воды в эфире. В результате интенсивного перемешивания этих жидкостей

в закрытом сосуде (рис. 4.6) образуются два слоя жидкости: верхний — раствор воды (1,2%) в эфире, и нижний — раствор эфира (6%) в воде. Граница между этими бесцветными жидкостями заметна благодаря различию в преломлении световых лучей.

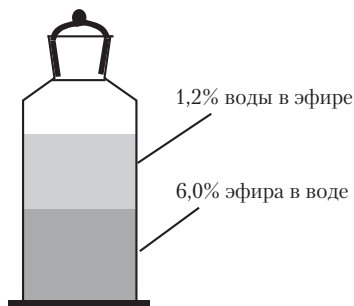


Рис. 4.6. Взаимная растворимость эфира и воды

Известны жидкости с ничтожной взаимной растворимостью: ртуть и вода, вода и бензол. Но есть и такие, взаимная растворимость которых не ограничена: вода и этанол, вода и серная кислота. В смеси двух жидкостей растворителем считается та из них, молекул которой больше.



Пример 4.14. Какую жидкость следует считать растворителем в смеси, состоящей из 56% спирта C_2H_5OH и 44% воды?

Решение. Найдем количество вещества воды и спирта в 100 г смеси:

Жидкость	C_2H_5OH	H_2O
$M, г/моль$	46	18
$m, г$	56	44
$n, моль$	1,2	2,4

Количество вещества, а следовательно, и число молекул воды в этой смеси в 2 раза больше, чем молекул спирта, поэтому воду следует считать растворителем, несмотря на то что по массе ее меньше, чем спирта.

По отношению к твердым веществам и газам растворы жидкостей рассматриваются в качестве смешанных растворителей.

4.4.4. Растворимость газов

Все газы в той или иной мере растворяются в жидкостях. Примерами растворов газов являются газированная вода, шампанское, аптечный нашатырный спирт, сероводородные минеральные воды, желудочный сок.



Задание 4.3. Какие газы подразумеваются в приведенных примерах?

Задание 4.4. Какие газы повсеместно растворены в природных водоемах?

Процессы растворения твердого и газообразного веществ в жидкостях различны. Поверхность индивидуального твердого вещества, соприкасающаяся с жидкостью, имеет определенные свойства, обусловленные строением молекул вещества и его кристаллической структурой. Изменяться может только площадь поверхности соприкосновения между веществом и растворителем. От этого зависит скорость растворения, но растворимость твердого вещества при данной температуре постоянна. Газообразное вещество характеризуется переменной концентрацией, зависящей от давления газа. Этим обусловлена зависимость растворимости газа от давления. При откупоривании бутылки с газированным напитком происходит вспенивание — газ выделяется из раствора, так как давление упало до атмосферного, и раствор газа мгновенно стал пересыщенным. Наиболее часто приходится иметь дело с растворением не индивидуальных газов, а газовых смесей. Растворимость газа, содержащегося в газовой смеси, зависит не от общего давления газа, а от парциального давления данного газа.

Растворимость газа в жидкости пропорциональна парциальному давлению газа над поверхностью жидкости:

$$s_i = k_i p_i. \quad (4.5)$$

где k_i — коэффициент растворимости данного газа, находящегося в смеси. Он измеряется в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$. Зависимость носит название закона Генри—Дальтона.

В газообразном веществе молекулы свободны, и их способность растворяться определяется только взаимодействием с молекулами растворителя. При растворении газа температура

всегда повышается. Это означает, что нагревание жидкости ведет к уменьшению растворимости газа. Налейте вечером в стакан холодную воду. Утром увидите на стенках стакана пузырьки воздуха. Вода в помещении нагрелась, и в ней возник избыток растворенного воздуха. Кипячением воды можно удалить из нее все растворенные газы. Пропусканием (барботированием) через жидкость индивидуального газа можно получить насыщенный раствор этого газа при соответствующем давлении и температуре с одновременным удалением всех других газов, если они были растворены.

Удобным способом выражения растворимости газа является объемный коэффициент растворимости K_v , представляющий собой отношение объема растворенного газа к объему взятой жидкости:

$$K_v = V(\text{г})/V(\text{ж}). \quad (4.6)$$

Он зависит только от температуры и не зависит от давления. При разных давлениях и прочих равных условиях растворяется один и тот же объем газа, но содержание газа в этом объеме изменяется. Поэтому количество вещества растворенного газа зависит от давления. По величине K_v газы можно классифицировать на малорастворимые ($K_v \ll 1$), среднерастворимые ($K_v \approx 1$) и хорошо растворимые ($K_v \gg 1$).



Задание 4.5. К каким газам по растворимости можно отнести кислород ($K_v = 0,031$), азот ($K_v = 0,015$), углекислый газ ($K_v = 0,878$) и аммиак ($K_v = 715$)? Коэффициенты растворимости даны при 20 °С.



Пример 4.15. Рассчитайте массовую долю аммиака в насыщенном водном растворе при 20 °С и давлении аммиака над раствором 1 атм.

Решение. Пусть взят 1 л (1000 г) воды. Согласно данному в задании 4.5 K_v , в воде растворится 715 л аммиака. Давление следует выразить в кПа (1 атм = 101,3 кПа). Найдем массу аммиака в этом объеме:

$$m = \frac{pVM}{RT}; \quad m = \frac{101,3 \cdot 715 \cdot 17}{8,31 \cdot (20 + 273)} = 505,9 \text{ г}.$$

Найдем массовую долю аммиака:

$$\omega = 505,9 \text{ г} / (505,9 \text{ г} + 1000 \text{ г}) = 0,336 \text{ (33,6\%)}. \quad \square$$

Вопросы и задачи

1. В трех сосудах находятся ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный растворы ацетата натрия. Как быстро определить, где какой раствор?
2. К раствору сульфата калия массой 200 г с массовой долей 8% добавили 6 г этой же соли. После насыщения раствора при 20 °С масса осадка уменьшилась до 1,58 г. Рассчитайте коэффициент растворимости.
3. Коэффициент растворимости хлорида кальция 74,5 при 20 °С. Рассчитайте массовую долю соли в насыщенном растворе и молярную концентрацию. $\rho_{\text{р-р}} = 1,396 \text{ г/мл}$.
4. Какую массу хлорида аммония следует добавить к 170 г 12,0%-го раствора, чтобы сделать его насыщенным при 80 °С? Какая масса кристаллов выделится при охлаждении полученного раствора до 0 °С? Коэффициенты растворимости: 0 °С — 33,0; 80 °С — 65,6.
5. Какую массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует добавить к 170 г 12,0%-го раствора, чтобы сделать его насыщенным при 80 °С? Какая масса кристаллов выделится при охлаждении полученного раствора до 0 °С? Коэффициенты растворимости: 0 °С — 17,4; 80 °С — 55,0.
6. В раствор гидроксида натрия с массовой долей 8,0% пропущен углекислый газ до образования гидрокарбоната натрия, коэффициент растворимости которого 8,15 при 10 °С. Рассчитайте массу осадка, выделяющегося из 700 г исходного раствора.
7. При растворении 54,1 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 50,0 г воды получился насыщенный раствор. Коэффициент растворимости 36,4 при 20 °С. Определите формулу кристаллогидрата.
8. Эфир массой 8 г и воду массой 92 г смешали в цилиндре с пробкой (см. рис. 4.6). Рассчитайте массы верхнего и нижнего слоев жидкости.

Глава 5

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

5.1. ЗАКОН ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Вернемся к рассмотрению свойств химических элементов. Мы уже знаем, что вся совокупность элементов представляется в виде таблицы, называемой периодической системой элементов или, коротко, таблицей Менделеева. Что означает эта таблица? Если условно поместить каждый химический элемент в «клетку» и расположить их в порядке увеличения масс, то обнаруживается повторяемость свойств через определенное число элементов. Поэтому полученный ряд можно разделить на отрезки (периоды), которые располагаются один под другим в виде таблицы. Это и есть периодическая система элементов.



Задание 5.1. Какие сведения об элементе даются в клетке таблицы Менделеева?

Главное значение периодической системы элементов заключается именно в ее периодичности. Она выявляет существование взаимосвязи между химическими элементами и построение их из одних и тех же более элементарных частиц.

Впервые это ясно понял Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907). Он открыл закон периодического изменения свойств химических элементов, который обычно называют ко-

ротко: *периодический закон*. Постепенное накопление знаний о химических элементах подготавливало открытие периодического закона, и многие ученые замечали сходство между элементами и группировали их по сходству. Но только Д.И. Менделеев проявил удивительную убежденность в существовании закона, связывающего все химические элементы. Периодический закон открыт им в 1869 г. и в последующие годы обоснован в ряде научных работ. К этому времени уже было открыто 62 химических элемента¹ из 90, имеющих в природе. Но не было никакого представления о числе еще не известных элементов, несмотря на некоторые достижения в систематизации и классификации элементов. Если в наше время перелистать учебник химии, изданный незадолго до 1869 г., то современный химик, возможно, даже удивится, что химические элементы изучались в последовательности, близкой к той, которая применяется теперь. Сейчас мы считаем, что эта последовательность основана на периодическом законе, а тогда — только на опытных данных о свойствах элементов.

Д.И. Менделеев работал над своим фундаментальным трудом «Основы химии» и неотступно размышлял над возможным существованием закона, по которому изменяются свойства химических элементов. Он заметил (возможно, что это замечали и другие химики), что при расположении элементов в порядке увеличения их атомных масс (тогда говорили: атомных весов) наблюдается появление похожих элементов сначала через 7, а потом через 17 элементов. Позднее были открыты благородные газы, которые увеличили эти ряды до 8 и 18 элементов. Имелись и такие элементы, которые в правильную последовательность не укладывались. Было бы вполне понятным, если бы ученый отказался от попыток найти всеобщую закономерность. Но Д.И. Менделеев мыслил иначе. Он понял, что атомные массы некоторых элементов определены неверно, и исправил их в соответствии с определившимися пустыми клетками в таблице. Так была создана периодическая система элементов, выражающая закон периодического изменения их свойств (табл. 5.1).

¹ Еще один элемент — дидим — впоследствии оказался смесью четырех элементов.

Таблица 5.1

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева в 1871 г.

R ² O	RO	R ² O ³	RO ²	R ² O ⁵	RO ³	R ² O ⁷	RO ⁴
H=1							
Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
K=39	Ca=40	- =44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
(Cu=63)	Zn=65	- =68	- =72	As=75	Se=78	Br=80	
Rb=85	Sr=87	?Y=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	- =100	Ru=104 Rh=104 Pd=106 Ag=108
(Ag=108)	Cd=102	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	-	-	-	- - - -
-	-	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	-	Os=195 Ir=197 Pt=198 Au=199
(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	-	-	
-	-	-	Th=231	-	U=240	-	- - - -

Периодический закон оказался наиболее важным законом химии из известных не только ко времени открытия, но даже и в современной химии. Замечательны глубина мышления и научная смелость Д.И. Менделеева. Можно сказать, что периодический закон позволил навести настоящий порядок в «элементном хозяйстве». На том этапе развития химии существовали методы определения молекулярных масс только для газообразных веществ. У металлов еще почти не было известно газообразных соединений. Химический анализ позволял определить не атомный вес, а только *химический эквивалент* — число весовых частей элемента, соединяющихся с 8 весовыми частями кислорода. Если валентность химического элемента определяли неверно, то с ошибкой в несколько раз вычисляли и атомный вес. Например, для атомного веса урана, считавшегося трехвалентным, была принята величина 120. Менделеев увидел для урана единственное подходящее место в VI группе вместе с хромом, молибденом и вольфрамом. Тогда уран оказывался шестивалентным с атомной массой вдвое большей, т.е. 240. Таким образом, Менделеев на основе закона периодичности установил, что уран является самым тяжелым из химических элементов. Подобным же образом были исправлены атомные массы индия, церия и тория.



Задание 5.2. В XIX в. многие ученые считали элемент бериллий трехвалентным из-за его сходства с алюминием. Для атомной массы бериллия предлагалась величина 13,5. Менделеев поместил бериллий во вторую группу, так как в третьей для него места не было, и исправил его атомную массу. Приведите возможный ход рассуждений Д.И. Менделеева и исправленную атомную массу.

Особенно большое впечатление производит предсказание Менделеевым существования еще не открытых химических элементов. В первых четырех периодах таблицы оставались свободными лишь 3 клетки под элементами бором, алюминием и кремнием. Д.И. Менделеев удивительно точно описал свойства элементов, которые должны были стоять в этих клетках. В последующие 15 лет они были открыты учеными из Франции, Германии и Швеции и названы в честь этих стран: № 31 — галлий, 1875 г., П. Лекок де Буабодран (Галлия — старое латинское название

Франции); № 21 — скандий, 1880 г., Л. Нильсон; № 32 — германий, 1886 г., К. Винклер.

Эти открытия явились практической проверкой периодического закона и привели к его всеобщему признанию. В настоящее время раскрыта физическая сущность периодичности, которая была совершенно не понятна к моменту открытия закона и на протяжении еще нескольких десятилетий. Теперь уже не приходится удивляться, что все последующие открытия, связанные с химическими элементами, лишь подтверждали закон Менделеева.

Первым в таблице Менделеева стоит самый легкий элемент — водород. Следом за ним идет благородный газ гелий, заканчивающий первый период. В остальных периодах первыми элементами являются щелочные металлы, а последними — благородные газы. Во втором и третьем периодах, называемых малыми, по 8 химических элементов. В них при переходе слева направо от лития к неону и от натрия к аргону наблюдается быстрое изменение свойств простых веществ от металлических к неметаллическим. Соответствующим образом изменяются и свойства химических соединений. Таким образом, во втором и третьем периодах вполне проявляется явление периодичности в свойствах элементов.

Четвертый и пятый периоды содержат по 18 химических элементов, и их называют *длинными* периодами. Два первых и шесть последних элементов в них аналогичны вышестоящим элементам второго и третьего периодов. Но между ними появляется по 10 дополнительных элементов металлов от скандия до цинка в четвертом периоде и от иттрия до кадмия в пятом периоде. Подобные им элементы имеются и в шестом периоде. Все они называются *переходными* металлами. В частности, к ним относятся известные с древних времен железо, медь, серебро, золото, ртуть, а также практически очень важные титан, хром, марганец, вольфрам и др.

Шестой период оказывается еще более длинным. Он содержит уже 32 химических элемента. После первых трех элементов — цезия, бария и лантана — аналогичных элементам 4-го и 5-го периодов, появляется 14 дополнительных элементов, очень похожих друг на друга и на лантан. Эти элементы называют *лантаноидами*. Для придания таблице компактной формы

обычно их выносят в отдельный ряд под остальными элементами. Стоящий следом за лантаноидами гафний и все последующие элементы 6-го периода аналогичны элементам 5-го периода.

Седьмой период, согласно теоретическим представлениям, имеет такую же структуру, как шестой. После франция, радия и актиния, аналогичных цезию, барию и лантану, следуют 14 элементов, называемых *актиноидами*, за ними переходные металлы и, наконец, 6 завершающих элементов, аналогичных элементам остальных периодов. Однако тяжелые атомы и, соответственно, тяжелые химические элементы, начиная с полония, неустойчивы. Это проявляется в их радиоактивности — распаде атомов с выделением частиц и излучений высокой энергии. Уран является последним элементом, атомы которого существуют достаточно длительное время и сохранились в земной коре. Следующие элементы от негтуния (№ 93) до ливермория (№ 116) получены искусственно. Сообщалось о получении атомов всех элементов до № 118, но они пока не получили официального признания. Элементы с порядковыми номерами > 100 настолько неустойчивы, что все их атомы после получения успели распасться. Они «существуют» только в клетках таблицы Менделеева.

В структуре периодической системы элементов имеют значение как периоды, так и группы элементов — вертикальные колонки. Элементы каждой из групп похожи один на другой по химическим свойствам. Не менее важно и то, что при переходе в группах от элемента к элементу по возрастанию (убыванию) номера периода, т.е. сверху вниз или снизу вверх, наблюдается определенная закономерность в изменении свойств. Например, в группе VIIA (галогены) от фтора к астату уменьшается химическая активность простых веществ, а в группе IA (щелочные металлы) от лития к францию активность увеличивается.

Химические элементы 2-го и 3-го периодов и их аналоги периодов 4–7 образуют 8 групп, которые принято обозначать римскими цифрами с добавлением заглавной буквы «А»: IA, IIA и т.д. В больших периодах появляются семейства *переходных* металлов. Из них складываются группы по 3 элемента. Их также нумеруют римскими цифрами от I до VIII, но с добавлением заглавной буквы «В». Во многих книгах группы А называют *главными*, а группы В — *побочными*. В больших периодах находится

Периодическая система

Группы Периоды	IA	IB	IIA	IVB	IIIA	IIIB	IVA	IVB
1 1s	1 H 1,00794 водород 1							
2 2s–2p	3 Li 6,941 литий 1–0		4 Be 9,012182 бериллий 2–0		5 B 10,811 бор 2–1		6 C 12,0107 углерод 2–2	
3 3s–3p	11 Na 22,98977 натрий 1–0		12 Mg 24,3050 магний 2–0		13 Al 26,981538 алюминий 2–1		14 Si 28,0855 кремний 2–2	
4 4s–3d–4p	19 K 39,0983 калий 1–0–0		20 Ca 40,078 кальций 2–0–0		44,955912 скандий 2–1–0	21 Sc	47,867 титан 2–2–0	22 Ti
4 3d–4s–4p	63,546 медь 10–1–0	29 Cu	65,409 цинк 10–2–0	30 Zn	69,723 галлий 10–2–1		32 Ge 72,64 германий 10–2–2	
5 5s–4d–5p	37 Rb 85,4678 рубидий 1–0–0		38 Sr 87,62 стронций 2–0–0		88,90585 иттрий 2–1–0	39 Y	91,224 цирконий 2–2–0	40 Zr
5 4d–5s–5p	107,8682 серебро 10–1–0	47 Ag	112,411 кадмий 10–2–0	48 Cd	114,818 индий 10–2–1		50 Sn 118,710 олово 10–2–2	
6 4f–6s–5d–6p	55 Cs 132,90545 цезий 0–1–0–0		56 Ba 137,327 барий 0–2–0–0		138,905 лантан* 0–2–1–0	57 La	178,49 гафний 14–2–2–0	72 Hf
6 4f–5d–6s–6p	196,96657 золото 14–10–1–0	79 Au	200,59 ртуть 14–10–2–0	80 Hg	204,3833 таллий 14–10–2–1		82 Pb 207,2 свинец 14–10–2–2	
7 5f–7s–6d–7p	87 Fr 223,0197 франций 0–1–0–0		88 Ra 226,0254 радий 0–2–0–0		227,0277 актиний** 0–2–1–0	89 Ac	[261] резерфордий 14–2–1–0	104 Rf
7	111 Rg [272] рентгений 14–10–1–0		112 Cn [272] коперниций 14–10–2–0		113		114 Fl [289] флеровий 14–10–2–2	

Заряд ядра Символ 12,0107 углерод 2-2 Заселенность внешних подуровней Атомная масса	* Лантаноиды	
	6 6s-4f-6d	58 Ce 140,116 церий 2-2-0
	6 6s-4f-6d	65 Tb 158,92535 тербий 2-9-0
** Актиноиды	6	90 Th 232,03806 торий 2-0-2
	6 7s-5f-6d	97 Bk 247,0703 берклий 2-9-0
		91 Pa 231,03588 протактиний 2-2-1
		98 Cf 251,07958 калифорний 2-10-0

Таблица 5.2

ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

VA	VB	VIA	VIB	VIIA	VIII	VIIIA	VIIIB
						2 He 4,002602 гелий 2	
7 N 14,0067 азот 2-3		8 O 15,9994 кислород 2-4		9 F 18,9984032 фтор 2-5		10 Ne 20,1797 неон 2-6	
15 P 30,973762 фосфор 2-3		16 S 32,065 сера 2-4		17 Cl 35,453 хлор 2-5		18 Ar 39,948 аргон 2-6	
50,9415 23 V ванадий 2-3-0	51,9961 24 Cr хром 1-5-0		54,93804 25 Mn марганец 2-5-0	55,845 26 Fe железо 2-6-0	58,93319 27 Co кобальт 2-7-0	58,6934 28 Ni никель 2-8-0	
33 As 74,9216 мышьяк 10-2-3	34 Se 78,96 селен 10-2-4		35 Br 79,904 бром 10-2-5	36 Kr 83,798 криптон 10-2-6			
92,9064 41 Nb ниобий 1-4-0	95,94 42 Mo молибден 1-5-0		97,9063 43 Tc технеций 1-6-0	101,07 44 Ru рутений 1-7-0	102,905 45 Rh родий 1-8-0	106,42 46 Pd палладий 0-10-0	
51 Sb 121,760 сурьма 10-2-3	52 Te 127,60 теллур 10-2-4		53 I 126,90447 йод 10-2-5	54 Xe 131,293 ксенон 10-2-6			
180,94788 73 Ta тантал 14-2-3-0	183,84 74 W вольфрам 14-2-4-0		186,207 75 Re рений 14-2-5-0	190,23 76 Os осмий 14-2-6-0	192,217 77 Ir иридий 14-2-7-0	195,084 78 Pt платина 14-2-8-0	
83 Bi 208,98040 висмут 14-10-2-3	84 Po 208,9824 полоний 14-10-2-4		85 At 209,987 астат 14-10-2-5	86 Rn 222,0176 радон 14-10-2-6			
[262] 105 Db дубний 14-2-3-0	[263] 106 Sg сиборгий 14-2-4-0		[264] 107 Bh борий 14-2-5-0	[265] 108 Hs хассий 14-2-6-0	[266] 109 Mt мейтнерий 14-2-7-0	[281] 110 Ds дармштадтий 14-2-8-0	
115	116 Lv [293] ливерморий 14-10-2-4		117	118			
60 Nd 144,242 неодим 2-4-0	61 Pm 144,912743 прометий 2-5-0		62 Sm 150,36 самарий 2-6-0	63 Eu 151,964 европий 2-7-0	64 Gd 157,25 гадолиний 2-7-1		
67 Ho 164,93032 гольмий 2-11-0	68 Er 167,259 эрбий 2-12-0		69 Tm 168,93421 туллий 2-13-0	70 Yb 173,04 иттербий 2-14-0	71 Lu 174,967 лютеций 2-14-1		
92 U 238,02891 уран 2-3-1	93 Np 237,04817 нептуний 2-5-0		94 Pu 244,064199 плутоний 2-6-0	95 Am 243,06137 америций 2-7-0	96 Cm 247,070347 кюрий 2-7-1		
99 Es 252,08294 эйнштейний 2-11-0	100 Fm 257,0751 фермий 2-12-0		101 Md 258,09857 менделевий 2-13-0	102 No 259,10093 нобеллий 2-14-0	103 Lr 260,10532 лоуренсий 2-14-1		

Периодическая система

1 H водород	2							
3 Li литий	4 Be бериллий							
11 Na натрий	12 Mg магний	3	4	5	6	7	8	9
19 K калий	20 Ca кальций	21 Sc скандий	22 Ti титан	23 V ванадий	24 Cr хром	25 Mn марганец	26 Fe железо	27 Co кобальт
37 Ru рубидий	38 Sr стронций	39 Y иттрий	40 Zr цирконий	41 Nb ниобий	42 Mo молибден	43 Tc технеций	44 Ru рутений	45 Rh родий
55 Cs цезий	56 Ba барий	57–71 ланта- ноиды	72 Hf гафний	73 Ta тантал	74 W вольфрам	75 Re рений	76 Os осмий	77 Ir иридий
87 Fr франций	88 Ra радий	89– 103 актино- иды	104 Rf резерфор- дий	105 Db дубний	106 Sg сигборгий	107 Bh борий	108 Hs хассий	109 Mt мейт- нерий

57 La лантан	58 Ce церий	59 Pr празеодим	60 Nd неодим	61 Pm прометий	62 Sm самарий
89 Ac актиний	90 Th торий	91 Pa протакти- ний	92 U уран	93 Np нептуний	94 Pu плутоний

Таблица 5.3

химических элементов ИЮПАК

								18
			13	14	15	16	17	2 He гелий
			5 B бор	6 C углерод	7 N азот	8 O кислород	9 F фтор	10 Ne неон
10	11	12	13 Al алюми- ний	14 Si кремний	15 P фосфор	16 S сера	17 Cl хлор	18 Ar аргон
28 Ni никель	29 Cu медь	30 Zn цинк	31 Ga галлий	32 Ge германий	33 As мышьяк	34 Se селен	35 Br бром	36 Kr криптон
46 Pd палладий	47 Ag серебро	48 Cd кадмий	49 In индий	50 Sn олово	51 Sb сурьма	52 Te теллур	53 I иод	54 Xe ксенон
78 Pt платина	79 Au золото	80 Hg ртуть	81 Tl таллий	82 Pb свинец	83 Bi висмут	84 Po полоний	85 At астат	86 Rn радон
110 Ds дармш- тадтий	111 Rg рентге- ний	112 Cn коперни- ций	113	114 Fl флеро- вий	115	116 Lv ливермо- рий	117	118

63 Eu европий	64 Gd гадоли- ний	65 Tb тербий	66 Dy диспро- зий	67 Ho гольмий	68 Er эрбий	69 Tm тулий	70 Yb иттербий	71 Lu лютеций
95 Am амери- ций	96 Cm кюрий	97 Bk берклий	98 Cf калифор- ний	99 Es эйнштей- ний	100 Fm фермий	101 Md менделе- вий	102 No нобелий	103 Lr лоурен- сий

по 10 переходных металлов, а групп в таблице 8. Поэтому, в соответствии с идеей Менделеева, к одной из групп — VIIIВ — относят по 3 переходных металла в каждом периоде.

Таблицу Менделеева представляют в двух вариантах: *длиннопериодном* и *короткопериодном* (представлен на первом форзаце). В первом из них все элементы периода располагаются в один ряд, причем группы А и В образуют отдельные колонки. В короткопериодном варианте периоды 4, 5 и 6 разделяются на два ряда. В этом случае группы А и В с одинаковыми номерами оказываются в одних и тех же колонках (табл. 5.2).

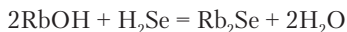
Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC, ИЮПАК) рекомендует вариант периодической таблицы элементов с нумерацией групп от 1 до 18 (представлена на втором форзаце). Авторство Менделеева в заголовке этой таблицы не отмечается (табл. 5.3).

Периодический закон уже более 100 лет служит незаменимым руководством при исследовании свойств химических элементов. Он облегчает изучение химии и дает возможность уменьшить объем запоминаемого материала. Позволяет предвидеть свойства любого химического элемента и его соединений исходя из свойств более известных аналогов.



Пример 5.1. Напишите уравнение реакции между гидроксидом рубидия и селеноводородом.

Решение. Мы ранее не сталкивались с соединениями рубидия и селена, но знаем свойства гидроксидов натрия и калия (аналоги гидроксида рубидия) и сероводорода (аналог селеноводорода). По аналогии напомним формулы химических соединений: RbOH , H_2Se . Первое соединение должно проявлять свойства основания, второе — кислоты. Поэтому реакцию можно написать так:



Применять периодический закон следует все же с достаточной гибкостью, и не забывать о том, что химические элементы одной группы не тождественны между собой, а являются аналогами. При переходе от верхнего элемента в группе к нижестоящим не только происходят количественные изменения в свойствах, но и могут появляться неожиданные свойства. Долгое время считалось, что элементы группы VIIIA — благородные газы — име-

ют валентность 0 и не образуют никаких молекул. Но в 1962 г. было получено первое химическое соединение ксенона XePtF_6 . Это было сенсационным открытием. Теперь известно достаточно много соединений криптона и ксенона с фтором и кислородом. Полной неожиданностью явилось также получение фторидов золота со степенями окисления +5 и +7.

Вопросы и задачи

1. Одинаково ли число химических элементов в периодах?
2. В группе IVA углерод является неметаллом, а свинец — металлом. Подобно этому в группе VA азот — неметалл, а висмут — металл. Какой вывод из этого можно сделать об изменении металлических свойств в группах при переходе сверху вниз?
3. Марганец образует хорошо известное соединение перманганат калия KMnO_4 , а хлор — перхлорат калия KClO_4 . Можно ли предвидеть на основе периодического закона, что металл марганец и неметалл хлор образуют похожие по составу соли?
4. С каким элементом фосфор проявляет большее сходство — с мышьяком или сурьмой?
5. Как вы расположили бы кальций, теллур, хром и хлор по убыванию их сходства с серой?
6. Рассчитайте химические эквиваленты алюминия и серы.

5.2. АТОМНЫЕ ЯДРА И ЭЛЕКТРОНЫ

5.2.1. Субатомные частицы

Периодичность изменения свойств химических элементов объясняется теорией строения атомов. С античного времени предполагаемые частицы материи (атомы) считались неделимыми, что равнозначно отсутствию структуры. Но к концу XIX в., когда была окончательно доказана реальность атомов, стали накапливаться доказательства их сложной структуры.

Наиболее важные результаты были получены Э. Резерфордом (1871–1937) в 1911 г. В его лаборатории проводились опыты по прохождению потока α -частиц, излучаемых радием и имеющих электрический заряд +2, через тончайшую металлическую фольгу. Оказалось, что бóльшая часть α -частиц проходит через фольгу как бы не заметив препятствия. Лишь небольшая доля частиц отклоняется от начального направления движения, ис-

пытывая отталкивание от какого-то массивного заряженного объекта. Отдельные частицы отскакивали от фольги, как мяч от стены. К этому времени уже были известны отрицательно заряженные частицы электроны. Поэтому Э. Резерфорд объяснил результаты опытов так: атомы состоят из массивных, но крайне малых по размерам положительно заряженных ядер, вокруг которых движутся электроны. Траектории движения электронов определяют внешний размер атома, но большая часть его объема оказывается пустотой. Это похоже на Солнце с обращающимися планетами. Модель строения атома, предложенная Резерфордом, была названа *планетарной*.

Дальнейшие экспериментальные и теоретические работы физиков на протяжении 20 лет привели к открытию частиц, составляющих атомные ядра, протонов и нейтронов, а также к созданию теории взаимодействия как электронов с ядром атома, так и частиц в ядре. В табл. 5.4 приведены характеристики *субатомных* частиц. Ядерные частицы протоны и нейтроны и сами ядра характеризуется необычайно большой плотностью $\sim 10^{14} \text{ г/см}^3$, вследствие чего размеры ядер меньше размеров атомов приблизительно в 10^5 раз. Между протонами и нейтронами на очень малых расстояниях возникает особое *сильное ядерное* взаимодействие — притяжение, превышающее в 200 раз силу электрического отталкивания между одноименно заряженными протонами. В этом причина существования и высокой устойчивости ядер атомов.

Таблица 5.4

Субатомные частицы

Символ	Название	Масса		Заряд ($e^- = 1$)	Спин s (вращение)
		а.е.м.	$m(e^-) = 1$		
n^0	Нейтрон	1,0087	1838,6	0	1/2
p^+	Протон	1,0073	1836,1	+1	1/2
e^-	Электрон	0,00055	1	-1	1/2

Теория строения атома — это раздел физики, знание которого необходимо для понимания химических явлений. Поэтому важнейшие положения теории строения атома всегда изучаются в химии.

5.2.2. Состав атомного ядра. Уточненное определение химического элемента

Ядро атома состоит из некоторого числа протонов и нейтронов. Исключение составляет лишь атом водорода, ядром которого является отдельный протон. Заряд ядра Z равен числу протонов. Это главный отличительный признак каждого химического элемента. Исходя из этого можно дать следующее определение:



Химический элемент — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.



Задание 5.3. Какой знак имеет заряд ядра?

Атом представляет собой электронейтральную частицу, так как ядро окружено электронами, число которых равно заряду ядра.

В таблице Менделеева порядковый номер элемента равен заряду ядра атома. Это та переменная величина, в периодической зависимости от которой находятся свойства химических элементов и образуемых ими веществ. Масса атомов возрастает приблизительно синхронно с увеличением заряда ядра, но все же не является определяющей характеристикой химического элемента. Поэтому периодический закон формулируют в настоящее время так:



Свойства химических элементов (атомов) и образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.



Задание 5.4. Почему Менделеев располагал химические элементы в порядке увеличения массы, а не зарядов ядер?



Пример 5.2. Сколько электронов имеет атом магния?

Решение. В таблице Менделеева находим, что порядковый номер магния 12. Следовательно, заряд ядра $Z = 12$ и число электронов также 12.

Все многозарядные ядра содержат не только протоны, но и нейтроны. Устойчивы лишь те ядра, у которых число протонов

и нейтронов приблизительно одинаково. Обе ядерные частицы имеют массы, близкие к 1 а.е.м. Очень легкие электроны существенного вклада в массу атома не дают. Поэтому масса любого атома весьма близка к целому числу, равному сумме чисел протонов и нейтронов:

$$A = Z + N. \quad (5.1)$$



Сумма числа протонов и нейтронов в ядре называется массовым числом.

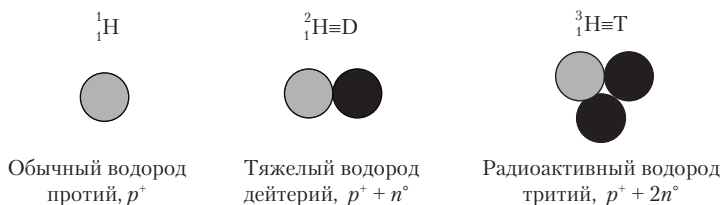
Атомы с одинаковым зарядом могут различаться между собой не только по заряду, но и по массе. Поэтому, кроме научного понятия *химический элемент*, потребовалось ввести понятие *нуклид*:



Нуклид — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра и одинаковой массой. Нуклиды с одним и тем же зарядом ядра, но разной массой называются изотопами.

Очевидно, что изотопы — это разновидности одного и того же химического элемента. Нуклиды обозначаются символом элемента с двумя индексами слева: нижний индекс — атомный номер (заряд ядра) и верхний индекс — массовое число (суммарное число протонов и нейтронов). Например, имеющиеся в природе изотопы кремния обозначаются так: ${}_{14}^{28}\text{Si}$, ${}_{14}^{29}\text{Si}$ и ${}_{14}^{30}\text{Si}$. Большинство химических элементов представляют собой смеси изотопов. Только 19 элементов в природе являются одиночными нуклидами. Атомные массы этих элементов наиболее близки к целому числу. Остальные элементы представляют собой смеси изотопов, что проявляется в существенном отклонении атомных масс от целых чисел — это средние значения, зависящие от масс и относительного содержания отдельных изотопов. В расчетных задачах всегда используется дробное значение $A_r(\text{Cl}) = 35,5$. В таблицах имеется более точное значение $A_r = 35,453$. Объясняется это тем, что природный хлор состоит из нуклидов ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ и ${}_{17}^{37}\text{Cl}$.

В химическом поведении изотопов нет почти никакого различия, за исключением изотопов самого легкого элемента — водорода. Этим изотопам присвоены особые названия и символы (рис. 5.1).

**Рис. 5.1.** Изотопы водорода

Пример 5.3. Найдите число нейтронов в ядрах изотопов гелия ${}^4_2\text{He}$ и ${}^3_2\text{He}$.

Решение. По формуле $N = A - Z$ для первого нуклида находим $N = 4 - 2 = 2$; для второго нуклида $N = 3 - 2 = 1$. Это единственное ядро, в котором нейтронов меньше, чем протонов.

В таблице Менделеева и в таблицах атомных масс даются точные значения атомной массы химических элементов. В школьных задачах по химии высокая точность не требуется. Но эти точные значения способствуют более глубокому пониманию природы атомов. Рассмотрим пример.



Пример 5.4. Алюминий в природе представлен одним нуклидом с массовым числом 27. Точное значение его атомной массы $A_r = 26,98154$. Вычислите *недостаток* атомной массы алюминия.

Решение. Если вдуматься в числовые значения в условии задачи, то может возникнуть сомнение в их корректности. Суммарная масса 27 протонов и нейтронов и 13 электронов атома алюминия заведомо превышает значение 27, но A_r алюминия меньше 27. В чем тут дело? Найдем суммарную атомную массу частиц для атома алюминия (данные в табл. 5.2) и недостаток массы:

$$\Sigma A_r = 13 \cdot 1,0073 + 14 \cdot 1,0087 + 13 \cdot 0,00055 = 27,22385;$$

$$\Delta A_r = 27,22385 - 26,98154 = 0,2421.$$

Следовательно, на 1 *моль* (27 г) алюминия, образовавшегося из протонов, нейтронов и электронов, недостаток массы составляет более 242 мг! Эта масса теряется за счет выделения энергии связи в образующемся устойчивом атомном ядре (по формуле Эйнштейна $E = m \cdot c^2$). Энергия, выделяющаяся при химических реакциях, на много порядков величины меньше, чем в ядерных превращениях.

Для сопоставления энергий ядерных и химических процессов интересно вычислить, сколько надо сжечь угля, чтобы выделившаяся энергия была эквивалентна 242 мг массы. Расчет показывает,

что масса сжигаемого угля должна быть 665 000 т. Следовательно, если бы было возможно взвесить эту массу угля с точностью до 1 мг и сжечь его в соответствующей точно взвешенной массе кислорода, а также точно взвесить образовавшийся углекислый газ, то была бы обнаружена убыль массы 242 мг. Столь точное взвешивание таких огромных масс неосуществимо. Поэтому в химии без всяких ограничений применяется закон сохранения массы.



Пример 5.5. Какое утверждение более правильно: 1) число атомов, составляющих исходные вещества, равно числу атомов, составляющих продукты реакции; 2) масса исходных веществ равна массе продуктов реакции?

Решение. Первое утверждение безусловно правильно. Второе верно лишь постольку, поскольку нет таких весов, которые позволили бы обнаружить изменение массы при химической реакции.

Пример 5.6. Каковы массовые доли изотопов в природном хлоре?

Решение. Зная, из каких изотопов состоит природный хлор и табличное значение атомной массы хлора, можно сделать вывод, что в природе преобладает легкий изотоп хлора, так как среднее значение $A_r = 35,453$ ближе к 35, чем к 37. Представим данные и неизвестные для 1 моль (35,453 г) хлора в таблице:

	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	Σ
$M, \text{ г/моль}$	35	37	
$n, \text{ моль}$	x	y	1
$m, \text{ г}$	$35x$	$37y$	35,453

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 1 \\ 35x + 37y = 35,453 \end{cases}$$

Решая систему, получим: $x = 0,7735$; $y = 0,2265$.

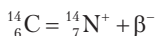
Рассчитываем массовые доли:

$$\omega(^{35}_{17}\text{Cl}) = 35 \cdot 0,7735 / 35,453 = 0,764 \text{ (76,4\%);}$$

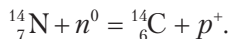
$$\omega(^{37}_{17}\text{Cl}) = 37 \cdot 0,2265 / 35,453 = 0,236 \text{ (23,6\%).}$$

Искусственно получено много изотопов как существующих, так и не существующих в природе химических элементов. Все эти нуклиды *радиоактивны*, т.е. неустойчивы. Они постепенно, с разными скоростями превращаются в новые нуклиды, являю-

щиеся изотопами других химических элементов. При радиоактивном распаде нуклидов возникают излучения высоких энергий. Возьмем пример одного из множества ядерных превращений:



Атом изотопа углерода ${}^{14}_6\text{C}$, имеющегося в биосфере в очень малом количестве, выбрасывает из своего ядра электрон высокой энергии, называемый β -частицей. При этом один нейтрон в ядре превращается в протон, и ядро приобретает заряд $+7$. Это уже ядро не углерода, а азота. В получившемся атоме недостает одного электрона. Он присоединится из окружающей среды, и получится обычный атом азота. Приведенная ядерная реакция имеет прикладное значение в археологии. По интенсивности потока β -частиц из археологических находок (ткани, шерсть, кожа) устанавливают их возраст, так как содержание углерода ${}^{14}_6\text{C}$ в предметах, находящихся под землей, постепенно убывает. Дело в том, что атомы радиоактивного углерода ${}^{14}_6\text{C}$ образуются высоко в атмосфере при столкновении нейтронов космического излучения с ядрами азота:



В связи с данным примером еще раз напомним, что атомы сохраняются при химических реакциях, но есть физические процессы, при которых они подвергаются различным превращениям и распаду.

Вся работа с радиоактивными нуклидами строго контролируется, так как излучения высоких энергий представляют чрезвычайно большую опасность для здоровья.

5.2.3. Электронные оболочки атомов

Исследования Э. Резерфорда по прохождению α -лучей через металлическую фольгу показали, что в строении атомов есть сходство с Солнечной системой. Но скоро выяснилось, что планеты вокруг Солнца и электроны вокруг ядра движутся по разным законам.

Атомы поглощают и излучают световую энергию, создавая характерные наборы спектральных линий. Если световой луч проходит через газ и после этого развертывается в спектр

оптической призмой, то на светлом фоне появляются темные линии поглощения, характеризующиеся длиной волны λ или частотой $\nu = c/\lambda$. Горячий газ сам излучает световую энергию, давая светлые линии на темном фоне. Это спектр излучения (рис. 5.2).

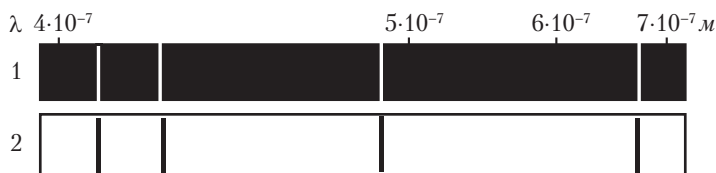


Рис. 5.2. Участки спектра излучения (1) и поглощения (2) водорода

Спектры используются для установления состава газовых смесей, так как каждый химический элемент дает свой неповторимый набор спектральных линий.

Однако для понимания строения атома главное заключается в самом существовании линейчатых спектров. После появления планетарной модели атома стало понятно, что спектры возникают в результате поглощения и излучения электронами квантов электромагнитного излучения (фотонов) только определенной энергии, которая связана с частотой:

$$E = h\nu, \quad (5.2)$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с — *постоянная Планка*.

Следовательно, энергия самих электронов принимает лишь некоторые разрешенные значения и изменяется только скачкообразно. В этом состоит важное отличие в характере движения электронов от движения планет.

Еще большее своеобразие в движение электронов в атоме вносят волновые свойства материи. Экспериментально было обнаружено, что электроны претерпевают дифракцию (рассеяние) при прохождении через отверстия в металле, подобно световым волнам. Французский физик Луи де Бройль (1892–1984) пришел к выводу, что волновые свойства присущи вообще всем материальным объектам — и микрочастицам, и массивным телам, причем длина волны зависит от скорости v и массы m данного объекта:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (5.3)$$

У макрообъектов, таких как теннисный мяч, летящая муха, искусственный спутник Земли и т.д., волновые свойства неразличимы на фоне собственных размеров предмета, и учитывать их практически не требуется. Например, первый искусственный спутник Земли массой 84 кг и диаметром 0,58 м (СССР, 1957) двигался со скоростью 7900 м/с. Рассчитаем длину волны этого спутника:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{84 \text{ кг} \cdot 7900 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 9,99 \cdot 10^{-40} \text{ м}.$$

При указанном диаметре спутника и тем более радиусе его орбиты 7000 км такая длина волны никак не может проявиться. Иное положение с электроном в атоме. Масса электрона $m(e^-) = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, а скорость его движения в атоме водорода (по теории Бора) $v = 2,2 \cdot 10^6$ м/с. Вычисляем длину волны электрона:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 330 \cdot 10^{-12} \text{ м} = 330 \text{ нм}.$$

Сама по себе эта длина волны тоже весьма мала, но ее надо сравнивать с размером атома, где движется электрон. Радиус атома водорода равен лишь 53 нм. В этом и состоит чрезвычайно важное отличие системы электрон–ядро от такой системы, как искусственный спутник–Земля. Длина волны электрона в 6 раз превышает радиус атома. Поэтому волновые свойства электрона в атоме не только проявляются, но длина его волны и определяет размер атома — она совпадает с длиной окружности радиусом 53 нм.

Наши привычные представления о движении тел не позволяют представить себе совмещение в одном объекте волновых и корпускулярных свойств (корпускула — частица). Волновое движение электрона в атоме создает эффект распределения его в некотором объеме, в центре которого находится ядро атома. Движущийся электрон приобретает сходство с облаком пара. Из этой аналогии возникло общепринятое представление об электронных облаках в атоме. Можно вычислять вероятность появления электрона в малом объеме пространства dV . Отношение

вероятность $/dV$ называется плотностью вероятности, или *плотностью электронного облака*. По мере удаления от ядра плотность электронного облака убывает, и на некотором расстоянии может считаться равной 0. Это расстояние приблизительно соответствует радиусу сферы, в которой вероятность нахождения электрона составляет 90%.



Область пространства с центром на атомном ядре, соответствующая 90%-й вероятности пребывания электрона, называется орбиталью.

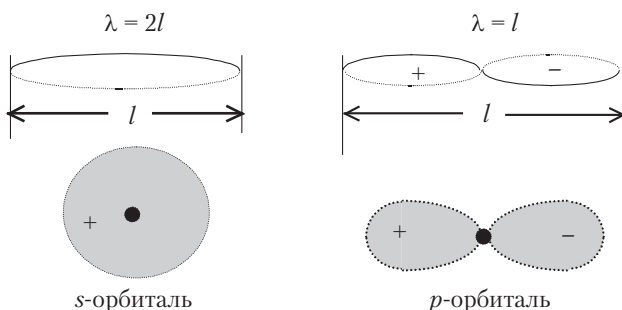


Рис. 5.3. Колебательные состояния струны и аналогичные им электронные орбитали

Волновое движение электрона можно уподобить стоячей волне на закрепленной струне. При ударе она приходит в колебательное движение, причем на ней может укладываться 1, 2, 3 и т.д. полуволн. На рис. 5.3 показана струна в колебательных состояниях с одной и двумя полуволнами, и аналогичные состояния электрона, образующего при этом орбитали различной формы. Из этой аналогии особенно важно понять, что, подобно закрепленной струне, электрону в атоме соответствует некоторый набор состояний, переход между которыми носит скачкообразный характер: промежуточные состояния *невозможны*.

5.2.4. Характеристики состояния электрона. Квантовые числа

Полная характеристика состояния электрона в атоме включает его энергию, размер и форму орбитали, пространственную ори-

ентацию орбитали и спин — направление собственного вращения электрона. Все эти характеристики могут изменяться только скачкообразно. Как следует из квантово-механической теории, они зависят от набора *квантовых чисел*, которыми можно заменить абсолютные значения соответствующих величин. Например, энергия электрона в атоме водорода определяется формулой

$$E = -R \frac{1}{n^2}, \quad (5.4)$$

где n — *главное квантовое число*, принимающее значения натурального ряда чисел: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ... ∞ , а постоянная $R = 2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж.

Однако в химии при рассмотрении состояния электрона не требуется вычислять его энергию по формуле (5.4). Достаточно указать главное квантовое число.

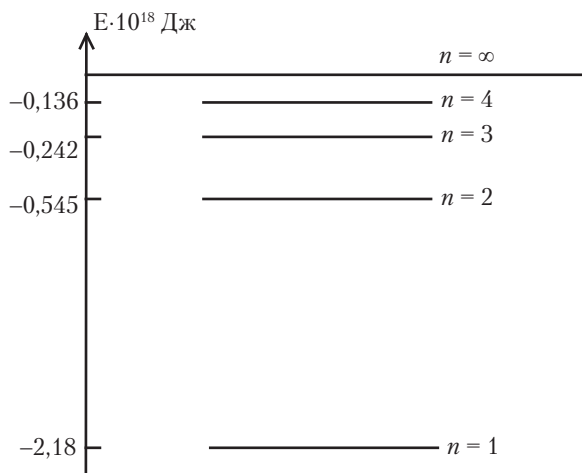


Рис. 5.4. Энергетические уровни электрона в атоме водорода

Первые четыре из возможных значений энергии электрона в атоме водорода показаны на рис. 5.4. За ноль принимается энергия свободного электрона, поэтому его энергия в атоме отрицательна. Пониженная энергия электрона, когда он входит в состав атома, означает невозможность для него покинуть сферу притяжения ядра без получения энергии извне. Увеличение энергии

электрона и, соответственно, главного квантового числа происходит при поглощении им квантов электромагнитного излучения. При этом увеличивается также радиус орбитали (рис. 5.5). Линии в спектрах поглощения и излучения атомов водорода соответствуют различным переходам между энергетическими уровнями.

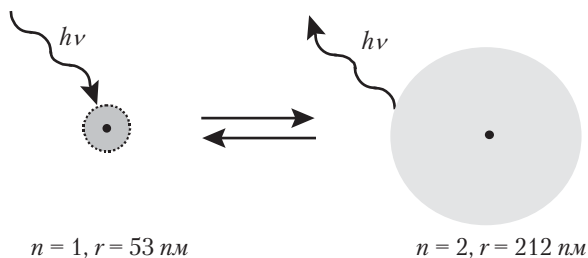


Рис. 5.5. Зависимость радиуса орбитали от квантового числа n

Рассмотрим второе квантовое число — *орбитальное*, l . Оно принимает значения $0(s), 1(p), 2(d), 3(f) \dots n - 1$. В скобках даны буквы, которыми заменяют значения орбитального квантового числа для удобства записи. Можно сказать, что орбитальное квантовое число подчинено главному, поскольку принимает ряд значений, максимальное из которых равно $n - 1$:

n	l
1	$0(s)$
2	$0(s), 1(p)$
3	$0(s), 1(p), 2(d)$
4	$0(s), 1(p), 2(d), 3(f)$

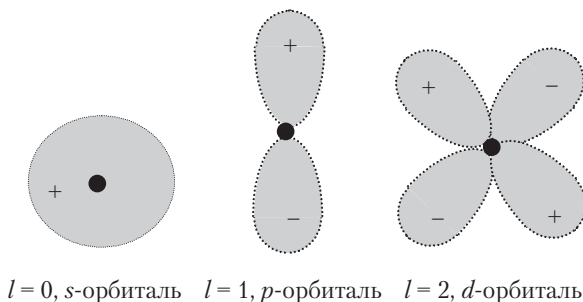


Рис. 5.6. Форма атомных орбиталей

Орбитальное квантовое число определяет количество движения электрона и связанную с этим форму и размер орбитали (рис. 5.6). Все орбитали s — сферические. Орбитали p имеют форму пространственной восьмерки. Их можно сравнить также с гантелью или песочными часами. Орбитали d похожи на лист клевера. Еще более сложны f -орбитали. Форма орбиталей имеет важнейшее значение в химии. Ею определяется пространственное расположение атомов в молекулах.

Водород — единственный атом, в котором энергия электрона определяется только главным квантовым числом. Во всех остальных атомах отталкивание между электронами приводит к появлению зависимости энергии также от орбитального квантового числа. Энергетические уровни распадаются на *подуровни*, число которых равно числу значений l (рис. 5.7).

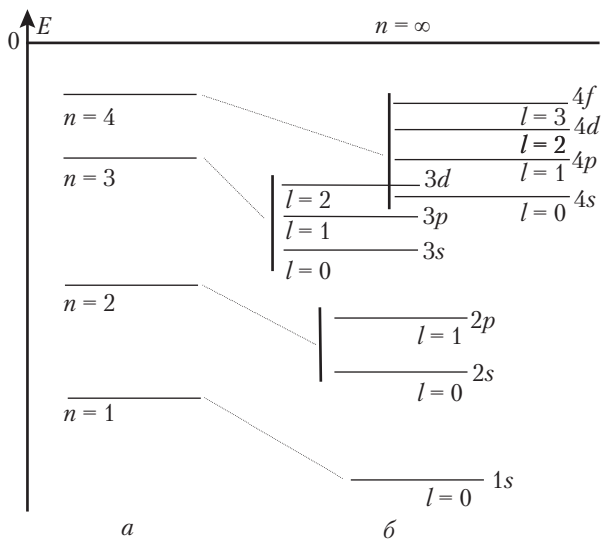


Рис. 5.7. Энергетические уровни электрона в атоме водорода (а) и в остальных атомах (б)

Подуровни имеют двойное обозначение: главное квантовое число цифрой и орбитальное квантовое число буквой. Таким образом, энергетическому уровню соответствует не одно значение энергии, а набор разных значений по числу значений

орбитального квантового числа. Не распадается на подуровни только первый энергетический уровень. Из рис. 5.7 видно, что начиная с $n = 4$ происходит частичное наложение энергетических зон, соответствующих отдельным уровням. Так, подуровень $4s$ расположен ниже, чем подуровень $3d$. Полная последовательность возрастания энергии подуровней определяется с помощью матрицы на рис. 5.8. Мысленно проходя по колонкам матрицы поочередно снизу вверх, получаем искомую последовательность.

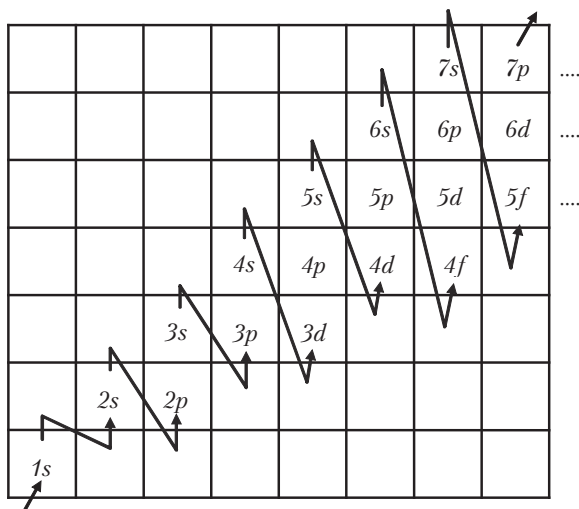


Рис. 5.8. Последовательность возрастания энергии подуровней



Задание 5.5. Представьте последовательность возрастания энергии подуровней в виде ряда, закончив его на подуровне $7p$: $1s, 2s, 2p$ и т.д.

Следующее квантовое число — *магнитное*, m_l . Название связано с расщеплением некоторых спектральных линий атомов в магнитном поле на несколько близко расположенных линий. Это объясняется существованием в атоме электронных состояний, не различающихся по энергии в обычных условиях, но приобретающих разную энергию в магнитном поле. Эти состояния и характеризуются магнитным квантовым числом. Оно принимает все положительные и отрицательные значения от $-l$ до $+l$. Таким образом, m_l связано с орбитальным квантовым числом:

l	m_l
0 (s)	0
1 (p)	-1, 0, +1
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

Магнитное квантовое число определяет возможные пространственные ориентации орбиталей. У s -орбитали ориентация однозначна, так как при любых поворотах в пространстве сфера совпадает сама с собой. Соответственно, s -подуровень состоит только из одной орбитали.

Гантелеобразные p -орбитали ориентируются вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений (рис. 5.9), которые можно совместить с осями координат. Таким образом, при трех значениях m_l , соответствующих $l = 1$ (p -подуровень), существуют три различным образом ориентированные орбитали. При $l = 2$ (d -подуровень) имеются 5 орбиталей, а при $l = 3$ (f -подуровень) — 7 орбиталей.

Электрон проявляет особое свойство *спин* (англ. *spin* — вертеться), которое связано с его вращением вокруг собственной оси (см. табл. 5.4). Проекция спина, называемая спиновым квантовым числом m_s , может принимать два значения: $\pm 1/2$. Можно считать, что они соответствуют вращению электрона *по* и *против* часовой стрелки:

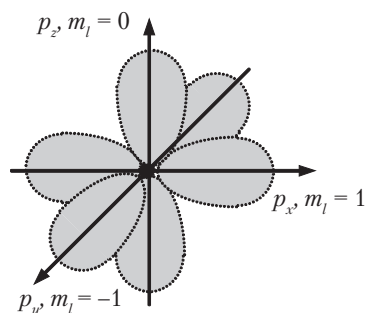


Рис. 5.9. Пространственная ориентация p -орбиталей

Направление вращения		
Спиновое квантовое число	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
Обозначение электрона	$\uparrow$	$\downarrow$

5.2.5. Структура электронных оболочек атомов

Возьмем мысленно атом любого химического элемента. В каких состояниях находятся в нем электроны? Из предыдущего раздела ясно, что для каждого электрона необходимо знать значения 4 квантовых чисел, характеризующих его состояние. Но нам пока не известно, сколько электронов находятся в каждом состоянии. Какие состояния более, а какие менее вероятны?

Ответ на эти вопросы дают два важнейших *принципа* (закона). Первый из них сформулирован В. Паули (1900–1958) и назван его именем — **принцип Паули**.



Принцип Паули: *все электроны в атоме находятся в разных состояниях, т.е. характеризуются разными наборами четырех квантовых чисел.*

В данном случае понятием «принцип» обозначен один из фундаментальных законов природы, который делает атом тем, что он есть, — микрочастицей вещества с индивидуальной электронной структурой для каждого химического элемента. Роль принципа Паули в природе становится яснее, если представить себе, что он не действует. Тогда электронное окружение ядра атома теряет структурную определенность. Все электроны скапливаются в какое-то одно наиболее выгодное состояние.

Из принципа Паули вытекает следствие, определяющее вместимость орбитали, т.е. число электронов, которые могут образовать единое электронное облако. Выбрав любую из орбиталей, мы фиксируем 3 квантовых числа. Например, для орбитали $2p_z$: $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$. Но можно изменять еще спиновое квантовое число m_s . Получаются два набора квантовых чисел:

n	l	m_l	m_s
2	1	0	+1/2
2	1	0	-1/2

Следовательно, орбиталь вмещает не более двух электронов. В атомах могут быть одно- и двухэлектронные облака.



Два электрона, находящихся на одной орбитали, называют электронной парой.

Зная вместимость орбитали, легко понять, что вместимость энергетического подуровня равна удвоенному числу орбиталей (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Структура энергетических подуровней в атомах

Подуровень	Число орбиталей	Максимальное число электронов	Общая формула
$s (l = 0)$	1	2	$2(2l + 1)$
$p (l = 1)$	3	6	
$d (l = 2)$	5	10	
$f (l = 3)$	7	14	

Электроны одного энергетического *подуровня* называют *подоболочкой* атома.

Вместимость энергетического уровня складывается из вместимости подуровней (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Структура энергетических уровней в атомах

Уровень	Подуровни	Максимальное число электронов	Общая формула
$n = 1 (K)$	s	$2 = 2 \cdot 1^2$	$2n^2$
$n = 2 (L)$	s и p	$2+6 = 8 = 2 \cdot 2^2$	
$n = 3 (M)$	s, p и d	$2+6+10 = 18 = 2 \cdot 3^2$	
$n = 4 (N)$	s, p, d и f	$2+6+10+14 = 32 = 2 \cdot 4^2$	

Электроны одного энергетического *уровня* называют *оболочкой* атома.

Реальное заполнение («заселение») орбиталей, подуровней и уровней электронами определяет **второй принцип** — **принцип наименьшей энергии**:

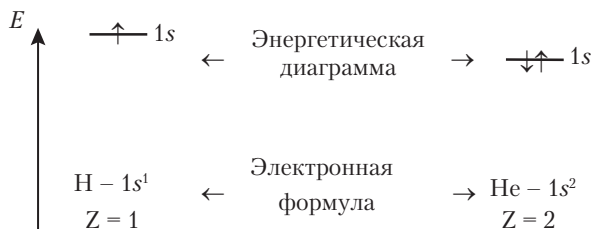


Основному (устойчивому) состоянию атома соответствует минимальная суммарная энергия электронов.

Состояния атома с повышенной энергией называются *возбужденными*. Атом в возбужденном состоянии неустойчив в том

смысле, что за очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) переходит в основное состояние, излучая кванты энергии.

Любая физическая система тем устойчивее, чем меньше ее потенциальная энергия. Поэтому мы неизменно наблюдаем, что брошенное тело падает на землю или скатывается с горки вниз, согнутая пружина выпрямляется и т.д. Также и электронные оболочки атомов находятся в устойчивом состоянии, если общий запас энергии электронов минимален. Набор возможных энергетических состояний атома мы уже знаем (см. рис. 5.7). Рассмотрим, как соответствующие подуровни и уровни заселяются электронами. При этом строго выполняется и не нарушается принцип Паули, который имеет приоритетное значение по отношению к принципу наименьшей энергии. Будем изображать электронную структуру атомов с помощью энергетических диаграмм и электронных формул. Энергетическая диаграмма представляет собой часть общей последовательности подуровней (см. рис. 5.6), содержащую заселенные подуровни. В электронной формуле перечисляются заселенные подуровни в порядке возрастания энергии с указанием числа электронов верхними индексами. Первые два элемента периодической системы можно представить так:

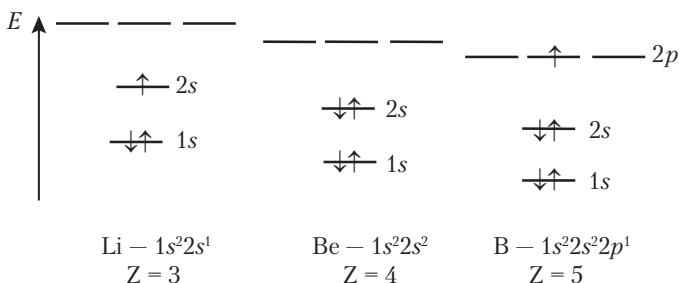


Положение $1s$ -уровня в атоме гелия ниже, чем в атоме водорода, так как у гелия заряд ядра больше и электроны сильнее притягиваются к ядру. Вместимость первого энергетического уровня в атоме гелия исчерпана. У следующих за ним элементов заселяется второй энергетический уровень.

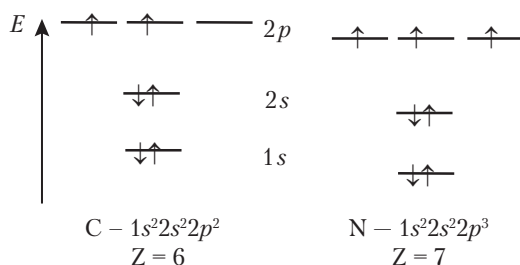


Задание 5.6. Сопоставьте электронное строение водорода и гелия с их положением в таблице Менделеева. Почему в первый период входят только эти два элемента?

Рассмотрим энергетические диаграммы трех элементов, следующих за гелием:



У лития и бериллия заселяется подуровень $2s$. Пятый электрон атома бора начинает заселение подуровня $2p$ в соответствии с принципом Паули. У атомов углерода и азота заселение этого подуровня продолжается:



В структуре этих элементов проявляется еще одна важная закономерность формирования электронных оболочек — **правило Хунда**.



Правило Хунда — основному состоянию атома соответствует заселение электронами максимального числа энергетически равноценных орбиталей. При этом спиновые квантовые числа электронов одинаковы.

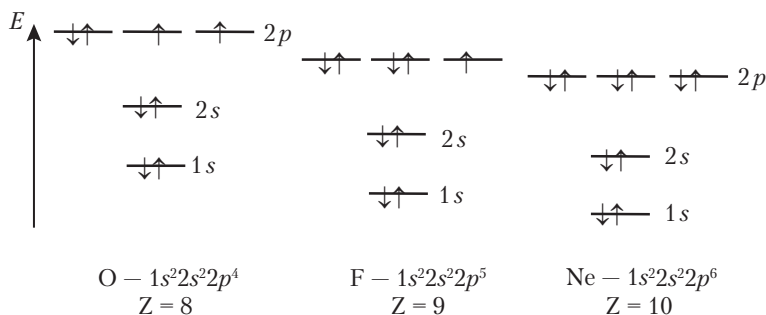
При рассмотрении диаграммы кажется, что перенесение электрона между одинаковыми орбиталями $2p$ не изменяет его энергию. В действительности размещение электронов на разных орбиталях уменьшает отталкивание между ними, за счет чего энергия все-таки уменьшается. Электроны, занимающие

орбитали поодиночке, называют *неспаренными*. Далее при изучении природы химических связей мы увидим, что валентность атомов определяется числом неспаренных электронов. Азот имеет 3 неспаренных электрона, и он действительно трехвалентен. Вспомним формулу аммиака NH_3 . Углерод, согласно диаграмме, двухвалентен. Но при поглощении сравнительно небольшой энергии он переходит в возбужденное состояние, в котором имеет 4 неспаренных электрона. Свободный атом может пребывать в возбужденном состоянии лишь очень короткое время. Но, оказываясь в составе молекулы, атом получает добавочные электроны для заселения орбиталей. После этого исключается возможность перехода в основное состояние, и атом остается четырехвалентным. Фактически, энергия, затраченная на возбуждение электрона, компенсируется энергией образования дополнительных химических связей.



Задание 5.7. Нарисуйте энергетическую диаграмму атома углерода в возбужденном состоянии.

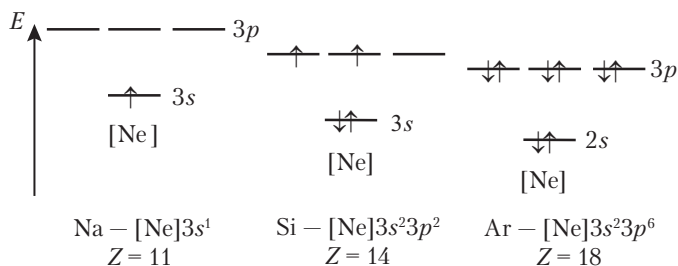
Заселение $2p$ -орбиталей вторыми электронами происходит у кислорода, фтора и неона:



Задание 5.8. Какую валентность можно ожидать у кислорода, фтора и неона? Подтверждается ли это изученным ранее материалом? Приведите примеры.

Итак, у элементов от лития до неона заселяется электронами второй энергетический уровень, и именно поэтому они составляют второй период таблицы Менделеева. У следующего за неоном

натрия начинается заселение третьего энергетического уровня, а далее формируется третий период по мере заселения подуровней $3s$ и $3p$. Энергетические диаграммы и электронные формулы элементов от натрия до аргона можно представить в сокращенной форме, обозначив повторяющийся у них набор электронов неона как $[\text{Ne}]$. В качестве примера напомним формулы и диаграммы натрия, кремния и аргона



Задание 5.9. Напишите сокращенные электронные формулы фосфора и хлора.

Задание 5.10. Нарисуйте полные энергетические диаграммы алюминия и серы.

Число химических элементов во втором и третьем периодах определяется суммарной вместимостью s - и p -подуровней, составляющей 8 электронов. Таким образом, получает физическое объяснение наличие в периодической системе элементов именно 8 групп. Становится понятной и причина наблюдаемого сходства химических элементов в группах. Сравнивая энергетические диаграммы элементов одной и той же группы (лития и натрия, бора и алюминия и т.д.), мы замечаем, что они характеризуются одинаковой заселенностью внешнего энергетического уровня. Из этого в первую очередь вытекает одинаковая валентность атомов, чем и обусловлено сходство химических свойств. Но электронные структуры атомов, взятые в целом, различны. От периода к периоду увеличивается число электронных оболочек. Поэтому, как уже отмечалось, наряду со сходством наблюдается и определенная направленность в изменении свойств.



Задание 5.11. Почему верхний из заселенных уровней атома называют внешним?

Из электронных формул и энергетических диаграмм атомов видно, что в группах IA и IIA электроны заполняют внешний s -подуровень, а в группах IIIA–VIIIA — внешний p -подуровень. На этой основе первые две группы рассматривают как *блок s -элементов*, а остальные — как блок p -элементов.

Из раздела 5.1 мы знаем, что в таблице Менделеева имеются еще группы с теми же номерами, но с добавлением символа «В». Как объясняется существование этих групп? Из рис. 5.7 видно, что подуровень $3d$ по энергии находится между подуровнями $4s$ и $4p$. В таблице Менделеева четвертый период, как и предыдущие, начинается двумя s -элементами — калием ($[\text{Ar}]4s^1$) и кальцием ($[\text{Ar}]4s^2$). После кальция идет заполнение подуровня $3d$, вместимость которого — 10 электронов. Эти электроны последовательно появляются у скандия и следующих за ним элементов, включая цинк. Они входят в блок d -элементов. Нумерация групп d -элементов основана на том, что в группах с III по VIII имеется одинаковое число электронов на двух верхних подуровнях как у p -элементов (s - и p -подуровни), так и у d -элементов (s - и d -подуровни). Группы IV и IIB нумеруются по заселенности внешнего s -подуровня подобно s -элементам.



Задание 5.12. Нарисуйте энергетические диаграммы калия и меди, учитывая, что подуровень $3d$ у меди заселен 10 электронами.

Задание 5.13. Напишите полную и сокращенную электронные формулы железа.

Четвертый период завершают p -элементы, следующие за цинком. Заполненный $3d$ -подуровень у них энергетически стабилизируется и становится ниже подуровня $4s$.



Пример 5.7. Напишите сокращенные электронные формулы марганца и брома.

Решение. Как у марганца, так и у брома ближайший предшествующий благородный газ — аргон ($Z = 18$). У марганца на заполнение верхних $4s$ - и $3d$ -подуровней остается 7 электронов. Пишем формулу $[\text{Ar}]4s^23d^5$. У брома ($Z = 35$) добавляется еще 10 электронов, которые

заселяют подуровень $3d$ и частично $4p$. Заполненный $3d$ -подуровень ставим в формуле до $4s$ -подуровня: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$.

Пятый период по структуре аналогичен четвертому. Оба они содержат по 18 химических элементов. Далее следует самый длинный 6-й период, содержащий 32 элемента. Напомним, что 7-й период похож по структуре на 6-й, но не закончен вследствие неустойчивости тяжелых нуклидов. В шестом периоде добавляется семейство из 14 химических элементов, называемых *лантаноидами*. В их атомах заполняется электронами $4f$ -подуровень, расположенный между подуровнями $6s$ и $5d$. Заселение этого подуровня оказывает относительно слабое влияние на свойства атомов. Поэтому все лантаноиды очень похожи между собой и на стоящий перед ними лантан.



Задание 5.14. Объясните, почему семейство лантаноидов содержит 14 химических элементов.

Таким образом, краткий обзор электронной структуры атомов в общих чертах раскрывает физическую основу периодичности изменения их свойств и, следовательно, периодического закона.

5.2.6. Периодически изменяющиеся свойства атомов

Выше говорилось о периодичности изменения важнейшего для химии свойства атомов — валентности. Есть и другие свойства, изменение которых характеризуется периодичностью. К таким свойствам относится размер (радиус) атома. Атом не имеет *поверхности*, граница его расплывчата, так как плотность внешних электронных облаков по мере удаления от ядра плавно убывает. Данные о радиусах атомов получают из определения расстояний между их центрами в молекулах и кристаллических структурах. Проведены также расчеты на основе уравнений квантовой механики. На рис. 5.10 представлена кривая изменения атомных радиусов в зависимости от заряда ядра.

От водорода к гелию радиус уменьшается, а затем резко увеличивается у лития. Это объясняется появлением электрона на

втором энергетическом уровне. Во 2-м периоде от лития до неона по мере увеличения заряда ядра радиусы уменьшаются.

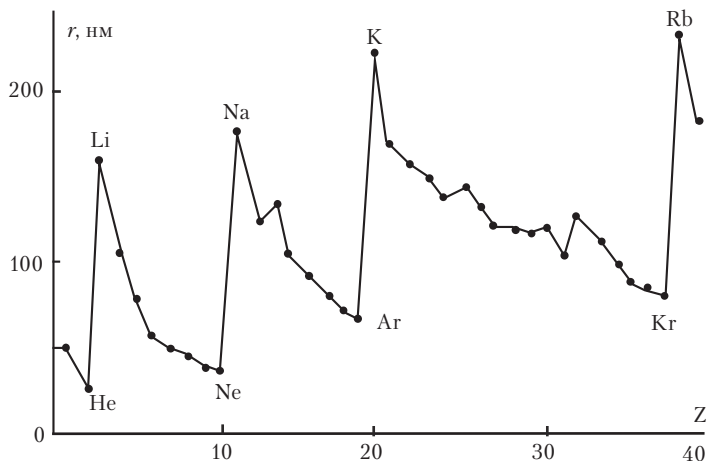


Рис. 5.10. Периодичность изменения атомных радиусов

В то же время увеличение числа электронов на данном энергетическом уровне ведет к возрастанию их взаимного отталкивания. Поэтому к концу периода уменьшение радиуса замедляется. При переходе от неона к натрию — первому элементу 3-го периода — радиус снова резко возрастает, а потом постепенно уменьшается до аргона. После этого снова происходит резкое увеличение радиуса у калия. Получается характерная периодическая пилообразная кривая. Каждый участок кривой от щелочного металла до благородного газа характеризует изменение радиуса в периоде: мы наблюдаем уменьшение радиуса при переходе слева направо. Интересно также выяснить характер изменения радиусов в группах элементов. Для этого надо провести линию через элементы одной группы. По положению максимумов у щелочных металлов непосредственно видно, что радиусы атомов при переходе в группе сверху вниз увеличиваются. Это связано с увеличением числа электронных оболочек.



Задание 5.15. Как изменяются радиусы атомов в группе VIIA от F к Br? Определите по рис. 5.10.

От радиусов зависят многие другие свойства атомов, как физические, так и химические. Например, увеличением радиусов атомов можно объяснить понижение температур плавления щелочных металлов от лития к цезию:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$r, \text{ нм}$	159	171	216	229	282
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	180	98	63	39	28

Размеры атомов связаны с их энергетическими свойствами. Чем больше радиус внешних электронных облаков, тем легче атом теряет электрон. При этом он превращается в положительно заряженный ион.



Ион — одно из возможных состояний атома, в котором он имеет электрический заряд вследствие потери или присоединения электронов.

Способность атома переходить в положительно заряженный ион характеризуется *энергией ионизации* $E_{\text{и}}$. Это минимальная энергия, необходимая для отрыва внешнего электрона от атома в газовом состоянии:

$$\text{A} + E_{\text{и}} = \text{A}^+ + e^-.$$

Образовавшийся положительный ион тоже может терять электроны, становясь двухзарядным, трехзарядным и т.д. Величина энергии ионизации при этом сильно возрастает.

Энергия ионизации атомов увеличивается в периоде при переходе слева направо и уменьшается в группах при переходе сверху вниз.

Многие, но не все атомы способны присоединять дополнительный электрон, превращаясь в отрицательно заряженный ион A^- . Это свойство характеризуется *энергией сродства к электрону* $E_{\text{ср}}$. Это энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому, находящемуся в газовом состоянии:

$$\text{A} + e^- = \text{A}^- + E_{\text{ср}}.$$

Как энергию ионизации, так и энергию сродства к электрону принято относить к 1 моль атомов и выражать в кДж/моль . Рассмотрим ионизацию атома натрия в результате присоединения

и потери электрона (рис. 5.11). Из рисунка видно, что для отнятия электрона от атома натрия требуется в 10 раз больше энергии, чем выделяется при присоединении электрона. Отрицательный ион натрия неустойчив и в сложных веществах почти не встречается.

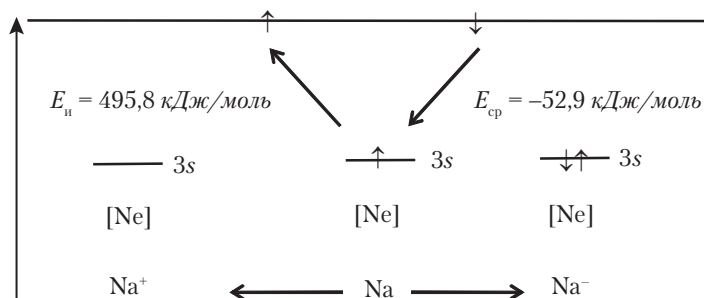


Рис. 5.11. Ионизация атома натрия

Энергия ионизации атомов изменяется в периодах и группах в направлении, противоположном изменению радиуса атомов. Изменение энергии сродства к электрону в периоде более сложно, так как у элементов IIА и VIIIА группа сродство к электрону отсутствует. Приблизительно можно считать, что энергия сродства к электрону, подобно $E_{и}$, увеличивается в периодах (до группы VII включительно) и уменьшается в группах сверху вниз (рис. 5.12).

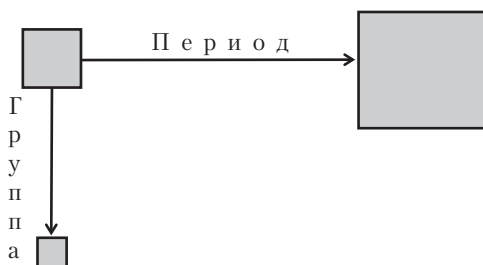


Рис. 5.12. Характер изменения энергии ионизации и энергии сродства к электрону в группах и периодах



Задание 5.16. Могут ли атомы магния и аргона в газовом состоянии образовать отрицательно заряженные ионы?

Ионы с положительными и отрицательными зарядами притягиваются между собой, что ведет к разнообразным превращениям. Наиболее простой случай — это образование ионных связей, т.е. объединение ионов в вещество под действием электростатического притяжения. Тогда возникает ионная кристаллическая структура, характерная для хлорида натрия и множества других солей. Но может быть так, что отрицательный ион не очень прочно удерживает свой лишний электрон, а положительный ион, наоборот, стремится восстановить свою электронейтральность. Тогда взаимодействие между ионами может привести к образованию молекул. Очевидно, что ионы разного знака заряда Cl^+ и Cl^- притягиваются между собой. Но в силу того, что это ионы одинаковых атомов, они образуют молекулу Cl_2 с нулевыми зарядами на атомах.

Вопросы и упражнения

1. Из скольких протонов, нейтронов и электронов состоят атомы брома?
2. Рассчитайте массовые доли изотопов $^{63}_{29}\text{Cu}$ и $^{65}_{29}\text{Cu}$ в природе.
3. Сколько энергии выделяется при образовании 16 г кислорода по реакции $^{12}_6\text{C} + ^4_2\text{He} = ^{16}_8\text{O}$, протекающей в недрах звезд? $A_r(^{16}_8\text{O})$ равна 15,995.
4. Рассчитайте энергию электрона в возбужденном атоме водорода при $n = 3$.
5. Напишите полную и сокращенную электронные формулы атома йода.
6. Напишите сокращенную электронную формулу иона I^- .
7. Напишите полную и сокращенную электронные формулы атома Ba и иона Ba^{2+} .
8. Постройте энергетические диаграммы атомов фосфора и мышьяка.
9. Постройте полные энергетические диаграммы атомов цинка и галлия.
10. Расположите следующие атомы в порядке увеличения радиуса: алюминий, бор, азот.
11. Какие из следующих ионов образуют между собой ионные кристаллические структуры: Br^+ , Br^- , K^+ , K^- , I^+ , I^- , Li^+ , Li^- ? Что можно ожидать при взаимодействии ионов в других комбинациях?
12. Предположите возможный характер изменения радиуса атомов при переходе в таблице Менделеева в диагональном направлении, например $\text{Li} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Sc}$.

5.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

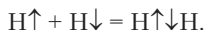
При изучении этого раздела следует повторить материал разделов 1.5 и 5.2.

5.3.1. Механизм образования химических связей

Зная о существовании молекул и кристаллических структур, мы считаем очевидным факт наличия связей между атомами. Эти связи называются *химическими*. Они основаны на электромагнитном взаимодействии.

Присоединяя или теряя электроны, атомы превращаются в положительные и отрицательные ионы, а ионы притягиваются между собой. Так возникает ионная связь, наиболее характерная для солей. Она кажется наиболее легко объяснимой, так как из физики известно о притяжении разноименных зарядов. Более подробно свойства ионной связи будут рассмотрены в конце раздела. Сейчас мы перейдем к вопросу об образовании связей между незаряженными атомами, или *ковалентной* химической связи.

Электроны в атоме связаны с ядром в том смысле, что удаление их из атома может произойти только при поглощении энергии. По аналогии можно поставить и такой вопрос: может ли электрон одновременно удерживать два атомных ядра? Если может, то это и будет химическая связь. На основе квантовой механики был проведен расчет, как будет изменяться потенциальная энергия атома водорода и протона (напомним, что протон — ядро водорода) при их сближении. Оказалось, что потенциальная энергия уменьшается и на расстоянии 106 пм достигает минимума. Это значит, что незаряженный атом Н и протон притягиваются, образуя простейшую молекулу (молекулярный ион) H_2^+ (рис. 5.13). Присоединение второго электрона к этому иону дает еще более прочную молекулу H_2 , так как электрон по принципу Паули попадает на ту же орбиталь с пониженной энергией, где находится первый электрон. Получается молекула, в которой связь осуществляется электронной парой, общей для двух атомов. Это теоретическая модель, позволяющая понять сущность химической связи. Естественно, что более обычным путем образования молекулы будет соединение двух атомов водорода, имеющих неспаренные электроны:



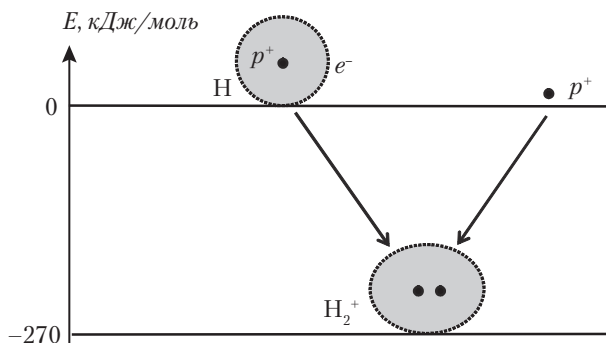


Рис. 5.13. Образование простейшей молекулы H_2^+

Возникает связывающая электронная пара. Для ее обозначения чаще используются две точки $\text{H}:\text{H}$ или штрих $\text{H}-\text{H}$.



Электронная пара, связывающая атомы и создающая ковалентную связь, возникает из неспаренных электронов атомов.

При взаимодействии двух атомов водорода формируется новая орбиталь, которую называют *молекулярной орбиталью* (рис. 5.14). Энергия электронов на молекулярной орбитали на 436 кДж/моль ниже, чем суммарная энергия электронов в отдельно взятых атомах. Этим понижением энергии обеспечивается устойчивость молекулы.

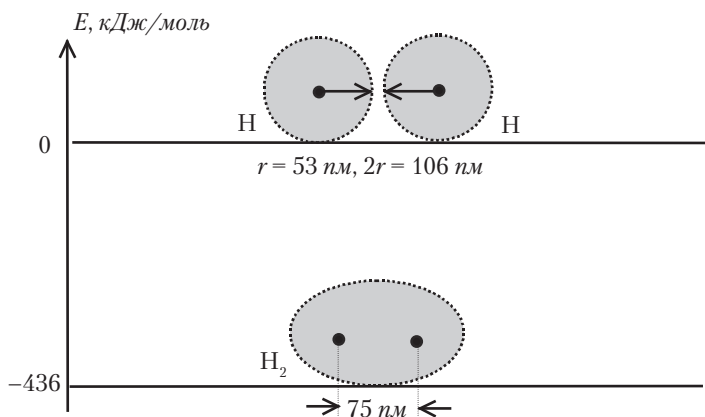


Рис. 5.14. Образование молекулы водорода



Энергия, выделяющаяся при образовании химической связи, называется энергией связи $E_{\text{св}}$. Она измеряется в кДж/моль, т.е. относится к $6,02 \cdot 10^{23}$ связей.

В молекуле водорода расстояние между ядрами атомов (75 пм) меньше удвоенного радиуса атома водорода (106 пм). Следовательно, при образовании молекулы происходит перекрывание (взаимное проникновение) электронных облаков. Это обязательное условие образования химических связей во всех молекулах. Перекрываются только внешние электронные облака атомов. Внешние электроны называют *валентными*, так как перекрывание их облаков ведет к образованию химических связей. Электроны на глубоко расположенных орбиталях при образовании молекул почти не изменяют своего состояния.



Задание 5.17. Покажите валентные электроны на энергетических диаграммах углерода и азота (с. 171).

Посмотрим, как влияет увеличение числа электронов на прочность (энергию) химических связей. Допустим, что реагируют атом водорода и отрицательно заряженный ион H^- :



Получается новая молекула (молекулярный ион) с тремя электронами. Трехэлектронные облака не существуют. Один из трех электронов заселяет более высокую по энергии *разрыхляющую* орбиталь и не усиливает, а ослабляет химическую связь. Исходя из этого, можно понять, почему не образует химических связей гелий. В молекуле He_2 было бы 4 электрона. Они поровну заселили бы самый низкий связывающий и следующий за ним разрыхляющий уровни. В сумме это не дало бы выигрыша энергии. Химическая связь $\text{He}-\text{He}$ не образуется. Для того чтобы в молекуле не появлялись лишние электроны, занимающие энергетически невыгодные разрыхляющие уровни, соединяющиеся атомы должны иметь неспаренные электроны.



Валентность атома равна числу его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии.

Применяя это определение, следует учитывать, что энергия возбуждения не должна быть чрезмерно велика. Электрон может

перейти на более высокий подуровень в пределах заполняющегося уровня у данного элемента, но переход на следующий уровень обычно энергетически не выгоден.



Задание 5.18. Какова валентность углерода и азота в основном и возбужденном состоянии?

Среди элементов 2-го периода углерод имеет наибольшую валентность, так как у него число валентных орбиталей равно числу валентных электронов, так что все эти электроны могут быть распарены. При переходе к азоту, кислороду, фтору и неону валентных электронов становится больше, а неспаренных электронов меньше, и валентность атомов уменьшается до нуля. Однако электронные пары на валентных орбиталях не всегда «бездействуют». При некоторых условиях они участвуют в образовании дополнительных связей, так что общее число связей атома может превышать валентность.

Отрицательный и положительный ионы водорода — $\text{H}^- (1s^2)$ и $\text{H}^+ (1s^0)$ — не имеют неспаренных электронов, но при их взаимном притяжении электронная пара от H^- смещается к H^+ , частично переходя на его свободную орбиталь $1s$:



Образуется обычная молекула водорода. При этом ковалентная химическая связь возникла по особому *донорно-акцепторному* механизму.



Атом (ион), давший электронную пару, называется донором, основанием или нуклеофилом. Атом (ион), принявший электронную пару на свою свободную валентную орбиталь, называется акцептором, кислотой или электрофилом.

Образованием донорно-акцепторных связей обусловлены кислотные и основные свойства веществ. Аммиак проявляет свойства основания, так как азот имеет электронную пару. Он реагирует с ионом H^+ как с кислотой:



В ионе аммония одна связь образуется по донорно-акцепторному механизму, но все четыре связи N–H одинаковы.

По донорно-акцепторному механизму образуются химические связи в комплексных соединениях между центральным атомом и лигандами. В красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ атом железа имеет шесть свободных валентных орбиталей, на которые передаются электронные пары от атомов углерода групп CN.

5.3.2. Кратные (двойные и тройные) связи

Во многих молекулах атомы соединены двойными и тройными связями:



Химическая связь в молекуле водорода осуществляется электронной парой, облако которой сконцентрировано между атомными ядрами. Связи такого типа называют σ -связями (сигма-связями) (рис. 5.15).

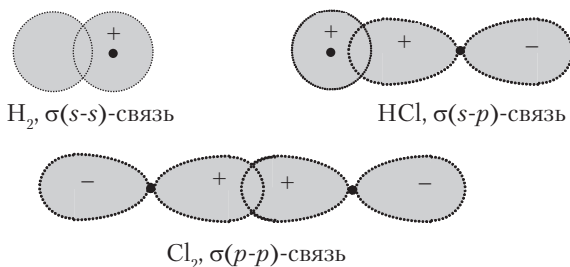
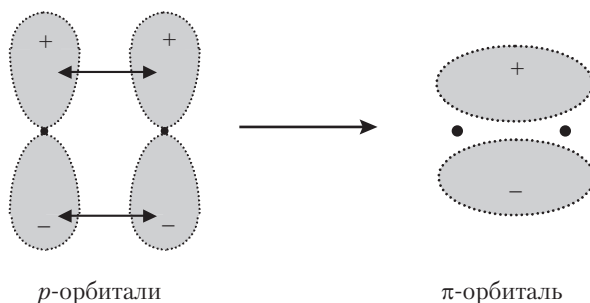
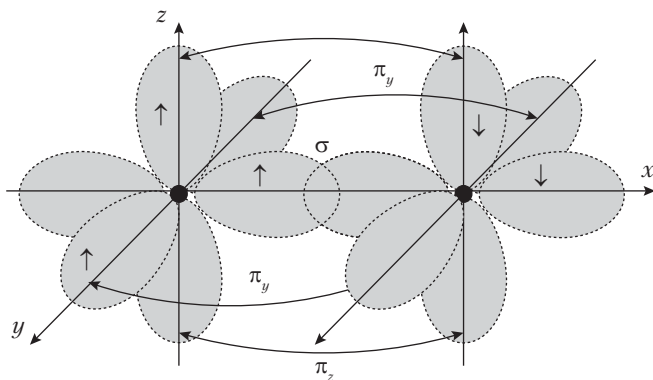


Рис. 5.15. Разновидности σ -связей

Для еще одной пары электронов места между атомами не остается. Как тогда образуются двойные и даже тройные связи? Возможно перекрывание электронных облаков, ориентированных перпендикулярно к оси, проходящей через центры атомов (рис. 5.16). Если ось молекулы совместить с координатой x , то перпендикулярно к ней ориентированы орбитали p_y и p_z . Парное перекрывание орбиталей p_y и p_z двух атомов дает молекулярные орбитали, состоящие из двух частей, расположенных симметрично с двух сторон от оси молекулы. Они называются π -орбиталями.

**Рис. 5.16.** Образование π -молекулярной орбитали

Если у атомов на p_y и/или p_z орбиталях имеются неспаренные электроны, то образуются одна или две π -связи. Этим и объясняется возможность существования двойных ($\sigma + \pi$) и тройных ($\sigma + \pi + \pi$). На рис. 5.17 представлена модель перекрывания орбиталей в молекуле азота N_2 с тройной связью между атомами. Электронные пары на s -орбиталях азота не показаны.

**Рис. 5.17.** Модель перекрывания атомных орбиталей в молекуле N_2

При образовании π -связей прочность молекул возрастает. Сравним молекулы фтора, кислорода и азота:

	F—F	O=O	N≡N
$E_{\text{св}}, \text{кДж/моль}$	159	498	946

Два из трех приведенных веществ содержатся в воздухе. Молекула азота с самой большой энергией связи настолько прочна, что с трудом вступает в небольшое число реакций. Кислород проявляет умеренную химическую активность, но вступает в многочисленные реакции. Наименее прочная молекула фтора настолько активна, что, попадая в атмосферу, фтор очень быстро реагирует с любыми газами и исчезает.

5.3.3. Пространственное строение молекул

Молекулы и кристаллические структуры характеризуются определенным пространственным расположением атомов. Молекула воды имеет угловую форму, молекула углекислого газа линейна, молекула этилена C_2H_4 плоская, молекула метана CH_4 тетраэдрическая и т.д. В этом проявляется направленность химических связей. Каждый атом образует химические связи в определенных направлениях, соответствующих наибольшему перекрытию электронных облаков.

Взаимной направленностью под углами 90° характеризуются p -орбитали, чаще всего участвующие в образовании химических связей. Действительно, в водородных соединениях фосфора (PH_3) и серы (H_2S) углы между связями равны 93° , т.е. близки к прямым углам. Этим подтверждается образование связей электронами на p -орбиталях фосфора и серы (рис. 5.18).

При объяснении пространственного строения большинства других молекул, в том числе всех органических, используется представление о *гибридизации* атомных орбиталей. В соединениях углерода встречается линейное (CO_2), тетраэдрическое (CH_4) и плоскостное (C_2H_4) расположение атомов вокруг атома углерода. В этих молекулах все углы далеки от прямого угла. В линейной молекуле CO_2 угол между связями 180° , в тетраэдрической молекуле CH_4 — $109,5^\circ$, в плоской молекуле C_2H_4 — 120° . Для объяснения направленности связей в молекулах этих и подобных типов развито представление о *гибридизации* атомных орбиталей.



Гибридизация — это преобразование атомных орбиталей, при котором из нескольких орбиталей разной формы образуется такое же число одинаковых орбиталей промежуточного типа.

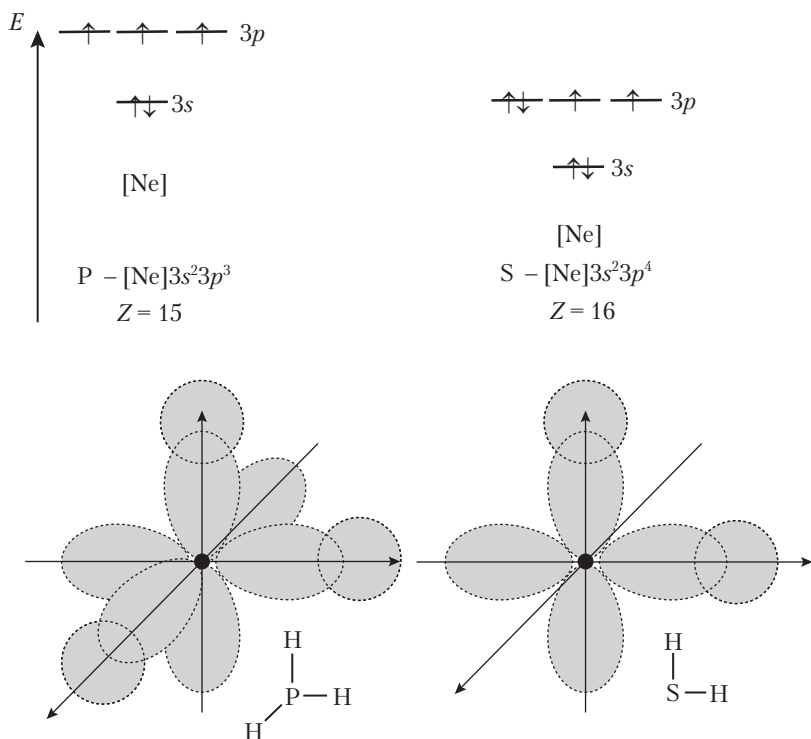


Рис. 5.18. Структура атомов фосфора и серы, перекрывание орбиталей в молекулах PH_3 и H_2S

Наиболее часто встречаются три вида гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 . В sp -гибридизации участвуют по одной s - и p -орбитали атома. Вместо них возникают две одинаковые гибридные орбитали, направленные вдоль одной оси в противоположные стороны, т.е. под углом 180° (рис. 5.19). У атома сохраняются две обычные p -орбитали, которые могут давать π -связи.

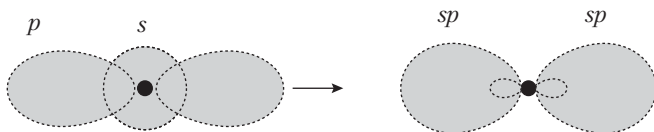


Рис. 5.19. Схема sp -гибридизации



Пример 5.8. Нарисуйте схему перекрывания орбиталей в молекуле ацетилена C_2H_2 .

Решение. Молекула ацетилена линейная, на основании чего делаем заключение, что углерод находится в состоянии sp -гибридизации. Получается модель перекрывания орбиталей, показанная на рис. 5.20. Вдоль прямой линии направлены облака σ -связей C–H и C–C. Негибридные p -орбитали образуют две π -связи между атомами углерода.

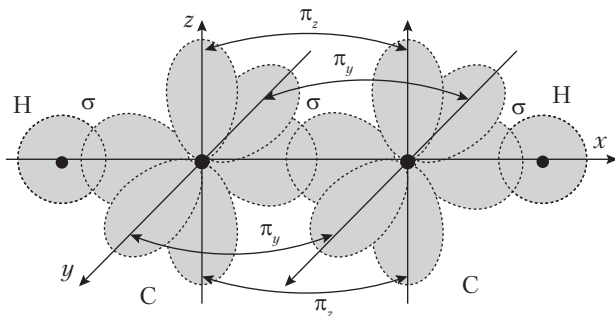


Рис. 5.20. Перекрывание орбиталей в молекуле ацетилена

Гибридизация s -орбитали и двух p -орбиталей дает три гибридные орбитали sp^2 , лежащие в одной плоскости и направленные под углами 120° (рис. 5.21). Оставшаяся негибридизированная p_z -орбиталь направлена перпендикулярно к плоскости гибридных орбиталей. Этот вид гибридизации реализуется в молекуле этилена, все атомы которой расположены в одной плоскости.

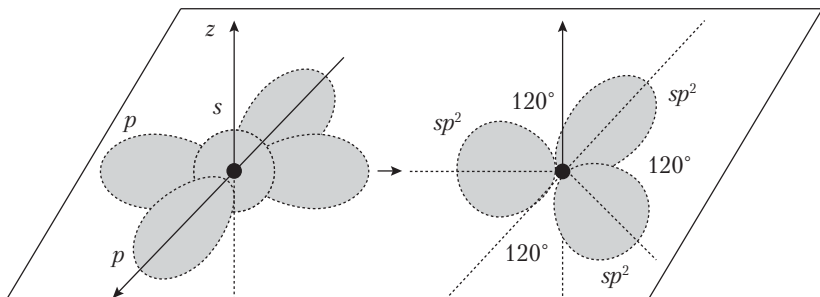


Рис. 5.21. Схема sp^2 -гибридизации

Гибридизация всех s - и p -орбиталей одного уровня (sp^3 -гибридизация) дает 4 одинаковые орбитали, направленные в пространстве под равными углами $109,5^\circ$ (рис. 5.22). При такой гибридизации получают «тетраэдрические» молекулы: метан, хлороуглерод и много других. Гибридизация sp^3 часто встречается в каркасных кристаллических структурах, подобных структуре алмаза.

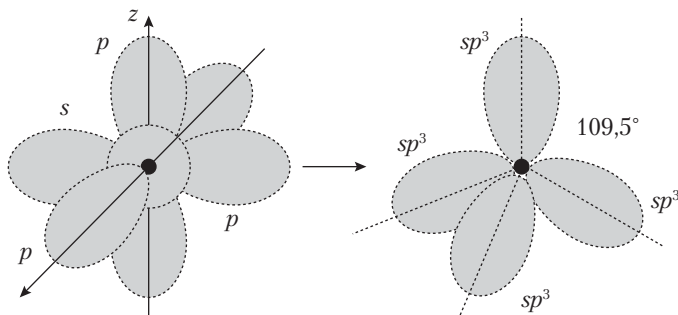


Рис. 5.22. Схема sp^3 -гибридизации

Перечисленные три вида гибридизации не исчерпывают всего разнообразия гибридных орбиталей. У металлов d -блока имеются валентные d -орбитали. Они участвуют в гибридизации с s - и p -орбиталями. Например, d^2sp^3 -гибридизация дает 6 одинаковых орбиталей, направленных от центра атома к вершинам октаэдра. Этот тип гибридизации имеется в очень многочисленных октаэдрических комплексных соединениях.

5.3.4. Полярные химические связи. Ионные связи. Металлические связи

Молекулы могут быть полярными и неполярными. В полярных молекулах имеются положительный и отрицательный электрические полюса. Это означает, что электронные облака в молекуле расположены так, что в одной части молекулы имеется избыток электронной плотности и отрицательный заряд, а в другой — недостаток и положительный заряд. Частица, в которой имеются положительный и отрицательный полюса, называется диполем.

Возникновение полярности объясняется различной способностью атомов к присоединению и отдаче электронов. В молекулах простых веществ все атомы одинаковы, и электронные пары химических связей принадлежат им в равной мере. Эти молекулы неполярны. В молекулах, состоящих из разных атомов, электронные пары смещаются к атомам, имеющим большую (по абсолютной величине) энергию ионизации и энергию сродства к электрону. Это и приводит к возникновению полюсов.

Если электронная пара, создающая связь между двумя атомами, смещена к одному из них, то такая связь называется полярной ковалентной связью. Практически во всех молекулах сложных веществ связи в большей или меньшей степени полярны.

Способность атомов к притяжению электронных пар химических связей характеризуют электроотрицательностью χ , которая выражается формулой

$$\chi = \frac{1}{2}(E_{\text{и}} + E_{\text{ср}}). \quad (5.5)$$

Практически удобно использовать относительную электроотрицательность элементов, получаемую делением χ данного элемента $\mathcal{A}$ на электроотрицательность лития:

$$\chi_r = \frac{\chi(\mathcal{A})}{\chi(\text{Li})}. \quad (5.6)$$



Электроотрицательность — это характеристика атома, показывающая его способность приобретать отрицательный заряд в сложном веществе.

В соответствии с изменением величин $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{ср}}$ в периодах и группах таблицы Менделеева, наибольшая электроотрицательность — у фтора, а наименьшая — у франция. Электроотрицательность χ_r химических элементов первых трех периодов приведена в табл. 5.7.

Электроотрицательность большинства неметаллов больше 2, а большинства металлов — меньше 2.



Из двух атомов, связанных между собой, атом с большей электроотрицательностью заряжается отрицательно, а с меньшей электроотрицательностью — положительно.

Таблица 5.7

Электроотрицательность элементов I–III периодов таблицы Менделеева

χ_r	H 2,2						
χ_r	Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
χ_r	Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,3	S 2,6	Cl 3,0

Величина зарядов на полюсах полярных молекул зависит от разности электроотрицательностей, как представлено в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Заряды на атомах в молекуле в зависимости от разности электроотрицательностей

$\Delta\chi_r$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
$\pm\delta$	0,01	0,04	0,09	0,15	0,22	0,30	0,39	0,47
$\Delta\chi_r$	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,3
$\pm\delta$	0,55	0,63	0,70	0,76	0,82	0,86	0,89	0,93

Важно понять, что при полном смещении электронной пары к одному из атомов химическая связь стала бы ионной, а заряды полюсов составили бы ± 1 (принимая заряды e^- и p^+ за единицу). Поэтому заряд диполя можно считать численно равным доле ионности полярной связи. Например, в таблице находим, что при $\Delta\chi_r = 1$ заряд диполя равен 0,22. Иначе можно сказать, что соответствующая полярная ковалентная связь имеет 22% ионности.



Пример 5.9. Опытным путем определено, что в молекулах хлороводорода атомы хлора имеют заряды $-0,17$, а атомы водорода $+0,17$. Совпадают ли эти значения с данными таблицы?

Решение. Используя табличные данные, находим разность электроотрицательностей хлора и водорода: $\Delta\chi_r = 3,0 - 2,2 = 0,8$.

По табл. 5.8 эта разность соответствует зарядам $\pm 0,15$. Совпадение удовлетворительное. Следует учитывать, что электроотрицательность не является строго определенной и постоянной величиной. На основе электроотрицательности можно лишь ориентировочно находить заряды на атомах в полярных молекулах.

В молекулах, состоящих из трех и более атомов, дипольные моменты отдельных связей складываются как вектора. Поэтому полярность молекул зависит не только от полярности связей, но и от пространственного расположения атомов. Молекула с полярными связями может оказаться в целом неполярной. Молекулы с высокой симметрией, такие как CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , BCl_3 , неполярны. Но молекула воды вследствие углового расположения атомов — полярна.



Задание 5.19. Рассмотрите структурную формулу молекулы оксида углерода(IV) и объясните, почему она неполярна.

Ионная связь. При разности электроотрицательностей $\Delta\chi_r \geq 2$ атомы образуют не молекулы, а кристаллические структуры ионного типа. Однако химические связи в соответствующих веществах еще далеки от чисто ионных. По данным табл. 5.8, при $\Delta\chi_r = 2$ заряд на одновалентном атоме составляет лишь 0,63; иначе говоря, ионность связи не достигает и 70%. Большие доли ионности связей характерны для солей, оксидов и гидроксидов, так как в них атомы металлов связаны с наиболее электроотрицательными атомами галогенов (бинарные соли) или кислорода (оксиды, гидроксиды, соли кислородных кислот).

Получается так, что истинно ионные связи вообще не существуют, но если вещество образует ионную кристаллическую структуру, то связь в нем считают ионной.

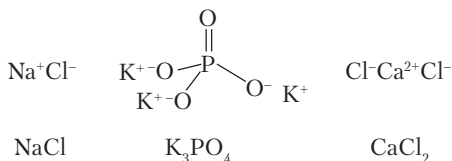


Ионная связь — притяжение положительно и отрицательно заряженных ионов.

Валентность атома в ионном соединении равна числу отданных или принятых электронов.

Следует напомнить, что в ионных кристаллических структурах координационные числа атомов не совпадают с их валентностью, значительно превышая последнюю. В хлориде кальция CaCl_2 атомы кальция отдали по 2 электрона, образовав ионы Ca^{2+} , а атомы хлора приняли по 1 электрону, превратившись в ионы Cl^- . Кальций двухвалентен, а хлор одновалентен. Однако в структуре хлорида кальция каждый ион Ca^{2+} окружен шестью ионами Cl^- , а ионы Cl^- окружены тремя ионами Ca^{2+} . Для тако-

го вещества обычная структурная формула с черточками между атомами не имеет смысла. Ионную связь правильнее обозначать зарядами на атомах, и это будет признаком того факта, что написанная формула изображает не молекулу, а формульную единицу вещества:



Металлическая связь. Атомы металлов характеризуются небольшим числом электронов на внешнем уровне и наличием свободных орбиталей. При образовании кристаллической структуры металла происходит объединение всех внешних электронов на энергетически очень близко расположенных орбиталях в так называемую зону проводимости. В этой же зоне остается множество незаполненных ячеек. Электроны свободно перемещаются по всем ячейкам, что и проявляется в хорошей электрической проводимости. Кристаллическая структура металла образована плотно упакованными шарообразными атомами.



Металлическая связь — это химическая связь, обусловленная взаимодействием «электронного газа» металла с остовом положительно заряженных ионов кристаллической структуры.

Энергия металлической связи в 3–4 раза меньше, чем энергия ковалентной связи. Прочность ее возрастает с увеличением числа валентных электронов и зарядов ядер. Вещества с металлическими связями проявляют характерные физические свойства: высокую электро- и теплопроводность, металлический блеск, пластичность.

Вопросы и упражнения

1. Что означает черточка между атомами в структурной формуле?
2. Почему атомы аргона не образуют между собой химических связей?
3. Может ли оказаться сколько-нибудь устойчивым газообразный ион He_2^+ ?
4. Нарисуйте схему перекрывания орбиталей в молекуле оксида углерода(IV).

5. Ион Zn^{2+} образует с аммиаком комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с тетраэдрическим расположением атомов азота вокруг цинка. Какие орбитали и электроны создают связи цинка с азотом аммиака?
6. В молекуле метана электроны смещены от водорода к углероду, однако эта молекула не полярна. Объясните это.
7. Какова приблизительная величина заряда на атомах в молекулах фтороводорода?
8. Какая молекула более полярна — аммиак или фосфин?

Глава 6

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

6.1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции сопровождаются разнообразными энергетическими явлениями, о чем уже коротко говорилось в разделе 2.2. Во многих случаях реакции проводят специально для получения энергии: сжигание угля, газа, нефтяных продуктов, дров. Выделяющаяся при горении энергия используется как в виде теплоты (нагревание воды, отопление домов), так и в виде работы — движение транспорта, вращение электрогенераторов. Электрические батарейки, работающие в часах, телефонах, фонариках, плеерах, калькуляторах, фотоаппаратах, дают энергию за счет протекающих в них химических реакций. Жизнедеятельность всех растений и животных также осуществляется с использованием энергии, выделяющейся при окислении органических веществ.

В качестве процессов, идущих с поглощением энергии в форме теплоты, можно вспомнить растворение кристаллических веществ (с. 136). Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяется со значительным понижением температуры (рис. 6.1). Стакан с только что полученным раствором снаружи запотеваает. Постепенно из окружающей среды передается (поглощается) теплота, и температура повышается до исходной.

Пример растворения вещества взят потому, что при обычных условиях самопроизвольно протекают почти исключительно реакции, сопровождающиеся выделением энергии. Французский ученый П. Бертло в 1867 г. сформулировал принцип, согласно

которому выделение теплоты является непременным условием протекания реакций. На самом деле направление всех процессов, в конечном счете, определяется возрастанием *энтропии* (см. далее). При обычных условиях возрастание энтропии почти всегда происходит как результат выделения теплоты и выравнивания температуры.

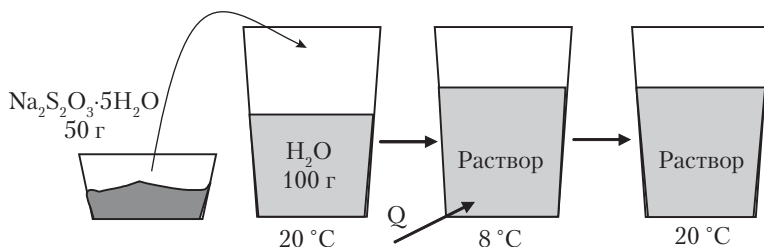


Рис. 6.1. Поглощение теплоты при растворении

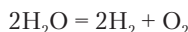


Реакция называется самопроизвольной, если для ее протекания не требуется воздействия на систему, связанного с передачей ей энергии в форме работы.

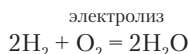
Выше были рассмотрены примеры, когда при смешивании веществ идут химические реакции. Все эти реакции самопроизвольны. Если даже реакция возникает не сразу и для ее начала требуется поджигание, нагрев или облучение, то все же такая реакция самопроизвольна, так как начавшись, она уже идет без затраты работы. Но есть и не самопроизвольные реакции, протекание которых осуществляется, как правило, в специальных устройствах. К таким реакциям относится электролиз воды — разложение ее на водород и кислород. Важнейшая не самопроизвольная химическая реакция, осуществляющаяся в природе, — фотосинтез глюкозы растениями. Этот процесс тоже идет в сложном устройстве — хлоропластах.

Каждое уравнение химической реакции на самом деле представляет собой не одну, а сразу две реакции: прямую и обратную. Реакция, идущая в соответствии с написанным уравнением слева направо, называется *прямой*, а справа налево — *обратной*. Уравнение, как правило, пишут так, чтобы обсуждаемая в контексте реакция оказалась прямой. Обычно это самопроизвольная ре-

акция, но не обязательно. Если мы говорим о горении водорода в кислороде, то пишем реакцию



Если говорим о разложении воды электролизом, то меняем местами продукты и исходные вещества:



Электролиз — реакция не самопроизвольная. В процессе электролиза непрерывно затрачивается электрическая работа.

Прямая и обратная реакции противоположны по своей энергетике. Если прямая реакция сопровождается выделением теплоты, то обратная — затратой эквивалентного количества работы. Это положение вытекает, во-первых, из закона сохранения энергии (первого начала термодинамики) и, во-вторых, из закона, определяющего направленность всех процессов в природе — второго начала термодинамики. Об этом можно подробнее узнать из более обширных руководств по химии¹.

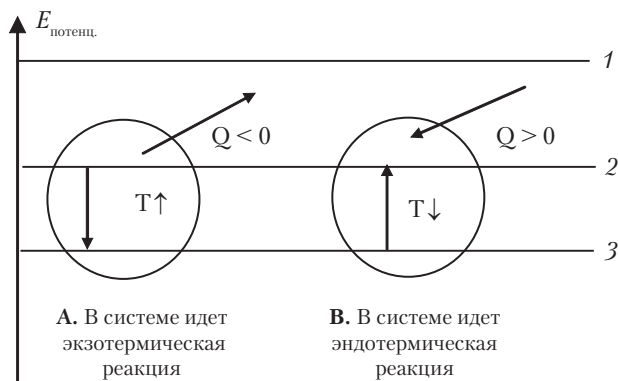


Рис. 6.2. Выделение и поглощение теплоты при химических реакциях:

1 — энергия свободных атомов; 2 — энергия соединений с менее прочными связями;
3 — энергия соединений с более прочными связями

¹ Глинка Н.Л. Общая химия / Под ред. А.В. Бабкова и В.А. Попкова. — 19-е изд. — М.: ИД Юрайт, 2014.

Энергия, выделяющаяся при химических реакциях, в скрытой форме содержится в веществе, определяется энергетическими состояниями атомов и молекул. Наибольшая потенциальная энергия у свободных атомов. При образовании связей между ними потенциальная энергия понижается на величину энергии связи, переходя отчасти в излучение, отчасти в кинетическую энергию частиц. В системах с большим числом частиц это выражается в повышении температуры. В окружающую среду начинает переходить (выделяться) теплота. В обычных условиях температуры и давления на земном шаре свободных атомов нет (кроме атомов благородных газов). Они образовали молекулы и кристаллические структуры. Все изменения в потенциальной энергии систем при химических реакциях обусловлены превращениями веществ с менее прочными связями в вещества с более прочными связями, и наоборот. Системы, в которых идут эти процессы, представлены на рис. 6.2.

В системе А уменьшается потенциальная энергия и одновременно возрастает кинетическая энергия частиц. Поэтому повышается температура ($T \uparrow$), а теплота переходит в окружающую среду.



*Реакция, идущая с выделением теплоты, называется **экзотермической**. Выделяющаяся теплота считается отрицательной.*

В системе В возрастает потенциальная энергия частиц и уменьшается кинетическая энергия. Температура понижается ($T \downarrow$), а теплота переходит из окружающей среды в систему.



*Реакция, идущая с поглощением теплоты, называется **эндотермической**. Поглощаемая теплота считается положительной. Теплота, выделяемая или поглощаемая при химической реакции, называется **теплотой реакции**.*

Всякая система имеет некоторый запас *внутренней* энергии, определяемый имеющимися в ней веществами, их количеством и внешними условиями — температурой и давлением. При выделении или поглощении теплоты внутренняя энергия изменяется. Теплота реакции равна изменению внутренней энергии, если система не совершает работу, т.е. процесс идет без преодоления внешнего сопротивления. Не должна также совершаться работа

расширения (сжатия), т.е. процесс должен идти при постоянном объеме. В действительности более обычны процессы, идущие при постоянном давлении. Например, это жизнедеятельность всех организмов в условиях атмосферного давления. В таких условиях может изменяться объем системы, и тогда совершается работа расширения (затрачивается работа сжатия). В этом случае теплота процесса равна изменению не внутренней энергии, а *энтальпии* H , которая представляет собой сумму внутренней энергии и произведения давления на объем системы:

$$H = U + pV, \quad (6.1)$$

$$Q = \Delta H. \quad (6.2)$$

Теплота, равная изменению энтальпии, является максимальной теплотой процесса, так как было принято условие, что система не совершает работы, кроме неизбежной работы расширения-сжатия. Фактически, наиболее часто именно работа, а не теплота представляет собой самый ценный результат реакции. Если за счет реакции, идущей в батарейке, движутся стрелки кварцевых часов, то из батарейки выделяется меньше теплоты, чем при той же реакции в обычной смеси реагентов. Но часы в целом (вместе с батарейкой) выделяют теплоты больше, чем батарейка, потому что работа затрачивается на преодоление трения и вся кинетическая энергия стрелок переходит в теплоту.

Теплота, выделившаяся или поглотившаяся при проведении реакции, зависит от количества реагентов. Поэтому постоянной величиной, характеризующей энергетическую производительность реакции, служит стандартная теплота реакции (стандартное изменение энтальпии), $\Delta_r H^\circ$.



Стандартная теплота реакции — это теплота одного оборота реакции при определенных условиях.

Обычно $\Delta_r H^\circ$ относится к $T = 298,15 \text{ K}$ (25°C) и $p = 101,3 \text{ кПа}$. Эти условия называются *стандартными*. Однако стандартная теплота может относиться и к другим условиям, что должно быть указано.

Теплоту реакции записывают в виде термохимического уравнения, в котором указывают в скобках агрегатные состояния веществ или их кристаллические разновидности: г — газообразное,

ж — жидкое, т (кр) — твердое (кристаллическое), гр — графит, алм — алмаз и др. Термохимическое уравнение

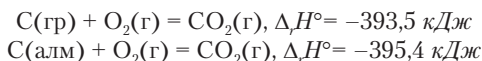


показывает, что при превращении 1 *моль* (28 г) азота и 3 *моль* (6 г) водорода в 2 *моль* (34 г) аммиака выделяется 92 кДж теплоты при соблюдении ранее указанных условий.



Задание 6.1. К какому типу относится данная реакция — экзотермическая или эндотермическая?

Задание 6.2. Рассмотрите термохимические реакции:



При сгорании какого вещества — графита или алмаза — выделяется больше теплоты? Какие массы графита и алмаза при этом подразумеваются?

Реальная теплота реакции $\Delta_r H$ пропорциональна количеству вступившего в реакцию или образовавшегося вещества:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \nu \text{ моль}; \\ \Delta_r H &= n \text{ моль}.\end{aligned}$$

Из пропорции получаем

$$\Delta_r H = \Delta_r H^\circ \frac{n}{\nu}, \quad (6.3)$$

где n — количество вещества, участвовавшее в реакции, ν — количество вещества в одном обороте реакции (численно равно стехиометрическому коэффициенту).



Пример 6.1. Сколько теплоты выделится при образовании 85 кг аммиака?

Решение. Стандартная теплота реакции образования аммиака дана выше. Для расчета $\Delta_r H$ по формуле (6.3) найдем количество вещества:

$$n(\text{NH}_3) = 85 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1} / 17 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 5000 \text{ моль}.$$

Находим теплоту реакции:

$$\Delta_r H = -92 \text{ кДж} \cdot 5000 \text{ моль} / 2 \text{ моль} = -230\,000 \text{ кДж} = -230 \text{ МДж}.$$

Ответ: выделится 230 МДж теплоты.

Исследование теплоты химических реакций относится к разделу химии, называемому *термохимия*. Теплоту определяют из изменений температуры при проведении реакций в специальных приборах *калориметрах*. Часто используют стальной стакан с завинчивающейся крышкой, так называемую *калориметрическую бомбу*. В стакан помещают точную навеску изучаемого вещества и кислород под давлением, после чего погружают в большой объем воды. Вещество поджигают пропусканием электрической искры. Энергия в виде теплоты передается окружающей воде, теплоемкость которой хорошо известна. По изменению температуры (оно должно быть мало, так как реакция проводится в изотермических условиях) рассчитывают количество выделившейся теплоты и стандартную теплоту сгорания ($\Delta_c H^\circ$). Так определены теплоты сгорания множества веществ.

Значения $\Delta_c H^\circ$, полученные из калориметрических измерений, служат для расчетов стандартных теплот других реакций, которые по тем или иным причинам не поддаются экспериментальному определению. Расчеты основаны на законе Гесса:

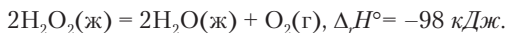


Теплота химической реакции равна сумме теплот любого ряда последовательных реакций с теми же исходными веществами и конечными продуктами.

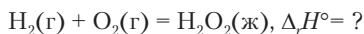
Сущность закона Гесса состоит в том, что изменение энтальпии реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и невозможно изменить $\Delta_r H$, проводя реакцию разными путями.



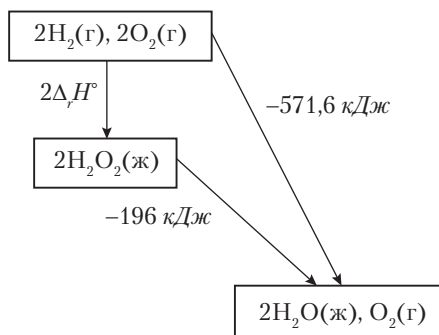
Пример 6.2. Водород и кислород при горении полностью превращаются в воду. При реакции 4 г водорода и 32 г кислорода выделяется 571,6 кДж теплоты, если вода образуется в жидком состоянии. Эти же элементы дают и другое соединение — перекись водорода H_2O_2 , которое из простых веществ получается с незначительным выходом, вследствие чего измерить теплоту реакции не удастся. Но определена теплота разложения H_2O_2 :



Примените закон Гесса для вычисления теплоты реакции образования H_2O_2 :



Решение. Возьмем 2 моль водорода (4 г) и 2 моль кислорода (64 г) и составим схему превращения веществ в воду непосредственно (при этом вступит в реакцию половина взятого количества O_2) и через промежуточное образование перекиси водорода:



По закону Гесса

$$2\Delta_r H^\circ + (-196 \text{ кДж}) = -571,6 \text{ кДж}; \Delta_r H^\circ = -187,8 \text{ кДж}.$$

Таким образом, рассчитана теплота реакции, которую невозможно определить опытным путем.

Для расчетов по закону Гесса применяются также стандартные теплоты сгорания и образования веществ. В термохимии реакциями образования называют лишь такие реакции, в которых реагентами служат простые вещества, а продукт — одно сложное вещество. Фактически, такая реакция может и не идти (см. пример образования H_2O_2). При сгорании реагентами являются учаемое вещество и кислород, а продуктами — оксиды элементов в высших валентностях (кроме азота и некоторых других, превращающихся в простые вещества). Реакции сгорания простых веществ одновременно представляют собой реакции образования оксидов. Пример такой реакции — образование воды при сгорании водорода.



Стандартная теплота сгорания $\Delta_c H^\circ$ (кДж/моль) численно равна изменению энтальпии при сгорании 1 моль вещества в кислороде.

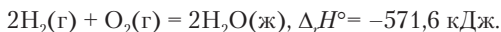
Стандартная теплота образования $\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль) численно равна изменению энтальпии при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ.

Теплоты образования простых веществ в устойчивом состоянии при 101,3 кПа и 25 °С принимаются равными нулю.



Пример 6.3. Рассчитайте стандартную теплоту образования воды в жидком состоянии по данным примера 6.2.

Решение. В примере 6.2 приведена теплота реакции



Это реакция образования воды. Для расчета стандартной теплоты образования воды следует провести расчет на 1 моль воды:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_r H^\circ / \nu = -571,6 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$



Задание 6.3. По данным примера 6.3 определите численное значение теплоты сгорания водорода.

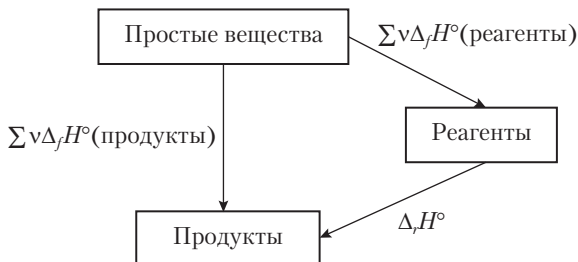
Стандартные теплоты образования и сгорания веществ имеются в справочных таблицах. Данные для некоторых веществ приведены в табл. 6.1. Стандартные теплоты реакций рассчитываются по уравнениям (6.4) и (6.5), которые являются следствиями из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu \cdot \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu \cdot \Delta_f H^\circ; \quad (6.4)$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{реагенты}} \nu \cdot \Delta_c H^\circ - \sum_{\text{продукты}} \nu \cdot \Delta_c H^\circ. \quad (6.5)$$



Задание 6.4. Докажите справедливость уравнения (6.4) на основе рассмотрения схемы



Задание 6.5. Составьте аналогичную схему для доказательства уравнения (6.5).

Таблица 6.1

Стандартные теплоты образования и сгорания некоторых веществ

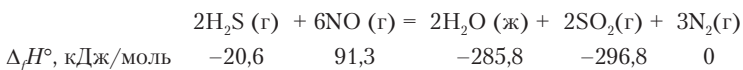
Формула	Состояние	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_c H^\circ$, кДж/моль
AlCl_3	кр	-704,2	—
Al_2O_3	кр (α)	-1675,7	—
CH_4	г	-74,6	-890,8
C_2H_2	г	227,4	-1301,1
CCl_4	ж	-128,2	—
CO	г	-110,5	-283,0
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза)	кр	-1273,3	-2810
HCl	г	-92,3	—
CaCl_2	кр	-795,4	—
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	кр	-2608	—
CuO	кр	-157,3	—
Cu_2O	кр	-168,6	—
MgO	кр	-601,6	—
NH_4Cl	кр	-314,4	—
NO	г	91,3	—
NO_2	г	33,2	—
NaCl	кр	-411,2	—
O_3	г	142,7	—
H_2S	г	-20,6	-660,6
SO_2	г	-296,8	—
SO_3	г	-395,7	—
SiO_2	кварц	-910,7	—



Пример 6.4. Рассчитайте стандартную теплоту реакции



Решение. Из табл. 6.1 и примера 6.3 выпишем стандартные теплоты образования веществ и запишем их под формулами в уравнении реакции:



Вычислим $\Delta_r H^\circ$ по уравнению (6.4):

$$\Delta_r H^\circ = [2(-285,8) + 2(-296,8)] - [2(-20,6) + 6 \cdot 91,3] = -1671,8 \text{ кДж.}$$

Вопросы и задачи

При решении задач используйте данные по стандартным теплотам, имеющимся в таблице и примерах.

1. Почему энергетическая производительность реакций измеряется их теплотой, а не какой-либо другой формой энергии?
2. Какие реакции называются самопроизвольными? Что может служить вероятным признаком самопроизвольности реакции?
3. Рассчитайте стандартную теплоту превращения графита в алмаз.
4. Рассчитайте стандартную теплоту образования аммиака.
5. Рассчитайте стандартную теплоту реакции натрия с хлоридом алюминия.
6. Сколько теплоты выделится при реакции 6,4 кг оксида серы(IV) с озоном: $\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) = \text{SO}_3(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$?
7. Сколько теплоты выделится при реакции 90 г алюминия с кислородом?
8. Какая из двух реакций, вероятно, является самопроизвольной:

$$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г}); 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$$
?
9. Рассчитайте двумя способами стандартную теплоту реакции

$$\text{CH}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}).$$
10. При реакции 7,8 г хрома с хлором выделилось 87,4 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту образования хлорида хрома(III).
11. Имеется ли численное равенство между стандартной теплотой образования карбоната кальция и стандартной теплотой реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$?
12. Какой объем водорода (25°C, 101,3 кПа) вступил в реакцию с кислородом, если при этом выделился 121 кДж теплоты и образовалась жидкая вода?
13. При сжигании смеси водорода и хлора, находящейся в сосуде объемом 12 л при нормальных условиях, выделилось 23 кДж теплоты. Рассчитайте парциальные давления водорода и хлора в исходной смеси, если известно, что хлор находился в избытке.
14. Рассчитайте стандартную теплоту превращения безводного хлорида кальция в гексагидрат.
15. Объясните, почему CaCl_2 растворяется экзотермически, а $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — эндотермически.
16. Сопоставьте стандартные теплоты сгорания водорода и метана. Почему водород считается более калорийным топливом, чем метан?
17. Сжигают по 1 кг водорода, метана и ацетилена. В каком случае выделится наибольшее количество теплоты?

6.2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ВРЕМЯ

Химические реакции протекают с разными скоростями, в чем убеждают даже несложные наблюдения. Когда в крепкий чай бросают ломтик лимона, то чай тотчас светлеет. Под действием кислоты происходят изменения в красящем веществе чая. Строительный бетон затвердевает за несколько суток. Опавшие осенью с деревьев листья превращаются в почвенный перегной не менее чем за 1 год. В смеси водорода и кислорода при обычной температуре за пять лет не обнаруживается появление воды, но при 518 °С реакция протекает за несколько часов. Диапазон изменения темпа химических реакций очень велик.



Под быстротой (медленностью) химических реакций подразумевается темп происходящих изменений во времени.

Если какая-то величина X (в химии это может быть количество вещества, концентрация и др.) в двух системах изменяется в соответствии с графиками a и b (рис. 6.3), то мы говорим, что процесс a протекает медленнее, чем процесс b .

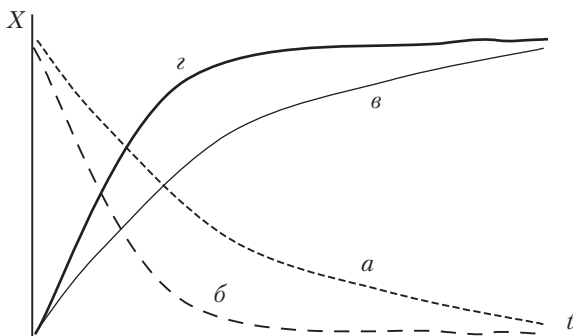


Рис. 6.3. Темп изменения величины X



Задание 6.6. На рис. 6.3 имеются графики a и b . Какой из них соответствует более быстрому процессу?

Темп химических превращений имеет важное практическое значение и рассматривается в особом разделе химии — *химической кинетике*.

В приведенных выше примерах темп реакций охарактеризован временем, необходимым для их завершения. Но это — недостаточно определенное время. По мере приближения химической реакции к окончанию протекание ее замедляется, и время полного окончания установить невозможно. Поэтому темп реакций целесообразно сравнивать по времени превращения на 50%, которое называют *периодом полупревращения*, $t_{1/2}$. В некоторых видах процессов (радиоактивный распад, многие реакции разложения) период полупревращения является постоянной величиной для данной реакции.

О химической реакции требуется знать не только за какое время она заканчивается, но и каков ее темп в любой момент. Для этого служит понятие *скорости реакции*. Скорость — это отношение изменения переменной величины, характеризующей процесс, к соответствующему промежутку времени. Для химических реакций наиболее удобными переменными оказываются концентрации реагирующих и образующихся веществ.



Скорость реакции — это изменение концентрации в единицу времени.

Различают среднюю скорость $\bar{v}$ за промежуток времени Δt и мгновенную скорость v в любой момент времени t :

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}); \quad (6.6)$$

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \text{ или } v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ при } \Delta t \rightarrow 0. \quad (6.7)$$

Изменение концентрации отрицательно для реагирующего вещества и положительно для продукта. В первом случае перед дробью берется знак «−», так как скорость должна быть положительной величиной.



Пример 6.5. Выразите скорость реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ через изменения концентраций каждого из веществ в уравнении реакции. Одинаковы ли эти скорости?

Решение

$$v_1 = -\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t}; v_2 = -\frac{\Delta c(\text{I}_2)}{\Delta t}; v_3 = \frac{\Delta c(\text{HI})}{\Delta t}.$$

В ходе реакции концентрации водорода и йода уменьшаются на одну и ту же величину, а концентрация йодоводорода одновременно возрастает на удвоенную величину. Поэтому

$$v_1 = v_2 = \frac{1}{2}v_3.$$

Пример 6.6. В сосуд объемом 2,5 л поместили смесь газообразных водорода и йода. В результате реакции количество вещества водорода уменьшилось на 0,0016 моль за 40 с. Рассчитайте скорость реакции по изменениям концентраций каждого из веществ.

Решение. В сосуде идет реакция, как в примере 6.5. Рассчитаем скорость реакции по изменению концентрации водорода:

$$\bar{v}_1 = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = -\frac{0,0016 \text{ моль}}{2,5 \text{ л} \cdot 40 \text{ с}} = 0,000016 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Согласно примеру 6.5

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 \text{ и } \bar{v}_3 = 2 \bar{v}_1 = 0,000032 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Каждая химическая реакция идет с присущей ей скоростью, зависящей от условий проведения. Реакции могут протекать как в объеме газовой смеси или раствора, так и на поверхности твердого вещества (рис. 6.4).

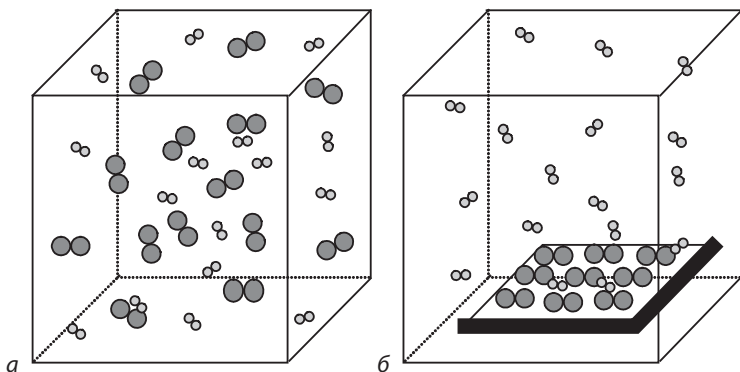


Рис. 6.4. Гомофазная (а) и гетерофазная (б) реакции

Реакции, протекающие в объеме, называют *гомофазными*. Их скорость зависит от температуры, концентраций веществ, наличия катализаторов. Реакции, протекающие на поверхности соприкосновения веществ, называются *гетерофазными*. Их ско-

рость зависит от этих же и некоторых дополнительных факторов: величины поверхности и перемешивания.



Опыт 6.1. Факторы перемешивания и величины поверхности в гетерофазных процессах можно изучить на примере растворения поваренной соли крупного и мелкого помола. Поместив в два стакана с водой по одной чайной ложке крупной и мелкой соли, можно заметить, что на дне образуется тяжелый концентрированный раствор и растворение замедляется. При одновременном перемешивании растворов оказывается, что мелкие кристаллы растворяются за меньшее время, чем крупные.

Важнейшее значение имеет температурный фактор, так как при повышении температуры более или менее резко возрастает скорость почти всех типов химических реакций. Поддержание температуры, обеспечивающей требуемую скорость реакции, широко используют на практике. Холодильники в домашних условиях применяются для замедления процессов, приводящих к ухудшению качества пищевых продуктов. Приготовление пищи требует повышенной температуры. В водной среде повышение температуры ограничено температурой кипения воды. Известны кастрюли-скороварки, в которых приготовление пищи ускоряется дополнительным повышением температуры за счет создаваемого в скороварке давления. В химических лабораториях применяются разнообразные устройства для нагревания пробирок, стаканов, колб, автоклавов с реагирующими веществами. Одной из главных целей применения этих устройств является увеличение скоростей химических реакций.

Для достижения желаемой скорости реакции в одних случаях достаточно повышения температуры на десятки градусов, а в других приходится прибегать к повышению температуры даже на тысячи градусов. Кислород и азот в воздухе не реагируют между собой, но при $\sim 2000^\circ\text{C}$ идет реакция $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$.



Опыт 6.2. В пробирку с холодной водой помещают стружку магния. Изменений, указывающих на протекание химической реакции, не наблюдается. При последующем нагревании пробирки начинает выделяться газ:



Скорость реакции возросла от нулевой до достаточно большой.

Характер зависимости скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант—Гоффа**:



При повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

Отношение скоростей данной реакции при двух температурах, отличающихся на 10 °С (при прочих равных условиях), называется **температурным коэффициентом скорости** γ :

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T}. \quad (6.8)$$



Пример 6.7. При нагревании водного раствора перекиси водорода от 15 до 25 °С скорость реакции разложения $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ увеличилась в 2,9 раза. Во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании от 15 до 35 °С?

Решение. Введем обозначения:

$t, ^\circ\text{C}$	15	25	35
v	v_1	v_2	v_3

По условию интервалу температуры $\Delta t^\circ = 25 - 15 = 10^\circ\text{C}$ соответствует увеличение скорости в 2,9 раза. Это и есть температурный коэффициент скорости γ . При нагревании до 35 °С, т.е. еще на 10 °С, скорость снова увеличится в 2,9 раза. Следовательно, $v_3 = 2,9v_2 = 2,9(2,9v_1) = 8,4v_1$.

Ответ: скорость реакции увеличится в 8,4 раза.

Общую формулу зависимости скорости реакции от температуры можно записать так:

$$v_2 \approx v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (6.9)$$

Эта формула носит приближенный характер, потому что при значительной разности температур начинает проявляться непостоянство температурного коэффициента γ , т.е. само правило Вант—Гоффа приближенное. Главный вывод из него состоит в том, что даже при небольшом температурном коэффициенте (вблизи его нижней границы) скорость реакции достаточно быстро возрастает с повышением температуры, так как зависимость v от t экспоненциальная (переменная T в показателе степени).

Чем же объясняется такое сильное влияние температуры на скорость реакций? В смеси газообразных или жидких веществ их частицы сталкиваются очень часто. В воздухе при обычных условиях каждая молекула испытывает ~400 млн столкновений в секунду. Если бы первое же столкновение частиц двух реагентов вело к химическому превращению, то все реакции заканчивались бы за ничтожные доли секунды. В действительности подавляющее большинство реакций идет гораздо медленнее, и это означает, что большая часть столкновений не ведет к превращению частиц. При столкновении частицы должны иметь достаточную кинетическую энергию:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m \cdot v^2}{2}.$$

В процессе столкновения происходит деформация частиц, и кинетическая энергия переходит в потенциальную. Если прирост потенциальной энергии достаточен, то в частицах изменяется электронная структура, некоторые химические связи разрываются и образуются новые. Роль кинетической энергии в изменении состояния сталкивающихся объектов можно наглядно оценить, представив себе случайное падение колбы со стола. При небольшой высоте падения она может уцелеть, а при большой — разбивается.

Минимальный прирост потенциальной энергии относительно среднего значения, необходимый для химического превращения сталкивающихся частиц, называется **энергией активации** ($E_{\text{акт}}$, рис. 6.5).

Столкновение частиц называют *активным*, если оно заканчивается химическим превращением. При низкой температуре частиц с необходимой кинетической энергией мало, и реакция идет медленно. При повышении температуры доля быстрых частиц возрастает, а скорость реакции увеличивается.

Вторым универсальным фактором, определяющим скорость химических реакций, является концентрация веществ. Чем больше концентрация, тем плотнее частицы заполняют объем, тем чаще они сталкиваются и быстрее идет реакция. Частота столкновений пропорциональна произведению концентраций. Для столкновений частиц двух разных веществ это выражается как

$c_1 \cdot c_2$, а для частиц одного вещества — c^2 . Почти все молекулярные превращения идут в результате двойных (бимолекулярных) столкновений, и лишь в редчайших случаях реакции могут идти через тройные (тримолекулярные) столкновения. Если химическая реакция проходит в одну стадию, то она называется *простой*, и к ней применим *закон действующих масс*:



Скорость простой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях ν :

$$v = k \cdot c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \dots \quad (6.10)$$

Этот закон относится к гомофазным реакциям. Формула типа (6.10) называется *кинетическим уравнением* реакции, а коэффициент k — константой скорости. У каждой химической реакции своя константа скорости, зависящая от температуры. Константы быстрых реакций велики, а медленных — малы.

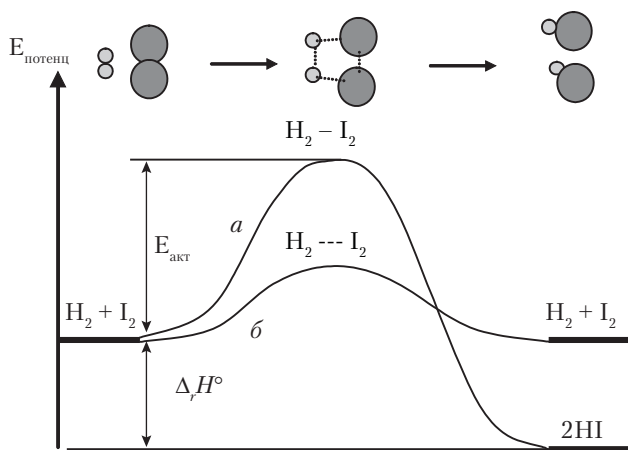


Рис. 6.5. Превращение молекул в результате столкновений:

a — активное столкновение, *б* — неактивное столкновение

Простых реакций сравнительно мало в общем числе химических превращений. Чаще встречаются многостадийные реакции. В уравнении реакции сумма стехиометрических коэффициентов для реагентов часто бывает больше двух, в то время как элементарные превращения практически всегда бимолекулярные. Это

значит, что в действительности такая реакция состоит из цепочки элементарных стадий, т.е. является многостадийной или *сложной*. Даже простые по форме уравнения реакции ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$) могут оказаться многостадийными. Для сложных реакций зависимость скорости от концентрации не подчиняется закону действующих масс. Это проявляется в том, что показатели степени в кинетическом уравнении не совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Только экспериментальные исследования позволяют установить кинетическое уравнение сложной реакции.



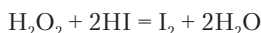
Последовательность простых стадий в сложной реакции называется механизмом реакции.



Задание 6.7. Сформулируйте понятие *сложная химическая реакция*.



Пример 6.8. Скорость реакции перекиси водорода с йодоводородом

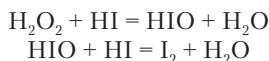


подчиняется кинетическому уравнению

$$v = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{HI}).$$

Можно ли предположить, что реакция протекает по механизму, включающему не менее двух стадий?

Решение. Согласно уравнению, если бы это была простая (одностадийная) реакция, то ее скорость была бы пропорциональна квадрату концентрации йодоводорода, но кинетическое уравнение показывает, что она пропорциональна первой степени концентрации. Следовательно, эта реакция сложная. В двух последовательных стадиях участвует по две частицы:



Скорость реакции определяется медленной первой стадией. В ней участвует одна молекула HI. Поэтому и скорость реакции в целом пропорциональна $c(\text{HI})$.

Пример 6.9. При повышении температуры на 10°C скорость реакции, идущей в растворе, увеличилась в 3,4 раза. Как изменилась константа скорости?

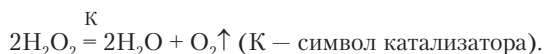
Решение. При изменении температуры объем жидкости изменяется незначительно, поэтому не могли измениться и концентрации веществ. Следовательно, скорость увеличилась только за счет увеличения константы скорости.

Ответ: константа скорости увеличилась в 3,4 раза.

6.3. КАТАЛИЗ

Скорости химических реакций могут резко увеличиваться в присутствии некоторых веществ, которые не являются реагентами, т.е. не входят в уравнение реакции. Это замечательное явление получило название *катализ*. Вещество, при наличии которого в смеси увеличивается скорость реакции, называется *катализатором*. Его количество до и после реакции остается неизменным. Катализаторы не представляют собой какой-то особый класс веществ. В разных реакциях каталитическое действие могут проявить металлы, оксиды, кислоты, соли, комплексные соединения. Химические реакции в живых клетках имели бы нулевые скорости, а клетки не были бы живыми, если бы не действовали биологические катализаторы — *ферменты*. Это белки, состав и структура которых обеспечивают не только ускорение необходимых в процессе жизнедеятельности реакций в миллионы раз, но и прекращение каталитического действия при достаточной наработке тех или иных молекул.

Впервые явление катализа наблюдал Л.Ж. Теннар в 1818 г. Оксид металла, внесенный в раствор перекиси водорода, вызывал ее разложение:



Интересна еще одна из самых первых по времени открытия каталитических реакций. Смесь водорода и кислорода, в которой при обычных условиях реакция не идет, воспламеняется при внесении в нее платиновой черни (мелких частиц платины). Это наблюдал И.В. Деберейнер в 1822 г. В дальнейшем платина стала одним из важнейших промышленных катализаторов. О многих каталитических реакциях будет рассказано в последующих разделах.



Опыт 6.3. В стакан наливают 5–10 мл 3%-й (аптечной) перекиси водорода и вносят в нее кристалл перманганата калия. Происходит быстрое выделение газа, воспламеняющего тлеющую лучинку. Это кислород. В растворе появляется бурая взвесь оксида марганца(IV):



Однако выделение газа объясняется не этой реакцией, так как перманганата калия взято слишком мало. Образовавшийся MnO_2 в качестве катализатора вызывает дальнейшее быстрое разложение H_2O_2 . Если к оставшейся взвеси добавить еще раствор H_2O_2 , то снова выделяется кислород.



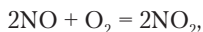
Разложение перекиси водорода происходит и в живых клетках под действием фермента *каталазы*. Появление некоторого количества ядовитой перекиси в клетках объясняется протеканием реакций с участием кислорода. Каталаза не допускает опасного накопления перекиси.



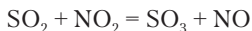
Задание 6.8. При различных ранениях кожного покрова применяют раствор перекиси водорода для остановки кровотечения. При контакте с кровью перекись вспенивается. Объясните это явление.

Каталитическое действие проявляет вещество, взаимодействующее с одним из реагентов, образуя некоторое промежуточное соединение. На одной из последующих стадий реакции катализатор регенерируется — выходит из реакции в первоначальном виде. Очевидно, что при участии катализатора в реакции появляется новая стадия, причем могут измениться и другие стадии. Следовательно, реакция идет по новому механизму, в котором константа скорости образования конечного продукта значительно увеличивается. Происходит это главным образом за счет уменьшения энергии активации.

При температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, необходимая в процессе получения серной кислоты, идет очень медленно. Она ускоряется различными катализаторами, одним из которых может быть оксид азота(II). Сначала катализатор реагирует с кислородом:

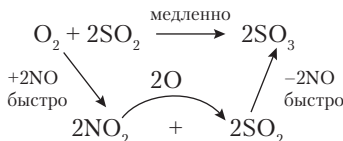


а потом передает атом кислорода оксиду серы(IV):



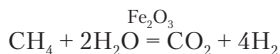
На этой стадии образуется конечный продукт реакции и регенерируется катализатор. Для реакции открылась возможность

течения по новому пути, на котором константы скорости значительно возросли:

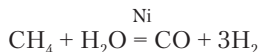


Различают два вида катализа — *гомогенный* и *гетерогенный*. В первом случае катализатор и реагенты образуют гомогенную систему в виде газовой смеси или раствора. Пример окисления оксида серы — это гомогенный катализ. Скорость гомогенной каталитической реакции зависит как от концентраций реагентов, так и от концентрации катализатора. При гетерогенном катализе катализатор представляет собой твердое вещество в чистом виде или нанесенное на *носитель*. Например, платина в качестве катализатора может быть закреплена в виде мелких частиц на асбесте, оксиде алюминия и т.д. Молекулы реагента адсорбируются (поглощаются) из газа или раствора на особых точках поверхности катализатора — активных центрах — и при этом активируются. После реакции молекулы продукта десорбируются. На активных центрах повторяются акты превращения частиц. Кроме прочих факторов, скорость гетерогенной каталитической реакции зависит от площади поверхности каталитического материала. Гетерогенный катализ особенно широко применяется в промышленности.

Катализаторы действуют избирательно, ускоряя вполне определенный вид реакций (или даже отдельную реакцию) и не влияя на другие. Это позволяет использовать катализаторы не только для ускорения реакций, но и для целенаправленного превращения исходных веществ в желаемые продукты. Метан и вода при 450 °С на катализаторе Fe_2O_3 превращаются в углекислый газ и водород:



Те же вещества при 850 °С на поверхности никеля реагируют с образованием оксида углерода(II) и водорода:



Пока не удастся точно прогнозировать, с помощью каких веществ можно ускорить тот или иной процесс. Поэтому все промышленные катализаторы для переработки нефтяных продуктов, природного газа, производства аммиака и многие другие разработаны на основе трудоемких экспериментальных исследований.

Умение управлять скоростями химических процессов имеет неоценимое значение в хозяйственной деятельности человека. При промышленном получении химических продуктов обычно необходимо увеличивать скорости реакций, а при их хранении требуется уменьшать скорость разложения или воздействия кислорода, воды и т.д. Известны вещества, которые могут замедлять химические реакции. Они называются *ингибиторами* или *отрицательными катализаторами*. Ингибиторы принципиально отличаются от настоящих катализаторов тем, что реагируют с образующимися активными частицами (свободными радикалами) и постепенно расходуются, прекращая свое защитное действие. Наиболее важной разновидностью ингибиторов являются антиоксиданты, предохраняющие различные материалы от воздействия кислорода.

Следует сказать и о том, чего нельзя добиться с помощью катализаторов. Они способны ускорять только самопроизвольные реакции. Если реакция самопроизвольно не идет, то найти для нее катализатор невозможно. Реакцию водорода с кислородом можно ускорить платиновым катализатором, не прибегая к нагреванию смеси. Но никакой катализатор не может вызвать разложение воды на водород и кислород.

Катализаторы могут активизировать и нежелательные процессы. В последние десятилетия наблюдается постепенное разрушение озонового слоя атмосферы на высоте 20–25 км. Предполагается, что в распаде озона участвуют некоторые вещества — например, галогенированные углеводороды, выбрасываемые в атмосферу промышленными предприятиями, а также используемые в бытовых целях.

Вопросы и задачи

1. В каких единицах измеряется скорость химических реакций?
2. Приведите примеры быстрых и медленных химических процессов, основанные на собственных наблюдениях.

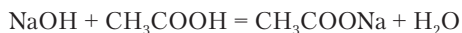
3. Радионуклид ${}^{60}_{27}\text{Co}$ распадается на 50% за 5,25 года. Рассчитайте среднюю скорость распада при начальном количестве 0,001 моль.
4. Концентрация перекиси водорода в растворе уменьшилась на 0,14 моль/л за 6 мес. Рассчитайте среднюю скорость реакции разложения.
5. В каком соотношении находятся скорость разложения перекиси водорода и скорость одновременного образования кислорода?
6. В реакции перекиси водорода с йодоводородом константа скорости $k = 0,008 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 20 °С. Найдите начальную скорость реакции при смешивании 80 мл раствора с концентрацией $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,05 \text{ моль}/\text{л}$ и 20 мл раствора с концентрацией $c(\text{HI}) = 0,75 \text{ моль}/\text{л}$.
7. При повышении температуры от 12 до 42 °С скорость реакции возросла в 27 раз. Найдите температурный коэффициент скорости.
8. При понижении температуры с 48 до 28 °С скорость реакции уменьшилась в 7 раз. Во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании от 15 до 65 °С?

6.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В разделе 3.3 был описан опыт — нейтрализация соляной кислоты гидроксидом натрия. При одинаковом количестве вещества кислоты и щелочи получился нейтральный раствор, и лакмус принял фиолетовую окраску. Представим себе аналогичный опыт с заменой сильной соляной кислоты на слабую уксусную кислоту.



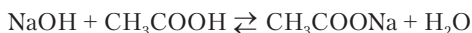
Опыт 6.4. Смешивают растворы, содержащие 6 г CH_3COOH (0,1 моль) и 4 г NaOH (0,1 моль), и добавляют лакмус. Индикатор окрашивается в синий цвет. Раствор оказался щелочным, в то время как можно было ожидать, что он стал нейтральным, так как взяты стехиометрические количества веществ для реакции



Результат опыта означает, что реакция между кислотой и основанием не дошла до конца, в растворе остались непрореагировавшие вещества. Гидроксид натрия определяет характер среды, так как это сильное основание, а кислота CH_3COOH — слабая.

Прекращение химической реакции при неизменных условиях и при наличии непрореагировавших исходных веществ является признаком *обратимости*, т.е. одновременного протекания реакции в прямом и обратном направлении. Это свойство боль-

шинства химических реакций. В уравнениях обратимых реакций вместо обычного знака равенства ставят знак обратимости — противоположно направленные стрелки:



Реакции, протекающие в соответствии с уравнением одновременно в прямом и обратном направлении, называются обратимыми.

Говоря о направлении обратимой реакции, имеют в виду наблюдаемый результат: концентрации каких веществ увеличиваются и каких уменьшаются. Это обусловлено разностью скоростей прямой и обратной реакции.



Задание 6.9. В каком направлении идет обратимая реакция, если $v_{\text{пр}} < v_{\text{обр}}$?

Задание 6.10. Как изменяются скорости прямой и обратной реакции по мере ее протекания в прямом направлении?

Проводя химический анализ смесей, получаемых после окончания реакций, в одних случаях обнаруживают в них все исходные вещества и продукты, а в других только продукты (иногда также исходное вещество, взятое в избытке). Это не противоречит утверждению, что большинство химических реакций обратимы. Возможность обнаружения вещества в смеси зависит от чувствительности методов анализа. Остаточная концентрация исходного вещества может быть ниже порога чувствительности, и вещество не определяется. С учетом этого химические реакции целесообразно разделить на *практически обратимые* и *практически необратимые*.



Реакция считается практически обратимой, если концентрации исходных веществ после окончания реакции превышают 0,001 от начальной величины. В противном случае реакция практически необратима.



Задание 6.11. После окончания реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ в растворе оказалось 0,002 моль/л йода и 0,024 моль/л йодоводорода. Перекись водорода не обнаружена. Какой вывод можно сделать об обратимости данной реакции? Рассчитайте начальные концентрации веществ.



Решение. В газовой смеси отношение парциальных давлений газов равно отношению количества вещества:

$$\frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)} = \frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2)} = \frac{13}{1}.$$

$$\eta = \frac{n(\text{SO}_3)_{\text{практ.}}}{n(\text{SO}_3)_{\text{теор.}}} = \frac{13}{14} = 0,93 \text{ (93\%)}. \quad (1)$$

Ответ: выход оксида серы(VI) $\eta = 93\%$.

Окончание обратимой химической реакции означает наступление состояния *химического равновесия*. К равновесию приходят все процессы. В общем случае равновесие — это состояние, в котором система не может производить работу. Это устойчивое состояние, не имеющее внутренних причин для изменения. В химии в более узком смысле понятие равновесия формулируют так:



Равновесием называют состояние системы, когда в обратимой химической реакции концентрации всех веществ становятся постоянными, а реакция продолжается в прямом и обратном направлении с равными скоростями.

Отсутствие видимых изменений в системе не может служить достаточным признаком химического равновесия. Нередко возникают *заторможенные* состояния, когда самопроизвольные реакции фактически не идут. Пример такой системы — смесь водорода и кислорода при обычных условиях. Количества вещества водорода и кислорода не изменяются, потому что реакция образования воды идет неизмеримо медленно. Но ее можно ускорить многими способами. Возникает взрывной процесс, система

расширяется за счет резкого повышения температуры и совершает работу против внешнего давления. После этого система приходит в настоящее состояние равновесия. Можно привести и другие примеры заторможенных систем: взрывчатые вещества, пересыщенные растворы, органические вещества в окружении атмосферы, содержащей кислород.

Следует отметить еще некоторые свойства химического равновесия, кроме тех, которые содержатся в данном выше определении.

Состояние химического равновесия не зависит от катализаторов. Внесение катализатора в равновесную смесь веществ изменений не вызывает. Если же система находится в заторможенном состоянии, то катализатор ускоряет достижение равновесия.

Одно и то же состояние равновесия достигается как *справа*, так и *слева*. В обратимой реакции нейтрализации между гидроксидом натрия и уксусной кислотой получается смесь ацетата натрия с некоторым количеством исходных веществ. Можно было бы растворить в воде ацетат натрия. В этом случае наблюдалась бы его реакция с водой (это обратная реакция относительно нейтрализации, называемая гидролизом), в результате которой получилась бы та же смесь соли, кислоты и щелочи.

При внешнем воздействии на равновесную систему происходит изменение состояния, зависящее от величины воздействия. Например, нагревая систему, мы несколько изменим соотношение между количествами исходных веществ и продуктов (см. ниже). При отсутствии равновесия малейшее воздействие на заторможенную систему может привести к возникновению быстрого процесса: взрыв смеси метана с воздухом от зажженной спички или искры (иногда такие ужасные взрывы происходят в жилых домах), возгорание соснового бора в сухую погоду от брошенной сигареты, выделение избытка вещества из пересыщенного раствора в результате внесения единственного микроскопического кристалла и т.д.

Обратимость химических реакций свидетельствует о действии каких-то конкурирующих факторов, направляющих превращение и в прямом, и в обратном направлении. Один из этих факторов хорошо знаком по многочисленным наблюдениям самых разнообразных явлений: падение тел с высоты, течение рек,

раскручивание пружины часов, образование химических связей. Можно обобщить эти наблюдения как стремление систем к уменьшению потенциальной энергии. Увеличение кинетической энергии, сопровождающее эти процессы, приводит к выделению теплоты. Есть и другой, не менее знакомый из жизни фактор — самопроизвольное возрастание беспорядка. Какой бы полезной деятельностью ни занимался человек: работа за письменным столом, производство материалов, строительство — она всегда сопровождается отнюдь не запланированными явлениями возрастания беспорядка. Этот же фактор действует и на уровне атомов и молекул: газы и жидкости самопроизвольно перемешиваются, вещества всегда загрязнены примесями, повышение температуры ведет к распаду молекул на хаотически движущиеся атомы.



Переменная величина, являющаяся мерой неупорядоченности системы, называется энтропией (S).

Рост энтропии и есть второй фактор, определяющий направление процессов. Если в прямом направлении процесс сопровождается выделением энергии, а в обратном — возрастанием энтропии, то существует состояние, в котором эти два фактора уравниваются. Это состояние равновесия. Так выглядит установление равновесия, когда система может отдавать энергию в окружающую среду. Но процесс идет и без отдачи энергии. Реакция нейтрализации происходит почти мгновенно, и в растворе на несколько градусов повышается температура. Теплота выделиться не успела. Однако в системе усилилось хаотическое движение частиц и повысилась энтропия. Последующее выделение теплоты и выравнивание температуры ведет к общему увеличению энтропии, если суммировать изменения в системе и окружающей среде. Окончательный вывод состоит в том, что любой процесс идет до достижения максимальной энтропии. В частности, при низких температурах преобладают процессы соединения частиц с уменьшением потенциальной энергии и ростом энтропии вследствие разогревания. При высоких температурах положение меняется. Увеличение энтропии оказывается следствием увеличения числа частиц при распаде сложных частиц на более простые (молекулы → атомы → ядра + электроны), хотя при этом увеличивается

потенциальная энергия частиц. Направление самопроизвольных процессов более подробно рассматривается в рекомендованном учебнике (с. 197).

Полнота превращения исходных веществ в продукты реакции и направление химической реакции при произвольных концентрациях всех участвующих в ней веществ определяются *законом химического равновесия*. Его называют также *законом действующих масс* (ЗДМ), так как есть формальное сходство с законом под таким же названием в химической кинетике.



В состоянии химического равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях ν , есть величина постоянная, не зависящая от начальных концентраций веществ. Эта постоянная называется константой равновесия.

Данной формулировке соответствует уравнение

$$\frac{\prod_{\text{продукты}} \tilde{c}_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{реагенты}} \tilde{c}_i^{\nu_i}} = K, \quad (6.11)$$

которое выводится из условия равенства скоростей прямой и обратной реакции в состоянии равновесия, причем константа равновесия $K = k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$. В написанном уравнении заглавная буква «пи» — символ произведения; значок «~» над c обозначает концентрацию в состоянии равновесия (равновесную концентрацию). Рассчитать константу равновесия можно или зная константы скоростей, или определив равновесные концентрации всех веществ.



Задание 6.12. Откуда следует, что константа химического равновесия не зависит от концентраций? Зависит ли константа химического равновесия от температуры?



Пример 6.11. Напишите уравнение закона действующих масс для равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

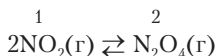
Решение

$$\frac{\tilde{c}^2(\text{NH}_3)}{\tilde{c}(\text{N}_2) \cdot \tilde{c}^3(\text{H}_2)} = K.$$

Из уравнения (6.11) следует, что чем больше константа химического равновесия, тем больше равновесные концентрации продуктов реакции по сравнению с соответствующими концентрациями исходных веществ, другими словами — больше *глубина* превращения. При константе равновесия $K \approx 1$ реакция оказывается типично обратимой, т.е. в состоянии равновесия концентрации исходных веществ и продуктов сопоставимы. Если K достигает величины от 10^3 до 10^6 (в зависимости от стехиометрических коэффициентов) — то реакция практически необратима. Если K меньше 10^{-3} – 10^{-6} , то реакция практически не идет. Самопроизвольной будет обратная реакция.



Пример 6.12. В реакции



константа равновесия $K = 9,0$ (23°C). Находятся ли вещества в равновесии при $c_1 = c_2 = 0,05$ *моль/л*? Если нет, то в каком направлении идет реакция?

Решение. Напишем уравнение закона действующих масс для данной реакции:

$$K = \frac{\tilde{c}_2}{\tilde{c}_1^2} = 9,0.$$

Подставим данные концентрации в дробь слева для проверки, равновесные ли они: $0,05 / (0,05)^2 = 20$.

Оказалось, что отношение концентраций не равно константе равновесия. Равновесие в системе не установилось. Реакция идет так, что отношение концентраций приближается к константе равновесия. В данном случае этому соответствует уменьшение концентрации в числителе и одновременное увеличение концентрации в знаменателе. Следовательно, реакция идет справа налево.

Состояние химического равновесия нарушается при различных внешних воздействиях на систему: нагревание и охлаждение, изменение давления, добавление и удаление отдельных веществ или растворителя. От этого нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций и происходит *смещение* химического равновесия.



Смещением химического равновесия называется процесс, возникающий в равновесной системе в результате внешнего воздействия.

Смещение равновесия ведет к установлению в системе нового состояния равновесия — при изменившихся концентрациях веществ.



Пример 6.13. В каком направлении сместится равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ при добавлении кислорода?

Решение. При добавлении кислорода увеличивается его концентрация, а следовательно, и скорость в прямом направлении. Равновесие сместится вправо. Этим повышается доля превращения SO_2 в SO_3 .

Смещение равновесия при любых воздействиях подчиняется **принципу Ле Шателье (1884)**.



Внешнее воздействие на равновесную систему вызывает процесс, ведущий к уменьшению результата воздействия.

При решении конкретного вопроса о направлении смещения равновесия следует ясно понять сущность производимого воздействия и его результат. Например, изменение концентрации нельзя рассматривать в качестве воздействия на систему. В систему можно вносить или удалять вещества (это воздействие), результатом чего будет изменение концентраций. Применение принципа Ле Шателье к практически важной реакции получения аммиака показано в табл. 6.2. В первых двух колонках указаны воздействие на систему и его результат. В колонке «ответ реакции» указаны изменения, противоположные результату воздействия. Эти изменения «осуществляет» сама система в ходе возникающей в ней реакции. Некоторые затруднения вызывает выяснение влияния давления на состояние равновесия. Давление газовой смеси, согласно уравнению газового состояния, зависит от многих факторов, но система как таковая может реагировать на изменение давления только изменением суммарного количества вещества в результате реакции.

В обратимых гетерофазных реакциях смещение равновесия связано с изменением концентраций газообразных и растворенных веществ. Концентрации твердых или жидких веществ не зависят от их количества в системе, при смещении равновесия не изменяются и на положение равновесия не влияют. Эти постоянные величины автоматически включаются в константу

равновесия. В частности, мы уже знаем, что от количества осадка твердой соли в ее насыщенном растворе концентрация последнего не зависит. Также и давление насыщенного пара над поверхностью жидкости не зависит от количества жидкости.

Таблица 6.2

Применение принципа Ле Шателье на примере реакции



Воздействие	Результат	Ответ реакции	Вывод: равновесие сместится
Добавление H_2	$c(\text{H}_2) \uparrow$	$c(\text{H}_2) \downarrow$	$\rightarrow$
Удаление аммиака	$c(\text{NH}_3) \downarrow$	$c(\text{NH}_3) \uparrow$	$\rightarrow$
Сжатие	$p = \frac{\sum n_i RT}{V} \uparrow$	$\sum n_i \downarrow$	$\rightarrow$
Расширение	$p = \frac{\sum n_i RT}{V} \downarrow$	$\sum n_i \uparrow$	$\leftarrow$
Нагревание	$T \uparrow$	$T \downarrow$	$\leftarrow$
Охлаждение	$T \downarrow$	$T \uparrow$	$\rightarrow$
Внесение катализатора	$V_{\text{пр}} \uparrow, V_{\text{обр}} \uparrow$	—	Не смещается



Пример 6.14. Напишите уравнения закона действующих масс для следующих реакций:

- $\text{CuO (кр)} + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Cu(кр)} + \text{H}_2\text{O (г)}$;
- $\text{CaCO}_3 (\text{кр}) \rightleftharpoons \text{CaO(кр)} + \text{CO}_2 (\text{г})$.

Решение

- $\frac{\tilde{c}(\text{H}_2\text{O})}{\tilde{c}(\text{H}_2)} = K$.
- $\tilde{c}(\text{CO}_2) = K$.

Смещение химического равновесия широко используют при проведении реакций в лабораториях и в технологических процессах. При этом речь идет не о том, чтобы достигнуть равновесия, а потом его смещать. Процесс с самого начала планируют так, чтобы установившееся равновесие оказалось оптимальным с точки зрения экономии наиболее ценных реагентов. Стоимость производства уменьшается при повышении выхода продукта.

Это зависит от условий температуры и давления. В табл. 6.3 на примере реакции получения аммиака показан принцип подхода к выбору условий процесса. Символ «+» означает позитивное влияние на результат процесса, а «-» — негативное.

Таблица 6.3

Принципы управления химическими процессами на примере производства аммиака

Фактор воздействия	Влияние на скорость	Влияние на выход
Нагревание	Увеличивается +	Уменьшается -
Повышение давления	Увеличивается +	Увеличивается +
Применение катализатора	Увеличивается +	Не влияет

Из данных таблицы следует, что при производстве аммиака желательно использовать высокое давление и изыскивать наиболее активные катализаторы. Температура оказывает положительное влияние на скорость реакции и отрицательное на выход аммиака. Поэтому требуется выбирать оптимальную температуру, обеспечивающую, в конечном счете, минимальные затраты на производство продукта.

Вопросы и задачи

1. Перечислите основные характеристики состояния химического равновесия.
2. В гараже в результате утечки возникла смесь бензина с воздухом. Равновесная ли эта смесь?
3. При каком условии раствор и кристаллы растворенного вещества составляют равновесную систему?
4. Смешали растворы, содержащие 8,1 г бромоводорода и 1,7 г аммиака. Какую окраску будет иметь лакмус в полученной смеси?
5. При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием достигается нейтральная среда. Значит ли это, что данная реакция строго необратима?
6. Оксид азота(IV) NO_2 бурого цвета частично превращается в димерные молекулы N_2O_4 , не имеющие окраски. Пусть имеется ампула с этими газами. Как, не вскрывая ампулу, установить, находятся ли NO_2 и N_2O_4 в равновесии?

7. Изменится ли давление в закрытом сосуде со смесью водорода и хлора после образования хлороводорода? Температура постоянна. Как влияет давление на равновесие этой реакции?
8. В каком направлении сместится равновесие реакции



в системе, находящейся при 300 °С и давлении 80 атм: а) в смесь добавляют этилен; б) из смеси удаляют некоторое количество воды; в) удаляют некоторое количество этанола; г) устанавливают температуру 563 К; д) устанавливают давление 87 атм?

9. В закрытом стеклянном сосуде установилось равновесие $2\text{NO}_2^- (\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4^- (\text{ж})$. В каком направлении сместится равновесие: а) при добавлении жидкого N_2O_4 ; б) при внесении осколков стекла; в) при добавлении газообразного NO_2 ? Какое давление будет в системе, когда она вновь придет в состояние равновесия?
10. В каком направлении сместится равновесие реакции $\text{H}_2^- (\text{г}) + \text{I}_2^- (\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}^- (\text{г})$ при изменении давления от 100 до 150 кПа?
11. Представим себе две системы, в которых реагируют водород и йод при 374 °С:

	$\text{H}_2(\text{г})$	+	$\text{I}_2(\text{г})$	=	$2\text{HI}(\text{г})$
1) с, моль/л	0,0080		0,0080		0,0400
2) с, моль/л	0,0574		0,0019		0,0522

Одно из этих состояний равновесное. Равновесное ли другое состояние? Для каждого состояния установите долю превращения йода в йодоводород и объясните причину различия.

12. В газовой реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta_r H^\circ < 0$ константа равновесия $K = 1$ при 964 К. В каком направлении идет реакция при равных концентрациях всех веществ? В каком направлении она пойдет при понижении температуры?

6.5. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

6.5.1. Электролиты и ионы

Растворы солей, кислот и оснований проводят электрический ток.

Растворы и расплавы, проводящие электрический ток, а также сами вещества, образующие их, называются электролитами.

Проводимость электролитов объясняется наличием электрически заряженных частиц — *ионов*, свободно перемещающихся

в среде и приобретающих направленное движение в электрическом поле. Ионы могут быть как одноатомными, так и многоатомными частицами. Заряд иона создается избытком или недостатком электронов относительно суммарного заряда атомных ядер. Величина и знак заряда обозначаются верхним индексом справа от химической формулы: Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , CH_3COO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Положительно заряженный ион называется *катион*, отрицательно заряженный — *анион*.



Задание 6.13. В каком виде ионов имеется избыток электронов относительно заряда ядер, в каком — недостаток?

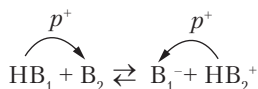
Одноатомные катионы производятся от атомов металлов. Допускается кратко называть их *ион* с добавлением названия элемента. Например, вместо *катион натрия*, можно сказать *ион натрия* (Na^+). Сложный катион NH_4^+ называется *ион аммония*. Большинство обычных анионов — это кислотные остатки после удаления из молекулы кислоты одного или нескольких ионов H^+ . Анионы бинарных кислот и солей — одноатомные частицы. Названия их производятся от элемента с добавлением суффикса *-ид*: Cl^- — *хлорид*, S^{2-} — *сульфид*. Анионы кислородсодержащих, органических и комплексных кислот и солей представляют собой многоатомные частицы. Обычным суффиксом в их названиях служит *-ат*: SO_4^{2-} — *сульфат*, CH_3COO^- — *ацетат*. Если элемент в анионе кислородсодержащей кислоты находится не в высшей степени окисления, то применяется суффикс *-ит*. Анион SO_3^{2-} (сера четырехвалентная) — *сульфит*.

Всякая соль может считаться веществом, состоящим из катионов и анионов. Это самые многочисленные электролиты. Соли имеют ионные кристаллические структуры, т.е. действительно состоят из заряженных частиц, связанных силами электростатического притяжения. При растворении в воде ионы переходят из связанного состояния в кристалле к свободному (в смысле возможности перемещения) в растворе. Поэтому кристаллы солей электричество не проводят, а растворы проводят. Аналогичным образом построены и гидроксиды металлов, но только в их составе имеется гидроксид-ион OH^- , определяющий принадлежность гидроксидов металлов к классу оснований.



Задание 6.14. Напишите формулы для анионов солей Na_3PO_4 и NaH_2PO_4 .

Еще одна разновидность электролитов — вещества класса кислот. В отличие от солей и гидроксидов металлов они имеют молекулярное строение, и было бы неправильно сказать, что кислота состоит из катионов водорода и анионов кислотного остатка. Свойства кислот как электролитов объясняются способностью частицы H^+ , иначе говоря, протона p^+ , к переносу от молекулы кислоты к молекуле воды, в результате чего образуются ионы и возникает электрическая проводимость. Можно сказать, что в этом и заключается секрет поведения кислот: в отличие от других водородных соединений они могут отдавать в реакции переноса именно протон. При этом частица, присоединяющая протон, играет роль основания. Остаток кислоты (анион) после потери протона — тоже основание, так как он может вернуть себе свой протон:



Реакция переноса протона называется *протолитической реакцией*.

Если перенос протона происходит от молекулы кислоты к молекуле воды, например: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, — то образуется катион гидроксоний, который в теории Аррениуса принимается за ион водорода. Все уравнения реакций, в которых присутствует ион H^+ , надо понимать как сокращенную запись уравнения, в котором под H^+ подразумевается гидроксоний H_3O^+ . Присутствием гидроксония в растворах кислот объясняются проявляемые ими специфические свойства, в частности кислый вкус.

6.5.2. Сильные и слабые электролиты

Электрическая проводимость растворов известна с XVIII в., но долгое время никто не предполагал, что в растворах имеются свободные электрически заряженные частицы. Теорию электролитической диссоциации веществ выдвинул и обосновал С. Аррениус (1887). Большинство современных ему ученых сначала катего-

рически отвергали существование свободных ионов. Интересно, что важнейшим аргументом, доказывающим реальность ионов в растворах, служит не сам факт электрической проводимости, а характер зависимости проводимости от концентрации электролита. Есть два типа электролитов — *сильные* и *слабые* (табл. 6.4). У первых удельная электрическая проводимость возрастает приблизительно пропорционально концентрации раствора, а у вторых — пропорционально квадратному корню из концентрации. Это означает смещение равновесия в направлении соединения ионов в молекулы при повышении концентрации, и именно этим подтверждается реальность ионов.

Таблица 6.4

Сильные и слабые электролиты

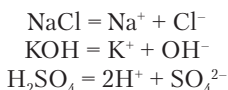
Класс электролита	Сильные Степень диссоциации близка к 100% (> 90%) и мало зависит от концентрации	Слабые Степень диссоциации меньше 100% и изменяется обратно пропорционально $\sqrt{c}$
Соли	Большинство солей. Практически все соли с однозарядными катионами	Галогениды некоторых металлов (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}); соли многоосновных органических кислот
Кислоты	HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Остальные слабые
Основания	Гидроксиды элементов групп IA (Li–Fr) и IIA (Ca–Ra)	Остальные слабые
Комплексные соединения	Имеющие внешнюю сферу	Не имеющие внешней сферы

Диссоциацией называются процессы, приводящие к увеличению числа частиц. Распад молекул на ионы в растворе называется *электролитической диссоциацией*. Однако ионы образуются не только как продукт диссоциации молекул, но и при растворении в воде веществ с ионными структурами, а также при переносе заряженной частицы от одной молекулы к другой (см. выше). Поэтому в химии используется еще понятие ионизация.



Ионизация — это процесс образования свободных ионов.

Независимо от действительного механизма образования ионов в различных растворах процесс принято записывать в виде *реакции диссоциации*:



Задание 6.15. Последняя реакция представляет собой упрощенную запись ионизации серной кислоты в водном растворе. Напишите две последовательные реакции переноса протона от молекул серной кислоты к воде.

Сильные электролиты ионизируются практически полностью. Можно считать (в первом приближении), что в их растворах отсутствует равновесие между молекулами и ионами, и поэтому степень диссоциации $\alpha \approx 1$ (100%).

Степенью диссоциации (ионизации) α называется отношение числа структурных единиц вещества, образовавших ионы, к общему числу структурных единиц:

$$\alpha = \frac{N_{\text{д}}}{N_{\text{о}}}. \quad (6.12)$$

Степень диссоциации может быть определена также через количество вещества и концентрацию. Делая подстановку $N = n \cdot N_A$, получаем:

$$\alpha = \frac{n_{\text{д}}}{n_{\text{о}}}. \quad (6.13)$$

Количество вещества также можно выразить как $n = c \cdot V$. Тогда получаем:

$$\alpha = \frac{c_{\text{д}}}{c_{\text{о}}}. \quad (6.14)$$

Большинство сильных электролитов — это соли и гидроксиды металлов, с ионными кристаллическими структурами. Отсюда понятно, что они и в растворах находятся в виде ионов. Кислоты в индивидуальном состоянии состоят из молекул, и большинство из них оказываются слабыми электролитами. Много электролитов имеется среди комплексных соединений.

Как электролитическая диссоциация молекул, так и растворение ионных веществ требуют затраты энергии на увеличение расстояний между электрическими зарядами разного знака. Это процессы эндотермические, возможные только при участии растворителя — среды, окружающей молекулы и ионы растворенных веществ. Из всех растворителей вода в наибольшей мере способствует ионизации. Каждый ион в растворе окружен гидратной (водной) оболочкой. Катионы непосредственно взаимодействуют с отрицательно заряженными атомами кислорода воды, а анионы — с положительно заряженными атомами водорода (рис. 6.6). В растворах сильных электролитов лишь небольшая часть имеющихся ионов соединяется между собой, образуя *ионные пары*. Серьезным препятствием соединению катионов и анионов в незаряженные частицы является также уменьшение силы притяжения электрических зарядов в среде растворителя. Вода имеет диэлектрическую постоянную $\epsilon = 80,2$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это означает, что во столько же раз уменьшается сила притяжения ионов в водной среде.

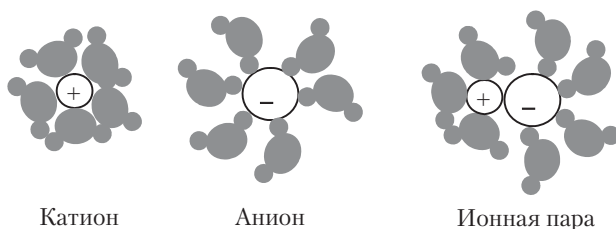
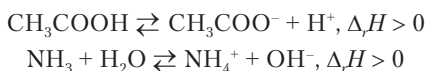


Рис. 6.6. Гидратация ионов в растворе

Слабые электролиты принципиально отличаются от сильных наличием в растворе равновесия между молекулами и ионами. У них степень диссоциации меньше единицы. Наиболее обычные слабые электролиты — кислоты и основания:



Задание 6.16. Напишите для уксусной кислоты и аммиака вместо условных реакций диссоциации реакции переноса протона.

Равновесия ионизации слабых электролитов подчиняются закону действующих масс. Формально ионизация подобна газовой реакции, идущей с увеличением числа частиц. При уменьшении концентрации электролита степень диссоциации увеличивается, так как равновесие смещается в сторону образования большего числа частиц, в данном случае являющихся ионами. Аналогичным образом смещается равновесие газовой реакции при уменьшении давления.



Задание 6.17. Как изменяется степень диссоциации слабого электролита при изменении температуры?

Равновесие ионизации смещается при наличии в растворе сильного электролита, один из ионов которого одинаков с ионом слабого электролита.



Пример 6.15. Пусть уксусная кислота растворена в воде и в растворах хлороводорода и ацетата натрия, как показано на рис. 6.7. В каком растворе степень диссоциации уксусной кислоты наибольшая при прочих равных условиях?

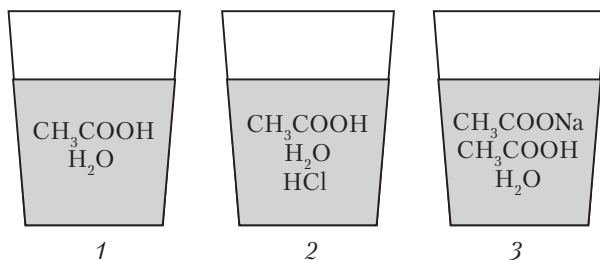
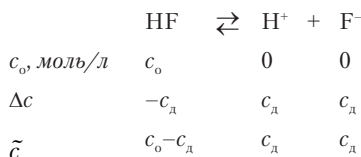


Рис. 6.7. Диссоциация уксусной кислоты в присутствии электролитов с одноименными ионами

Решение. Сильные электролиты HCl и CH_3COONa дают большое число ионов H^+ и CH_3COO^- , одинаковых (одноименных) с ионами уксусной кислоты. Поэтому в растворах 2 и 3 равновесие диссоциации уксусной кислоты смещено влево по сравнению с раствором 1. В нем степень диссоциации наибольшая.

Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации. В этом ее недостаток в качестве характеристики

свойств электролита. величиной, не зависящей от концентрации, является константа диссоциации K_d . Это разновидность константы равновесия, относящаяся к процессам диссоциации и ионизации. Константы диссоциации слабых электролитов находят в справочных таблицах. Рассмотрим диссоциацию одной из слабых кислот — фтороводорода:



По закону действующих масс

$$K_d = \frac{\tilde{c}(\text{H}^+) \cdot \tilde{c}(\text{F}^-)}{\tilde{c}(\text{HF})}.$$

Подставляя обозначения равновесных концентраций, написанные под уравнением реакции, получим

$$K_d = \frac{c_d^2}{c_o - c_d}.$$

Концентрация диссоциировавшего вещества выражается через степень диссоциации: $c_d = \alpha \cdot c_o$ (формула (6.14)). Подставляя в предыдущее уравнение, получим:

$$K_d = \frac{c_o \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (6.15)$$

Уравнение (6.15) называют законом разведения Оствальда (*разведение* — обратная величина концентрации, редко употребляемое понятие). Оно связывает константу диссоциации, выражающую свойства вещества как электролита, с концентрацией и степенью диссоциации. Для упрощения расчетов при степени диссоциации $\alpha < 0,1$ (10%) считают, что величиной α в знаменателе можно пренебречь, тогда

$$K_d \approx c_o \alpha^2 \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c_o}}. \quad (6.16)$$

Из рассмотрения уравнения (6.16) становится понятным, почему электрическая проводимость слабых электролитов (с. 231)

обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации: такова зависимость α от c_0 .



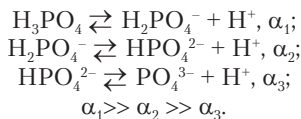
Пример 6.16. Рассчитайте степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в растворе фтороводорода с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$. Константа диссоциации $K_d(\text{HF}) = 6,3 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Из уравнения диссоциации слабой кислоты (см. выше) следует, что $c(\text{H}^+) = c_d$. Применяем уравнение (6.16):

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{6,3 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 7,9 \cdot 10^{-2} (7,9\%),$$

$$c(\text{H}^+) = c_0 \alpha = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 7,9 \cdot 10^{-2} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Известно, что кислоты бывают одноосновные и многоосновные. Слабые многоосновные кислоты диссоциируют *ступенчато*. После диссоциации первого иона H^+ образуется анион кислой соли, который тоже диссоциирует, и т.д. На каждой следующей стадии степень диссоциации уменьшается, так как перенос протонов идет сначала от молекул, а потом от анионов с увеличивающимся отрицательным зарядом:



Наибольшая концентрация ионов H^+ образуется на первой стадии диссоциации кислоты, а добавочной концентрацией на следующих стадиях диссоциации можно пренебречь.

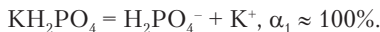
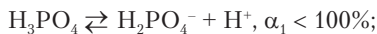


Задание 6.18. Кислые анионы многоосновных кислот диссоциируют и тоже являются кислотами. Расположите частицы H_3PO_4 , H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} по убыванию их кислотных свойств.



Пример 6.17. В каком растворе степень диссоциации H_2PO_4^- (α_2) больше при прочих равных условиях: а) в растворе фосфорной кислоты, б) в растворе дигидрофосфата калия?

Решение. Эти вещества по-разному диссоциируют на первой стадии:



Вторая стадия диссоциации одна и та же:



В растворе фосфорной кислоты ионы водорода, образовавшиеся на первой стадии диссоциации, смещают влево равновесие на второй стадии. Поэтому α_2 в растворе однозамещенной соли больше, чем в растворе фосфорной кислоты.

6.5.3. Концентрация ионов в растворах электролитов

Сильные и слабые электролиты проявляют разную химическую активность. Простые опыты позволяют понять, что причина этого — в разной концентрации ионов.

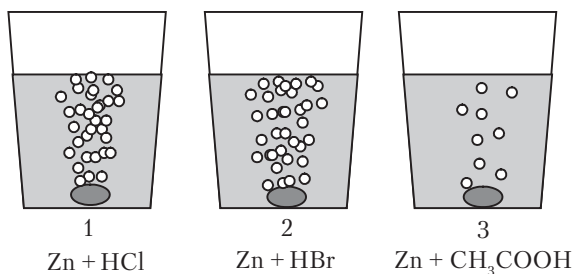
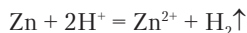


Рис. 6.8. Реакции цинка с сильными и слабыми кислотами



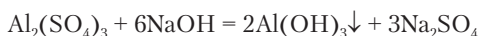
Опыт 6.5. Пусть взяты растворы HCl , HBr и CH_3COOH одной и той же концентрации $c = 1$ моль/л. В каждый раствор брошена гранула цинка. В первых двух растворах на цинке начинается быстрое образование пузырьков водорода, которые сплошным потоком поднимаются к поверхности (рис. 6.8). В третьем растворе водород образуется медленно и поднимается отдельными пузырьками. Первые два раствора содержат полностью ионизированные сильные кислоты, и одинаковая скорость реакций означает, что они реагируют не как целое, а в реакциях участвуют только ионы водорода:



Анионы Cl^- и Br^- на протекание реакции не влияют. В третьем растворе реакция идет медленно, так как слабая уксусная кислота создает концентрацию ионов водорода приблизительно в 100 раз меньше. Однако по мере их расходования равновесие диссоциации кислоты смещается вправо, и реакция не останавливается.



Опыт 6.6. К раствору сульфата алюминия в пробирке добавляют по каплям раствор гидроксида натрия для получения белой взвеси гидроксида алюминия:



Перелив половину полученной смеси в другую пробирку, добавляют в одну еще гидроксид натрия, а в другую раствор аммиака. В первой пробирке идет реакция, и гидроксид алюминия растворяется:



Во второй пробирке нерастворимое вещество не исчезает. Слабое основание NH_3 не дает достаточной концентрации ионов OH^- для растворения осадка.

Итак, сила электролитов проявляется в протекании химических реакций. Она влияет как на скорость, так и на смещение равновесия в том или ином направлении. Особенно это относится к кислотам и основаниям, так как почти все соли — сильные электролиты. Во многих случаях различие между электролитами сводится к разной степени диссоциации и разной концентрации ионов. Отсюда возникает задача их расчета.



*Обычный способ выражения концентрации ионов — молярная концентрация, **моль/л**.*



Пример 6.18. Рассчитайте концентрации ионов в растворе сульфата натрия с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/л.

Решение. Сульфат натрия — сильный электролит, так как это соль:



Учитывая стехиометрические коэффициенты, определяем концентрации ионов:

$$\begin{aligned} c(\text{Na}^+) &= 2c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/л;} \\ c(\text{SO}_4^{2-}) &= c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Для расчета концентраций ионов в растворах слабых электролитов необходимо знать степень диссоциации или использовать константы диссоциации (пример 6.18).



Пример 6.19. В растворе уксусной кислоты с концентрацией $c = 0,1$ моль/л степень диссоциации $\alpha = 1,3\%$. Рассчитайте концентрацию ионов водорода.

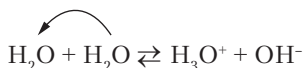
Решение. Как показано в примере 6.18, $c(\text{H}^+) = c_{\text{д}}$. По формуле (6.14) находим концентрацию ионов водорода:

$$c(\text{H}^+) = c_{\text{д}} = c_{\text{о}} \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,3\% / 100\% = 0,0013 \text{ моль/л.}$$



Задание 6.19. Для подкормки комнатных цветов применяют раствор, содержащий нитрат и хлорид калия. Рассчитайте, какую массу хлорида калия следует добавить к 2 л раствора, в котором уже растворено 0,14 г/л нитрата калия, чтобы концентрация K^+ составила в сумме 0,0021 моль/л.

В водных растворах особое значение имеют концентрации ионов водорода H^+ (H_3O^+) и гидроксида OH^- . У жидкой воды, максимально очищенной от примесей, все же есть некоторая электрическая проводимость, что объясняется ионизацией по реакции



Обычно реакцию записывают сокращенно



По величине электрической проводимости найдено, что при 25 °С концентрации ионов составляют

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При растворении в воде как кислот, так и оснований равновесие ионизации воды смещается влево. Концентрация одного из ионов понижается, но в водном растворе оба вида ионов H^+ и OH^- присутствуют всегда одновременно. Из закона действующих масс вытекает следующее правило.



В воде и разбавленных водных растворах произведение концентраций ионов водорода и гидроксида является постоянной величиной при данной температуре. Это ионное произведение воды, $K_{\text{в}}$:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_{\text{в}}. \quad (6.17)$$

При 25 °С $K_{\text{в}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$.



Пример 6.20. Рассчитайте концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе с концентрацией $c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/л}$.

Решение. Хлороводород — сильная кислота, практически все молекулы ионизированы, поэтому $c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/л}$.

Рассчитываем концентрацию OH^- , используя формулу (6.17):

$$c(\text{OH}^-) = K_w / c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-14} / 1 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}.$$

Концентрация гидроксид-ионов очень мала, но все же они присутствуют даже в растворе сильной кислоты. Можно вычислить, что в 1 мм^3 данного раствора содержится более 6000 ионов OH^- . Аналогично в растворе сильного основания имеется высокая концентрация гидроксид-ионов, но одновременно есть и ионы водорода в очень малой концентрации.

Присутствие ионов водорода в воде и во всех водных растворах позволяет применить к ним единую характеристику кислотности, получившую название *водородный показатель*, **pH**.



Водородный показатель — это десятичный логарифм концентрации ионов водорода, помноженный на -1:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+). \quad (6.18)$$

В воде и нейтральных водных растворах водородный показатель близок к 7. В кислых растворах $\text{pH} < 7$, а в щелочных $\text{pH} > 7$. Соотношение между $c(\text{H}^+)$, pH и средой в растворе представлено на рис. 6.9.



Рис. 6.9. Области нейтральной, кислотной и щелочной среды

Для расчета рН концентрацию ионов водорода следует представить в стандартной экспоненциальной форме — как произведение десятичной дроби с запятой после первой значащей цифры на степень числа 10. При логарифмировании для определения рН можно округлить десятичную дробь до целого числа. В этом случае можно использовать краткую таблицу:

x	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\lg x$	0	0,3	0,5	0,6	0,7	0,78	0,85	0,9	0,95



Пример 6.21. В некотором растворе $c(\text{H}^+) = 0,0021$ моль/л. Рассчитать рН.

Решение. Записываем численное значение концентрации в стандартной форме: $0,0021 = 2,1 \cdot 10^{-3}$.

Находим логарифм, зная, что для второго сомножителя он равен показателю степени:

$$\lg c(\text{H}^+) = \lg 2,1 + \lg 10^{-3} = 0,3 + (-3) = -2,7.$$

Преобразуем логарифм в рН: рН = 2,7.



Задание 6.20. Раствор имеет рН = 4,6. Какое из следующих веществ может содержаться в этом растворе: а) аммиак, б) хлорид натрия, в) уксусная кислота, г) чистая вода, д) гидроксид калия.



Пример 6.22. Смешали 0,2 л раствора гидроксида калия с концентрацией 0,014 моль/л и 0,3 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,006 моль/л. Рассчитайте рН полученного раствора. Как изменится рН при разбавлении раствора равным объемом воды?

Решение. В смеси пойдет реакция нейтрализации, и рН раствора будет определяться избытком кислоты или щелочи. Если количества веществ стехиометрические, то получится нейтральный раствор соли.

	КОН	+	HNO ₃	=	KNO ₃	+	H ₂ O	Σ
$V_{\text{р-р}}, \text{ л}$	0,2		0,3					0,5
$c_0, \text{ моль/л}$	0,014		0,006		0			
$n_0 = c_0 V_{\text{р-р}}$	0,0028		0,0018		0			
Δn	-0,0018		-0,0018		0,0018			
$n_{\text{к}}, \text{ моль}$	0,0010		0		0,0018			
$c_{\text{к}}, \text{ моль/л}$	0,0020		0		0,0036			

Получился раствор сильного основания КОН, в котором

$$c(\text{OH}^-) = c(\text{KOH}) = 0,0020 \text{ моль/л.}$$

Находим концентрацию ионов водорода и pH:

$$c(\text{H}^+) = K_w / c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-14} / 0,0020 = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg 5,0 \cdot 10^{-12} = -(0,7 + (-12)) = 11,3.$$

После разбавления раствора равным объемом воды концентрация гидроксида калия уменьшится в 2 раза, т.е. составит 0,0010 моль/л. Находим соответствующую концентрацию ионов водорода:

$$c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-14} / 0,0010 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода увеличилась при разбавлении. Откуда они появились? Вычисляем новое значение pH:

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-11} = -(-11) = 11.$$

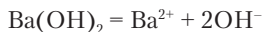
6.5.4. Ионные реакции в растворах электролитов

Химические реакции осуществляются через столкновения частиц реагирующих веществ. Электролиты образуют в растворах ионы, которые непосредственно сталкиваются и реагируют с другими ионами и молекулами.



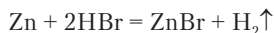
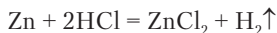
Химическая реакция называется ионной, если в элементарных превращениях участвуют ионы.

Обычное уравнение химической реакции не отражает участия в ней ионов. В действительности под формулами сильных электролитов в растворах подразумеваются ионы:



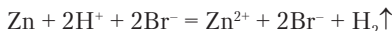
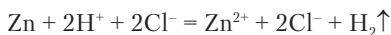
С учетом этого осуществляется переход от *молекулярных* уравнений реакций к *ионным*.

Пример реакций цинка с разными кислотами уже привел нас к выводу, что цинк фактически реагирует с ионами водорода H^+ (H_3O^+). Можно написать две химические реакции:

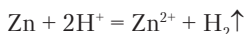


Обе кислоты в левой части уравнения и соли в правой части — сильные электролиты. Они присутствуют в растворе в виде ионов.

Напишем реакции с учетом диссоциации веществ:

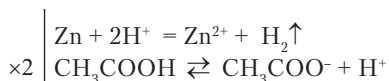


В левой и правой частях уравнений оказались неизменившиеся частицы Cl^- и Br^- , которые можно сократить, т.е. исключить из уравнений. После этого два разных уравнения переходят в одно:

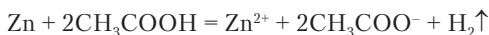


Получилось ионное уравнение, выражающее сущность рассмотренных превращений металлического цинка и ионов водорода.

Реакция цинка со слабой уксусной кислотой идет медленнее, так как в ее растворе концентрация H^+ меньше. Расходование H^+ в реакции с цинком ведет к смещению равновесия диссоциации кислоты вправо:



Умножая второе уравнение на 2 и складывая эти два взаимосвязанные уравнения, получаем суммарное уравнение реакции в ионной форме:



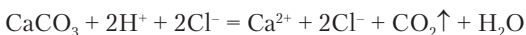
Оказалось, что слабый электролит в ионном уравнении реакции должен быть записан в молекулярной форме.

Реакции между электролитами в растворах часто приводят к образованию осадков и газов. Твердые и газообразные вещества могут также реагировать с растворами электролитов. Рассмотрим, как пишутся уравнения этих реакций в ионной форме.

Порошок нерастворимого в воде карбоната кальция реагирует с соляной кислотой с выделением углекислого газа, после чего получается бесцветный раствор хлорида кальция:



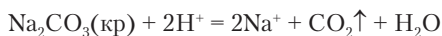
В этом уравнении исходная соль — электролит, но в кристаллическом состоянии ионы связаны, вследствие чего нет смысла записывать формулу вещества в ионном виде. Углекислый газ не является электролитом, а вода — слабый электролит. Эти два вещества тоже записывают в молекулярной форме. Сильными электролитами в этом растворе оказались только HCl и CaCl_2 :



Исключаем из уравнения не участвовавшие в реакции ионы и пишем его в сокращенной форме:



В виде порошка можно было бы внести в соляную кислоту и растворимую соль. Например, карбонат натрия. Сокращенное ионное уравнение было бы написано так же, но потребовалось бы указать, в каком состоянии взяли исходное вещество:



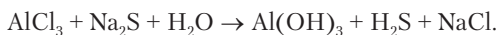
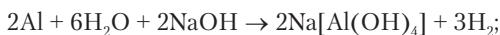
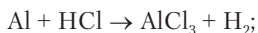
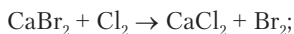
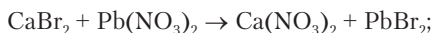
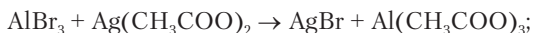
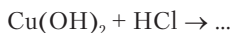
Из рассмотренных примеров вытекают следующие правила написания ионных уравнений реакций.

- 1. В ионной форме записывают сильные электролиты, находящиеся в растворе. Неэлектролиты, слабые электролиты и сильные электролиты в виде кристаллических и газообразных веществ записывают в молекулярной форме.*
- 2. Для написания ионного уравнения в сокращенной форме из левой и правой частей уравнения исключают одинаковые ионы как не принимавшие участия в реакции.*
- 3. В ионном уравнении суммарный заряд частиц слева и справа должен быть одинаков.*
- 4. При написании ионных уравнений реакций руководствуются списком сильных и слабых электролитов (табл. 6.4) и таблицей растворимости (см. приложение).*

Вопросы и задачи

1. Напишите все соли, которые могут быть образованы ионами Al^{3+} , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .
2. Напишите формулы катионов, содержащихся в растворах следующих солей: FeCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuCl_2 , CuSO_4 , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

3. Напишите формулы анионов, содержащихся в растворах следующих солей: Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaHPO_4 , KHCO_3 , BaSO_4 , Na_2S , K_3PO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ClO}_4$.
4. Напишите протолитические реакции угольной кислоты с водой и соответствующие реакции диссоциации. В чем различие написанных реакций? Соответствуют ли они реальным процессам?
5. Степень диссоциации фосфорной кислоты $\alpha = 0,2$ в растворе с массовой долей 3% (плотность раствора 1,015 г/л). Рассчитайте концентрацию диссоциированного вещества.
6. Степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с концентрацией 0,01 моль/л составляет 4,2%. Вычислите концентрации ионов водорода и ацетат-ионов, а также константу диссоциации уксусной кислоты.
7. Вычислите pH раствора соляной кислоты с концентрацией 0,008 моль/л.
8. Вычислите pH раствора гидроксида калия с концентрацией 0,0017 моль/л.
9. В 2 л раствора содержится 0,138 г карбоната калия. Рассчитайте концентрации ионов в растворе.
10. Рассчитайте концентрации ионов в растворе хлорида кальция с концентрацией 0,25 моль/л.
11. В каком растворе более резко уменьшается концентрация ионов водорода при разбавлении водой в 10 раз: в растворе бромоводорода или в растворе фтороводорода?
12. К 0,5 л раствора с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,035$ моль/л добавили 0,25 л раствора с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,067$ моль/л. Рассчитайте pH полученного раствора.
13. Напишите протолитическую реакцию аммиака с уксусной кислотой.
14. Напишите уравнения реакций в растворах в сокращенной ионной форме:



Установлено следующее содержание ионов в 1 л воды Мертвого моря:

Хлор (Cl^-)	212,4 з	Магний (Mg^{2+})	40,6 з
Бром (Br^-)	5,1 з	Натрий (Na^+)	39,1 з
Сульфат (SO_4^{2-})	0,5 з	Кальций (Ca^{2+})	16,9 з
Гидрокарбонат (HCO_3^-)	0,2 з	Калий (K^+)	7,34 з

С какой точностью по этим данным заряд катионов компенсирован зарядом анионов?

Глава 7

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ ПРОЦЕССАМ

Молекулы и кристаллические структуры всех веществ имеют свое неповторимое электронное строение, проявляющееся в прочности связей, их пространственной направленности, валентности атомов и электрических зарядах на них. При превращениях веществ изменяется состояние электронов, что очень важно для понимания сущности химических реакций. Оказалось возможным разделить все реакции на два больших класса в зависимости от характера электронных процессов.

1. Кислотно-основные реакции, связанные с передачей электронных пар между атомами.
2. Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся переносом разного числа электронов и изменением степеней окисления (формальных целочисленных зарядов) атомов.

7.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

7.1.1. Общие вопросы

Кислотные и основные свойства проявляют не только те вещества, которые формально относятся к классам кислот и оснований, но и соединения других классов: соли, оксиды, спирты и др. Стремление понять сущность кислотности и основности привело

к созданию нескольких теорий. С определениями кислот и оснований, имеющимися в четырех теориях, мы уже познакомились в предыдущих разделах. Напомним эти определения.

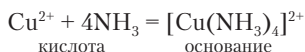
1. По теории Аррениуса кислота — это вещество с молекулярной структурой, содержащее водород, который способен замещаться атомами металлов или входить в состав сложных катионов типа аммония. Основание — вещество, существующее в водном растворе и реагирующее с кислотой с образованием соли и воды (в случае, если основание — гидроксидсодержащее вещество).
2. По теории сольвосистем Киди и Илси кислоты — вещества, создающие кислую среду в растворе. Основания — вещества, создающие щелочную среду.
3. По электронной теории Льюиса кислота — частица, играющая роль акцептора электронной пары. Основание — донор электронной пары.
4. По протолитической теории Бренстеда и Лоури кислота — частица, являющаяся в растворах донором протона. Основание — частица, являющаяся акцептором протона.

Из перечисленных определений ясно, что кислота и основание всегда рассматриваются как вещества или частицы, проявляющие противоположные свойства и поэтому реагирующие между собой. Эти определения не противоречат одно другому, так как проявление кислотно-основных свойств рассматривается в разных условиях и с разных точек зрения. Соотношение теорий помогает понять рис. 7.1.

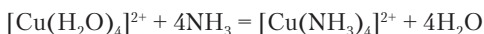
Особенно выделяется своей универсальностью электронная теория Льюиса. Передача валентной электронной пары от частицы к частице с образованием связи между ними является самым обычным механизмом элементарных превращений в растворах, газах и твердых телах. При рассмотрении реакций доноров и акцепторов электронных пар с молекулами воды в растворах выясняется непротиворечивость всех этих теорий и сводимость их к теории Льюиса. Например, оксид серы(VI) в качестве кислоты Льюиса реагирует в растворе с водой как основанием, образуя обычную серную кислоту.

Кислотно-основные реакции протекают в виде соединения, замещения и обмена. Считая, что в водном растворе сульфата

меди имеются свободные ионы Cu^{2+} , можно написать реакцию соединения с аммиаком, продуктом которой является комплексный ион:



Если же учитывать, что в растворе ионы меди уже соединены с молекулами воды, то окажется, что здесь мы имеем реакцию замещения одного основания на другое:



	Явление	Сущность
В любых условиях	Кислота + основание = = соль + вода $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ <i>Аррениус, 1887</i>	Электронная теория Кислота А — акцептор электронной пары, основание В — донор; связь А–В донорно-акцепторная <i>Льюис, 1926</i>
В протонных растворителях	А — кислота В — основание  $\text{pH}\downarrow$ $\text{pH}\uparrow$ <i>Кэди, Илси, 1928</i>	Протолитическая теория $\text{HB}_1 + \text{B}_2 = \text{B}_1^- + \text{HB}_2^+$ Кислота HB — донор протона Основание В — акцептор протона <i>Бренстед, Лоури, 1923</i>

Рис. 7.1. Важнейшие теории кислот и оснований

Рассмотрим некоторые типичные кислотно-основные реакции.

7.1.2. Реакции нейтрализации

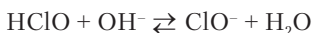
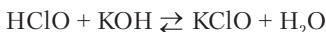
и взаимное вытеснение кислот в солях

Нейтрализация кислот основаниями — это одна из самых известных химических реакций. Нейтрализация сильной кислоты сильным основанием записывается в виде двух вариантов уравнений:



Сущность реакции заключается в переносе протона от иона гидроксония к гидроксид-иону с образованием очень слабого электролита воды.

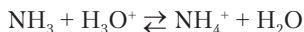
В нейтрализации слабой кислоты щелочью непосредственно участвуют имеющиеся в растворе молекулы кислоты. В этом случае нейтрализация становится заметно обратимым процессом:



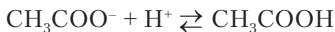
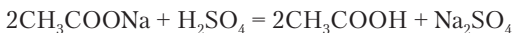
Нейтрализация слабого основания NH_3 в молекулярной форме записывается как реакция соединения:



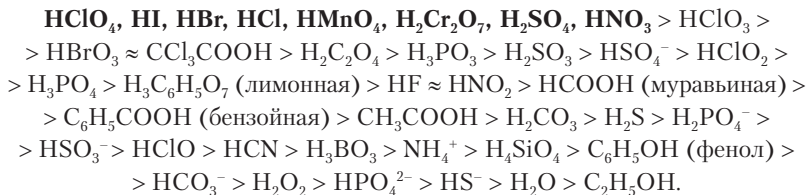
Из ионного уравнения этой реакции следует, что фактически идет перенос протона от иона гидроксония к аммиаку:



Кислоты реагируют не только с веществами, которые формально относятся к классу оснований, но и с солями. Протон кислоты переходит к аниону соли, имеющему основные свойства в соответствии с протолитической теорией. Это проявляется как вытеснение слабых кислот сильными из их солей. При добавлении серной кислоты к раствору ацетата натрия появляется запах уксусной кислоты:



Слабая кислота вытесняется не только *сильной* кислотой, но и любой кислотой, более сильной, чем вытесняемая. Для установления возможности протекания реакции между солью и кислотой следует использовать *ряд кислот*, в котором они расположены по уменьшению их силы:



Первые 8 кислот в этом ряду сильные. Они ионизированы практически полностью, и об их взаимном вытеснении в растворах говорить не приходится. У последующих кислот степень диссоциации становится меньше единицы, их анионы конкурируют за присоединение протона, что и проявляется как вытеснение более слабой кислоты под действием более сильной. В приведенном ряду мы видим не только молекулярные кислоты, но и заряженные частицы, способные отщеплять протон. Это частично ионизированные остатки многоосновных кислот, а также аммоний — продукт присоединения H^+ к основанию NH_3 .

Любой анион может реагировать в качестве основания, связывая протон и превращаясь в анион с меньшим зарядом или в молекулу. Мысленно отнимая от кислот в данном ряду частицу H^+ , мы получим основания, сила которых изменяется в обратном порядке — уменьшается от конца к началу ряда.



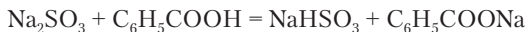
Задание 7.1. Проверьте последнее утверждение, мысленно отняв H^+ от молекулы воды. Получается ли сильное основание?

Применим ряд относительной силы кислот к решению двух типичных задач.

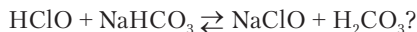


Пример 7.1. Пойдет ли химическая реакция при добавлении бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ к раствору сульфита натрия?

Решение. Реакция может идти в направлении вытеснения более слабой кислоты. Найдем в *ряду кислот* бензойную кислоту и два возможных продукта переноса протона — гидросульфит-ион и сернистую кислоту. Их взаимное положение таково: $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} > \text{HSO}_3^-$. Приходим к выводу, что пойдет только реакция переноса одного протона:



Пример 7.2. В каком направлении смещено равновесие реакции



Решение. В вопросе подразумевается: концентрация каких веществ в состоянии равновесия больше — записанных в уравнении справа или слева? В уравнении реакции имеются слабые кислоты HClO и H_2CO_3 , расположенные в ряду близко друг от друга, т.е. близкие по силе. Поэтому реакция оказывается *практически* обратимой.

Все же хлорноватистая кислота слабее, чем угольная, и равновесие смещено влево.



Задание 7.2. Напишите реакции, идущие при внесении сульфида натрия в растворы хлороводорода и хлорида аммония.

Задание 7.3. Идет ли реакция при добавлении соляной кислоты к раствору KBr ?

7.1.3. Реакции образования и растворения осадков. Конкурирующие ионообменные реакции

В предыдущих разделах имеются примеры реакций в растворах, идущих с образованием малорастворимых и практически нерастворимых веществ. Это главным образом соли и гидроксиды. При их образовании электронные пары анионов в большей или меньшей степени смещаются к катионам, и, следовательно, реакции осаждения — обменные кислотнo-основные реакции. Вспомним опыт 2.5. При смешивании нитрата свинца и хромата калия ионы Pb^{2+} и CrO_4^{2-} создали пересыщенный раствор, из которого тотчас выделился желтый осадок хромата свинца. Если бы в смеси солей все возможные комбинации ионов давали растворимые соединения, то реакция обмена не пошла бы.



Задание 7.4. Попробуйте написать в сокращенной ионной форме уравнение реакции в растворе между хлоридом калия и сульфатом магния (следует вспомнить правила, данные на с. 244). Что получается? Реагируют ли между собой эти вещества?

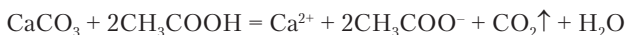
Обобщая выводы из рассмотренных реакций ионного обмена с участием кислот, оснований и солей, можно сформулировать следующее правило.



Реакции ионного обмена идут в направлении образования наиболее слабого или наименее растворимого электролита. Если слабый или малорастворимый электролит из имеющихся в системе ионов не образуется, то химическая реакция не идет.

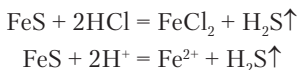
В реакциях ионного обмена могут сталкиваться и конкурировать между собой тенденции к образованию слабого электролита

и выпадению осадка. В хорошо известной реакции между карбонатом кальция и уксусной кислотой выделяется малорастворимый углекислый газ:

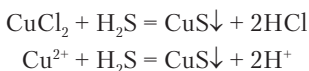


Реакция идет вправо вследствие образования слабой угольной кислоты, далее разлагающейся на CO_2 и воду. Но мы замечаем также факторы, которые могли бы направить реакцию справа налево. Это образование осадка карбоната кальция и молекул слабой уксусной кислоты. Здесь возникает конкуренция двух противоположно направленных процессов. Как показывает опыт, более сильным (контролирующим) фактором оказалось выделение углекислого газа.

В разных реакциях контролирующим фактором может быть как образование малорастворимых веществ (осадков, газов), так и слабых электролитов. Сульфид железа черного цвета реагирует с соляной кислотой:



С соединениями меди аналогичная реакция идет в обратном направлении:



В первой реакции контролирующим фактором оказалось образование слабого электролита H_2S , а во второй — практически нерастворимого вещества CuS . Чтобы понять причину различия, надо иметь более определенные данные о растворимости сульфидов железа и меди, которые обозначены в таблице как нерастворимые вещества. Представим себе объемы в 1 км^3 воды, насыщенные сульфидом железа и сульфидом меди. Первого содержится в таком объеме 200 кг, а второго лишь 0,24 мг. Растворимости различаются почти в миллиард раз! Поэтому образование сульфида меди и явилось контролирующим фактором. Чтобы прогнозировать направление конкурирующих процессов, необходимо использовать константы равновесия, что не предусмотрено в данном пособии.

7.1.4. Гидролиз

Вода не только хорошо растворяет многие вещества, но и вступает с ними в химические реакции. К числу таких реакций относится *гидролиз* — *разложение веществ водой*. Это реакции первостепенной важности прежде всего для существования жизни. Белки, поступающие в организм с пищей, в процессе пищеварения гидролизуются — разлагаются на отдельные аминокислоты, которые затем всасываются через стенки тонкого кишечника в кровь. Число продуктов гидролиза не менее двух, потому что это реакция разложения, но при гидролизе белков их значительно больше: по крайней мере 20 аминокислот. Гидролизуются и другие составляющие пищи. В этом разделе мы подробно рассмотрим только гидролиз солей.



Опыт 7.1. Кристаллы или белые порошки гексагидрата хлорида алюминия, карбоната натрия, хлорида натрия и сульфида алюминия вносят в стаканы с водой (рис. 7.2). Первые три соли образуют бесцветные растворы, а четвертая — мутную смесь с запахом сероводорода. Эта соль полностью разлагается водой:

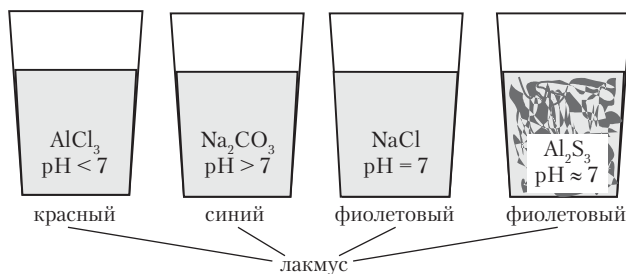


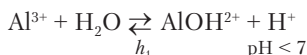
Рис. 7.2. pH растворов некоторых солей (схема к опыту 7.1)

Добавлением лакмуса во все эти растворы обнаруживается, что соли создали разную среду. Хлорид алюминия и карбонат натрия не претерпели полного разложения водой, но в их растворах установились равновесия обратимого гидролиза, что и привело к изменению реакции среды. Хлорид натрия не повлиял на среду. Эта соль не гидролизует. Разложившийся сульфид алюминия незначительно повлиял на среду, потому что образовались слабые электролиты.

Обратимый гидролиз характеризуют *степенью гидролиза* h , т.е. отношением числа структурных единиц, количества или концентрации гидролизованного вещества к соответствующей начальной величине:

$$h = \frac{N_r}{N_o} = \frac{n_r}{n_o} = \frac{c_r}{c_o}. \quad (7.1)$$

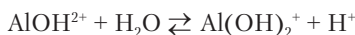
Соль представляет собой сочетание катиона и аниона, являющихся кислотой и основанием по определению Льюиса. Катион как частица с недостатком электронов имеет свободную орбиталь (как правило, несколько орбиталей) и может образовать связь с донором электронной пары OH^- . Связывание этого иона, входящего в состав воды, сопровождается появлением избыточных ионов водорода и возникновением кислой среды:



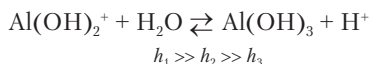
Эта же реакция в молекулярной форме



Продуктами первой стадии гидролиза оказались основная соль и сильная кислота. Из этого ясно, что раствор становится кислым. Катион основной соли AlOH^{2+} гидролизуется далее по второй стадии:



Вторая стадия гидролиза идет в очень малой степени. Еще меньше степень гидролиза по третьей стадии

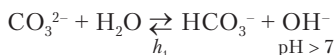


Соотношение между степенями гидролиза по стадиям такое же, как и между степенями диссоциации многоосновных кислот.

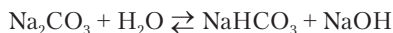


Задание 7.5. Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида алюминия по второй стадии в молекулярной форме, а также ионное и молекулярное уравнения гидролиза по третьей стадии. Какое явление могло бы наблюдаться, если бы гидролиз AlCl_3 по третьей стадии шел в значительной степени?

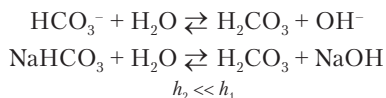
При гидролизе хлорида алюминия ион Cl^- не изменяется, так как представляет собой остаток сильной кислоты, и молекул HCl в растворе не образует. Иначе ведет себя анион слабой угольной кислоты в растворе карбоната натрия. Эта отрицательно заряженная частица проявляет свойства основания, связывая протон молекулы воды. Следствием этого оказывается повышение концентрации гидроксид-ионов и возникновение щелочной среды:



В молекулярной форме:



Продукты гидролиза соли слабой многоосновной кислоты — кислая соль и щелочь. По второй стадии гидролиз идет в незначительной степени:



Задание 7.6. Какое явление наблюдалось бы при достаточно большой степени гидролиза по второй стадии?

На примере гидролиза карбонат-иона видно, что продукт гидролиза на первой стадии — частица с очень слабыми кислотными свойствами HCO_3^- , а на второй стадии — значительно более сильная угольная кислота. Очевидно, что имеется обратное соотношение между силой кислоты и способностью ее анионов к гидролизу:



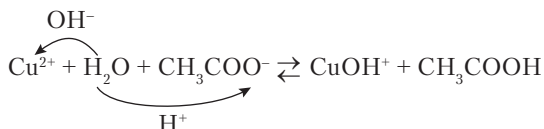
Чем сильнее кислота, тем в меньшей степени гидролизует ее соль при прочих равных условиях.



Задание 7.7. По аналогии с приведенным выше выводом сформулируйте, как связана сила основания со степенью гидролиза соответствующего ему катиона в составе соли.

Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, не гидролизует, так как ее ионы не соединяются в растворе

с ионами воды. Напротив, соли, состоящие из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот, гидролизуются наиболее сильно. В растворе ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ионы меди связывают ионы OH^- , а ацетат-ионы — H^+ :

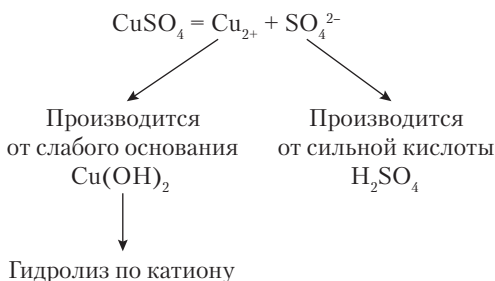


В результате этой реакции в растворе не появляется существенного избытка ни ионов H^+ , ни OH^- . Среда остается приблизительно нейтральной, но степень гидролиза солей этого типа наиболее велика. Некоторые из них, образованные трехзарядными катионами и анионами слабых газообразных кислот, — Al_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ — полностью разлагаются водой.

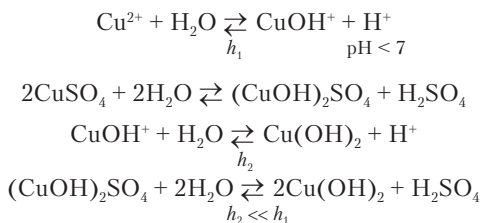


Пример 7.3. Рассмотрим, как написать реакции гидролиза произвольно взятой соли. Пусть это сульфат меди CuSO_4 .

Решение. Сначала определяют тип соли и характер гидролиза:



Затем пишут уравнения в ионной и молекулярной форме по стадиям и указывают pH раствора:



7.1.5. Амфотерные вещества

Вещество может проявлять не только кислотные или основные свойства, но и то и другое одновременно. Тогда это *амфотерное* вещество. Амфотерные вещества есть среди оксидов и гидроксидов, солей, органических соединений.



Опыт 7.2. В двух стаканах получают взвесь нерастворимых в воде гидроксидов магния и цинка (рис. 7.3, 1). Затем проверяют, как действуют на оба вещества кислота и щелочь (рис. 7.3, 2). Гидроксид магния реагирует только с кислотой, проявляя основные свойства:

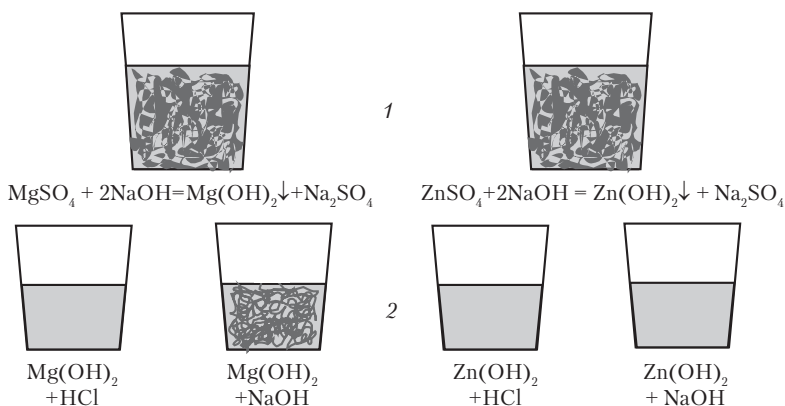
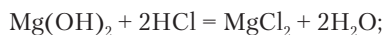
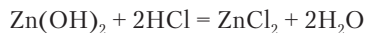


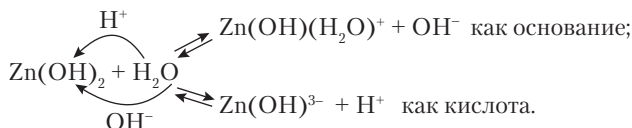
Рис. 7.3. Реакции гидроксидов магния и цинка с кислотой и щелочью (схема к опыту 7.2)

Гидроксид цинка вступает в реакции нейтрализации и с кислотой, и со щелочью, проявляя амфотерность:



Реакция гидроксида цинка со щелочью показывает, что это вещество проявляет кислотные свойства, связывая два дополнительных иона OH^- с образованием комплексного соедине-

ния. Первые стадии ионизации гидроксида цинка по основному и кислотному типу можно представить следующими реакциями:

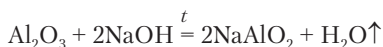


Вторые стадии ионизации как по кислотному, так и по основному типу протекают в незначительной степени.

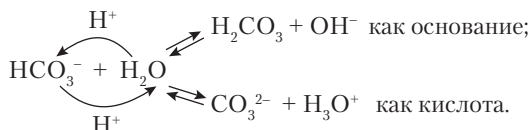


Задание 7.8. К 100 г раствора нитрата цинка с массовой долей 5,67% добавили 4,68 г гидроксида калия. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

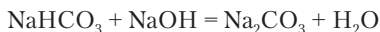
Кроме Zn(OH)_2 есть и другие амфотерные гидроксиды: Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 . Они растворяются в разбавленных растворах кислот и щелочей. Слабая амфотерность есть у Fe(OH)_2 и Cu(OH)_2 . У этих гидроксидов преобладают основные свойства, и идет нейтрализация с разбавленными растворами кислот. Кислотные свойства проявляются только при действии концентрированных щелочей. Амфотерными веществами оказываются и оксиды, соответствующие всем перечисленным гидроксидам. Нагревая их с твердыми щелочами, можно получить кислородсодержащие соли, аналогичные солям обычных кислот:



Из других амфотерных веществ отметим кислые соли. Гидрокарбонат-ион HCO_3^- в некоторой степени ионизируется и одновременно гидролизуется:



Опыт 7.3. В два стакана помещают насыщенный раствор гидрокарбоната натрия ($\omega = 8,8\%$) вместе с осадком кристаллической соли. В один стакан добавляют гранулы твердого гидроксида натрия. При перемешивании осадок растворяется:



В другой стакан добавляют кристаллы лимонной кислоты. Осадок тоже растворяется:

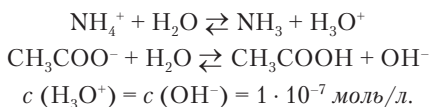


Основные свойства иона HCO_3^- сильнее, чем кислотные. Поэтому раствор гидрокарбоната натрия имеет слабощелочную реакцию.



Задание 7.9. Рассмотрите вопрос: можно ли считать амфотерными веществами основные соли?

Амфотерными веществами, в принципе, являются все соли, потому что их катионы — кислоты, а анионы — основания. Практически амфотерность обнаруживается у солей слабых кислот и оснований. Идеально амфотерная соль ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. В его растворе $\text{pH} = 7$. Катион NH_4^+ и анион CH_3COO^- — одинаковые по силе кислота и основание:



Задание 7.10. Напишите химические реакции ацетата аммония с соляной кислотой и гидроксидом натрия.

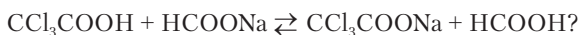
Амфотерность проявляют и многие органические соединения. Среди них аминокислоты, из которых образуются белки, и сами белки.

Вопросы и задачи

1. Сравните кислотные свойства SO_2 , SO_3 и CO_2 . Расположите их в порядке усиления кислотных свойств.
2. Можно ли сульфат аммония назвать кислотой, а карбонат калия основанием?
3. Напишите уравнения реакций, которые пойдут при смешивании попарно растворов следующих веществ: хлорид натрия, нитрат свинца(II), сульфат аммония, гидроксид калия.
4. Укажите кислоту и основание в реакции:

$$\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$$
5. Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения реакций с водой для следующих соединений: щавелевая кислота, нитрат калия, гидрокарбонат рубидия, фосфат натрия.

6. Какой анион наиболее сильное основание: CO_3^{2-} , CH_3COO^- , ClO^- ?
7. К раствору, содержащему нитраты серебра и свинца, постепенно добавляют раствор хлорида кальция. Напишите уравнения реакций в той последовательности, в какой они реально будут идти.
8. Напишите реакции гидролиза солей: карбонат калия, гипохлорит натрия NaClO , сульфат железа(II), нитрат цинка, ацетат марганца(II).
9. Какое число ионов меди содержится в 1 л насыщенного раствора сульфида меди (см. с. 253).
10. Степень гидролиза карбоната натрия в растворе с концентрацией 0,1 моль/л по первой стадии составляет 4%. Рассчитайте pH раствора.
11. Напишите уравнение реакции в растворе между гидросульфитом кальция и сульфидом натрия.
12. В каком направлении смещено равновесие реакции



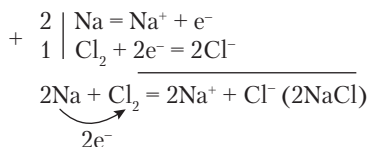
7.2. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

7.2.1. Сущность и основные понятия

Образование полярных и ионных связей между атомами означает, что одни атомы имеют избыточное число электронов, а у других недостаток электронов. Причиной этого являются различия в электроотрицательности атомов.

Заряды на атомах появляются или изменяются в процессе взаимодействия веществ. Это отражается в схемах электронного баланса.

Например, в составе хлорида натрия ионы натрия и хлора возникают при химической реакции между простыми веществами. Внешний электрон с подуровня 3s натрия переносится на частично заполненную орбиталь в подуровне 3p хлора, так как электроотрицательность натрия ($\chi = 0,9$) значительно меньше электроотрицательности хлора ($\chi = 3,0$). Коротко говоря, атом натрия теряет электрон, а атом хлора приобретает его:



Атомы натрия, отдающие электроны, играют роль *восстановителя* и в процессе реакции *окисляются*. Атомы хлора принимают электроны, играя роль *окислителя*, и при этом *восстанавливаются*. Реакцию можно охарактеризовать как *окисление* натрия и *восстановление* хлора.

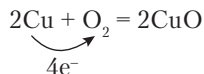


Реакции, в ходе которых идет передача электронов от одних атомов к другим, называются реакциями окисления-восстановления.

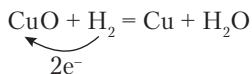
Окислением называется потеря электронов.

Восстановлением называется присоединение электронов.

Термины «окисление» и «восстановление» взяты из металлургии. Окисление в металлургии — это соединение металла с кислородом:



При этом металл теряет электроны. Потерю электронов стали называть окислением и во всех других реакциях. Получение металла из оксида естественно назвать восстановлением, т.е. возвращением в исходное состояние:



При восстановлении металл принимает электроны. Присоединение электронов стали называть восстановлением и во всех других реакциях.

Заряды на атомах имеются как в ионных, так и в молекулярных веществах. В последних смещение связывающих электронов к одному из двух атомов относительно невелико. Возникающие электрические заряды называют *частичными*, $+\delta$ и $-\delta$. Подразумевается, что электроны в процессе своего движения большее время пребывают вблизи более электроотрицательного атома. Этим и создается эффект частичного заряда. Например, в молекуле хлороводорода заряд атома хлора $-0,17$, а атома водорода $+0,17$, или 17% от заряда электрона. При рассмотрении многих вопросов, связанных с окислительно-восстановительными реакциями, истинная величина заряда не имеет значения, и принято

считать, что в молекуле HCl водород окислен до состояния $+1$, а хлор восстановлен до состояния -1 . Эти целые числа называются *степенями окисления*. Для обозначения состояния атома они записываются над символом элемента:



Степень окисления (СО) — это формальный заряд атома, равный числу электронов, частично или полностью переданных более электроотрицательным атомам при образовании связей с ними (СО положительна) или принятых от менее электроотрицательных атомов (СО отрицательна).

Изменение степеней окисления атомов является признаком окислительно-восстановительной реакции.

Передача электронов в виде электронной пары от основания к кислоте происходит и в кислотнo-основной реакции, но это не ведет к изменению степеней окисления, так как атом-донор в такой реакции имеет бóльшую электроотрицательность, чем атом-акцептор. Электронная пара, создающая связь между ними, остается принадлежащей донору более чем наполовину. Поэтому и сохраняются исходные степени окисления.

По абсолютной величине степень окисления совпадает с валентностью атомов, кроме тех случаев, когда рассматриваемый атом одновременно связан как с более, так и с менее электроотрицательными атомами. Степени окисления рассчитывают на основе следующих правил.

1. Связи между одинаковыми атомами на степень окисления не влияют. Это означает также, что степени окисления атомов в простых веществах равны нулю.
2. В сложных веществах постоянные степени окисления имеют:
 - -2 — кислород во всех соединениях, кроме пероксидов $\begin{smallmatrix} -1 & -1 & +2 \end{smallmatrix}$ ($-\text{O}-\text{O}-$), OF_2 и супероксидов;
 - -1 — фтор; остальные галогены — хлор, бром и йод — во всех соединениях, кроме соединений с кислородом; водород в соединениях с металлами и кремнием;
 - $+1$ — водород в соединениях с большинством неметаллов, кроме кремния; элементы группы IА от лития до франция;

- $+2$ — элементы группы IIА от бериллия до радия; цинк;
 - $+3$ — алюминий.
3. В частице, состоящей из нескольких атомов, сумма степеней окисления всех атомов равна ее заряду.

Применяя эти правила, можно определять степени окисления остальных атомов.



Пример 7.4. Какую степень окисления имеет хром в ионе Cr^{3+} ?

Решение. У одноатомного иона заряд совпадает со степенью окисления: $\overset{+3}{\text{Cr}}$.

Пример 7.5. Определите CO атомов в анионе SeO_4^{2-} .

Решение. У кислорода постоянная $\text{CO} -2$. Степень окисления x селена определим по правилу 3:

$$x + 4(-2) = -2; x = +6.$$

$\overset{+6}{\text{Se}}\overset{-2}{\text{O}_4}^{2-}$.
Ответ: SeO_4^{2-} .

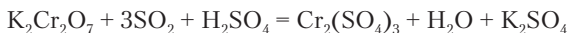
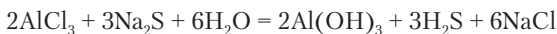
Пример 7.6. Определите степени окисления атомов в дисульфиде калия K_2S_2 .

Решение. $\text{CO}(\text{K}) = +1$ (правило 2). Степень окисления серы x определяем из уравнения $2(+1) + 2x = 0$; $x = -1$. Сера в данном веществе двухвалентна ($\text{K}^+-\text{S}-\text{S}-\text{K}^+$), но связь между атомами серы на степень окисления не влияет. Поэтому валентность и степень окисления серы в данном случае оказались разными.



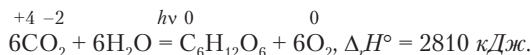
Задание 7.11. Определите степени окисления атомов в формальдегиде CH_2O . Нарисуйте структурную формулу формальдегида. Сделайте выводы из результата.

Задание 7.12. Являются ли следующие химические реакции окислительно-восстановительными?



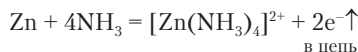
Реакции окисления-восстановления находят широкое практическое применение: сжигание всевозможных видов топлива, получение металлов и множества неорганических и органических химикатов. Все высшие животные и растения дышат, поглощая из воздуха кислород, служащий окислителем в экзотерми-

ческих реакциях с продуктами превращения глюкозы и жиров. Фотохимическая реакция фотосинтеза в листьях растений также окислительно-восстановительная:



Задание 7.13. Какую роль в реакции окисления-восстановления играет атом, у которого CO : а) понижается; б) повышается?

Наиболее прямым и естественным применением реакций окисления-восстановления в энергетике, и к тому же выявляющим их электронную сущность, можно считать получение электрической энергии в *гальванических элементах*. В быту их называют *батареями*, а используют для приведения в действие часов, телефонов, плееров и т.д. В смеси реагирующих веществ хаотически переносятся электроны от частиц восстановителя к частицам окислителя, и электрический ток как направленное движение зарядов не возникает. В гальваническом элементе окислитель и восстановитель помещаются раздельно, без непосредственного контакта. Поэтому обычная реакция идти не может. В одной из распространенных разновидностей гальванического элемента (рис. 7.4) восстановитель цинк берется в виде стакана, заполненного раствором аммиака и хлорида аммония. К раствору обычно добавляют крахмал для придания вязкости. В раствор опускают графитовый стержень, покрытый спрессованной смесью угля и оксида марганца(IV) — окислителя. Система герметически закупорена битумом. На поверхностях соприкосновения раствора с цинком и с оксидом марганца возникают электрические заряды и соответствующие им скачки потенциала. Поверхность цинка несет отрицательный заряд, превышающий заряд на оксиде марганца (в готовом элементе цинковый электрод помечен знаком «—»). Электроны не могут двигаться от цинка к марганцу через раствор, но их поток обнаруживается в виде электрического тока, как только цинк и графит соединяют внешним металлическим проводником. Это значит, что гальванический элемент заработал. По мере потери электронов, ионы цинка переходят в раствор и с молекулами аммиака образуют комплексный ион:



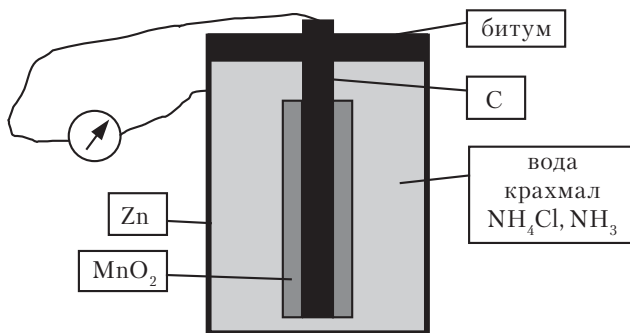
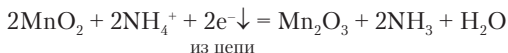
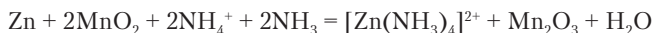


Рис. 7.4. Устройство гальванического элемента

Атомы марганца в оксиде, принимая по одному электрону, меняют степень окисления $+4 \rightarrow +3$, и при этом лишний кислород O^{2-} переходит в раствор, соединяясь там с протонами от аммония:



Сложением двух реакций, идущих на электродах, получаем суммарное уравнение химической реакции в гальваническом элементе:



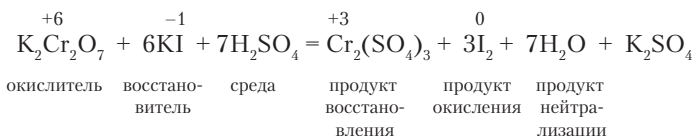
Таким образом, благодаря особому устройству системы, называемой гальваническим элементом, энергию, выделяющуюся в ходе окислительно-восстановительной реакции, удастся непосредственно реализовать в виде электричества.

7.2.2. Зависимость окислительно-восстановительных реакций от среды. Составление уравнений

Кроме окислителя и восстановителя, в реакциях с переносом электронов участвуют и некоторые дополнительные вещества, которые создают благоприятную для реакции среду, — кислота, щелочь, растворитель. Реакции оказываются зависящими от среды. Составление уравнений реакций при этом усложняется.



Опыт 7.4. Постепенно добавляют раствор дихромата калия (оранжевый) к раствору йодида калия (бесцветный). В смеси появляется окраска дихромата калия. Это признак того, что вещества не реагируют. К полученной смеси добавляют серную кислоту. Окраска раствора немедленно изменяется на красно-коричневую, что указывает на выделение йода:



Оказалось, что эта реакция не идет в нейтральной среде, но идет в кислой. Дихромат калия как окислитель наиболее сильно действует в кислой среде.



Опыт 7.5. Один из самых известных окислителей — перманганат калия. В кислой, нейтральной и щелочной среде он восстанавливается до разных продуктов. Добавляя его розово-фиолетовый раствор к трем бесцветным растворам сульфита натрия с определенной средой, наблюдают разное изменение окраски (рис. 7.5). В растворах идут разные реакции:

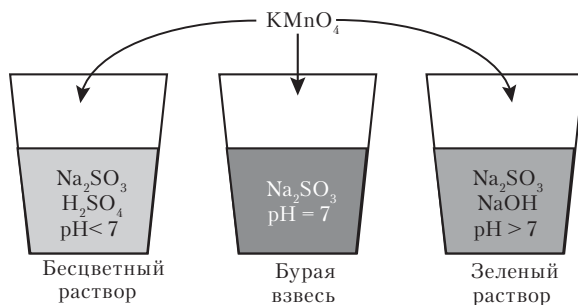
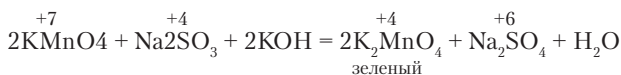
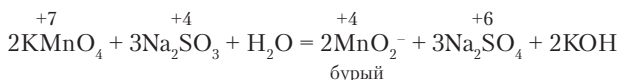
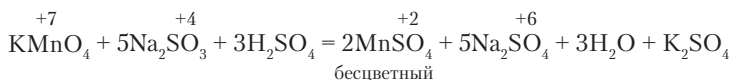


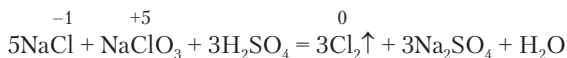
Рис. 7.5. Изменение окраски растворов при реакциях KMnO₄ в разных средах (схема к опыту 7.5)

При изменении среды может наблюдаться еще одно явление — меняется направление реакции. Газообразный хлор поглощается горячим раствором щелочи. При этом хлор *диспропорционирует* — часть атомов хлора принимает, а часть отдает электроны:



Диспропорционирование — окислительно-восстановительная реакция, в которой атомы одного элемента переходят в более низкую и более высокую степень окисления.

В присутствии серной кислоты идет реакция, обратная диспропорционированию:



Участие среды в реакциях окисления-восстановления и ее влияние на их ход объясняется изменением кислотных и основных свойств атомов при изменении степеней окисления.



При повышении степени окисления усиливаются кислотные (акцепторные) свойства атома и ослабевают основные (донорные) свойства. При понижении степени окисления изменения носят обратный характер.

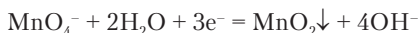
Сильная кислота Mn^{7+} прочно соединяется с основанием O^{2-} , образуя сложный ион MnO_4^- . Когда марганец как окислитель принимает электроны и понижает степень окисления, его кислотные свойства ослабевают. Кислород как основание, связанный с марганцем уже менее прочно, начинает реагировать с ионами водорода:



В фигурные скобки заключена гипотетическая частица. Большая концентрация ионов водорода (среда кислая) способствует освобождению марганца от кислорода и смещению равновесия вправо. При недостаточной концентрации ионов водорода кислород O^{2-} реагировал бы с молекулами воды, создавая щелочную среду:



а для марганца оказалось бы предпочтительнее принять только 3 электрона и сохранить часть связей с кислородом:



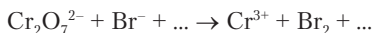
В нейтральной среде, как мы уже видели, идет именно эта реакция. Можно сделать следующий вывод.



Протеканию реакции окисления-восстановления способствует среда, нейтрализующая продукты, которые могли бы образоваться при проведении этой же реакции в нейтральной среде.



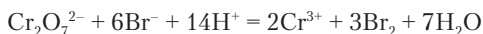
Пример 7.7. Какая среда способствует протеканию следующей реакции?



Решение. Кислород, связанный с хромом, при понижении степени окисления хрома будет реагировать с водой:



Равновесие смещается вправо при нейтрализации образовавшихся ионов OH^- кислотой. Следовательно, для проведения реакции следует выбрать кислую среду:



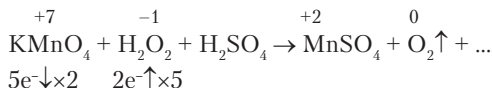
Определение стехиометрических коэффициентов для уравнений реакций окисления-восстановления основано на равенстве числа отданных и принятых электронов. В каждом случае следует также понять роль отдельных веществ в реакции — окислитель, восстановитель и т.д. (это показано на примере в опыте 7.4). Составляя уравнение, можно пользоваться специальной системой записи, а при наличии достаточного навыка считать электроны в уме.



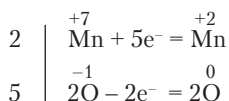
Пример 7.8. Составьте уравнение реакции



Определим и напомним степени окисления над теми атомами, которые меняют их, а также укажем число принимаемых и отдаваемых электронов:

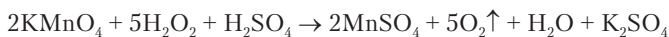


Чаще это записывают в виде электронного баланса:



Берем два атома О, так как в молекуле H_2O_2 их тоже 2.

Пишем реакцию с коэффициентами у *главных* веществ (окислитель, восстановитель, продукт восстановления, продукт окисления), а также добавляем воду, которая получается как продукт нейтрализации, и сульфат калия. Последнее вещество — продукт ионного обмена, составленный из ионов, не участвовавших в реакции, но имевшихся в исходных веществах.



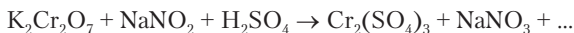
Коэффициент при серной кислоте определим по числу ионов SO_4^{2-} в солях справа. После этого увидим, что коэффициент при молекулах воды определяется общим числом атомов водорода в перекиси водорода и серной кислоте:



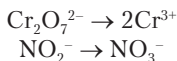
Определять стехиометрические коэффициенты можно также методом *полуреакций*. Полуреакции у нас уже были написаны при рассмотрении гальванического элемента. В этом методе оперируют только реальными молекулами и ионами, имеющимися в растворах. Степени окисления при составлении полуреакций не нужны, но их иногда можно вычислять для контроля правильности рассуждений.



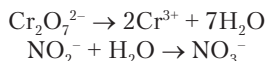
Пример 7.9. Составьте уравнение реакции методом полуреакций.



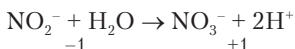
В этой реакции происходят следующие превращения ионов:



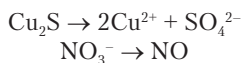
При записи схем превращений уже уравнено число атомов хрома и азота. Теперь уравниваем кислород O^{2-} добавлением соответствующего числа молекул растворителя:

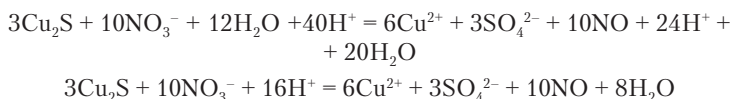


Водород уравниваем добавлением H^+ , имея в виду, что реакция идет в кислой среде:

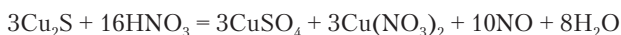

$$\begin{array}{l|l} 1 & \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - \text{восстановление;} \\ 3 & \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- - \text{окисление.} \end{array}$$
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{NO}_2^- + 14\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{NaNO}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{NaNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$$
$$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{NO} + \dots$$

Решение. Сульфид меди(I) — нерастворимое в воде вещество, а азотная кислота и сульфат меди — сильные электролиты. Исходя из этого, начинаем составлять полуреакции:


$$\begin{array}{l|l} 3 & \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 10\text{e}^- \\ 10 & \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$



Азотная кислота в этой реакции играет двойную роль — окислитель и среда. Этим и объясняется, что коэффициенты к ионам одного вещества оказались различными. Взяв для азотной кислоты в молекулярном уравнении больший коэффициент, мы далее увидим, что лишних ионов NO_3^- не появилось. Они образуют нитрат меди. Этот продукт обнаружился в результате определения стехиометрических коэффициентов:



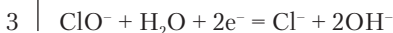
Применение метода полуреакций к реакциям в щелочной среде отличается тем, что кислород O^{2-} в реагирующие частицы добавляют из ионов OH^- , а связывают молекулами воды ($\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$). Водород H^+ берут из молекул воды, а связывают ионами OH^- . В реакциях, идущих в нейтральной среде, слева в уравнении в качестве среды могут быть только молекулы воды, а продуктами в разных случаях оказываются как H^+ , так и OH^- .



Пример 7.11. Составьте уравнение реакции в щелочной среде:



Решение:



7.2.3. Сила окислителей и восстановителей. Направление реакций

В ходе реакции окислитель превращается в *сопряженный восстановитель* (продукт восстановления), а восстановитель — в *сопряженный окислитель* (продукт окисления). Их рассматривают как *окислительно-восстановительные пары*:



В гальваническом элементе окислительно-восстановительная пара создает окислительно-восстановительный (редокс¹) потенциал E . В стандартном состоянии, когда концентрации окислителя, сопряженного восстановителя и среды (H^+ или OH^-) равны 1 моль/л, потенциал принимает значение стандартного потенциала E° . Это количественная характеристика свойств данной окислительно-восстановительной пары: чем выше E° , тем сильнее окислитель, чем ниже E° , тем сильнее восстановитель.



Задание 7.14. В приведенной выше схеме $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ В}$. Объясните взаимосвязь между значениями E° обеих пар и направлением передачи электронов.

Реакция окисления-восстановления самопроизвольно идет от более сильных окислителя и восстановителя как исходных веществ к более слабым окислителю и восстановителю — продуктам реакции. Напомним, что так же идут и кислотно-основные реакции — от более сильных кислоты и основания к более слабым продуктам. По мере протекания реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, и они действуют все слабее. Вспомним, что интенсивность действия вещества зависит не только от его природы, но и от концентрации. Поэтому в реакциях окисления-восстановления наступает состояние равновесия. Реакция идет слева направо тем полнее, чем больше разность стандартных редокс-потенциалов участвующих пар.

В табл. 7.1 приведены некоторые окислительно-восстановительные пары в порядке ослабления окислительных свойств и усиления восстановительных. Направление самопроизвольной реакции можно определить по относительному положению двух

¹ *Reduction* — восстановление, *oxidation* — окисление.

участвующих в реакции пар. Отдельно помещены данные для редокс-пар, действующих в кислой и щелочной среде. Сравнивать силу окислителей и восстановителей можно при условии одинаковой среды.

Таблица 7.1

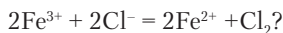
Редокс-пары в порядке ослабления окислителей и усиления восстановителей

Окислитель	Восстановитель	Среда	E° , В (25 °С)
F_2	F^-	к	+2,866
O_3	$O_2 + H_2O$	к	+2,076
H_2O_2	H_2O	к	+1,776
MnO_4^-	Mn^{2+}	к	+1,507
$HClO$	Cl^-	к	+1,482
PbO_2	Pb^{2+}	к	+1,455
ClO_3^-	Cl^-	к	+1,47
BrO_3^-	Br^-	к	+1,423
Cl_2	Cl^-	к	+1,35827
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	к	+1,232
MnO_2	Mn^{2+}	к	+1,224
O_2	H_2O	к	+1,229
Br_2	Br^-	к	+1,0873
HNO_2	NO	к	+0,983
NO_3^-	NO	к	+0,957
Hg^{2+}	Hg	к	+0,851
Ag^+	Ag	к	+0,7996
Fe^{3+}	Fe^{2+}	к	+0,771
O_2	H_2O_2	к	+0,695
H_3AsO_4	$HAsO_2$	к	+0,560
I_2	I^-	к	+0,5355
Cu^{2+}	Cu	к	+0,3419
S	H_2S	к	+0,142
SO_4^{2-}	SO_2	к	+0,172
Sn^{4+}	Sn^{2+}	к	+0,151
H^+	H_2	к	0

Окислитель	Восстановитель	Среда	E° , В (25 °C)
Pb^{2+}	Pb	к	-0,1262
Sn^{2+}	Sn	к	-0,1375
Fe^{2+}	Fe	к	-0,447
Zn^{2+}	Zn	к	-0,7618
Al^{3+}	Al	к	-1,662
Ca^{2+}	Ca	к	-2,868
Li^+	Li	к	-3,0401
H_2O_2	OH^-	щ	+0,878
ClO^-	Cl^-	щ	+0,81
BrO^-	Br^-	щ	+0,761
ClO_3^-	Cl^-	щ	+0,62
MnO_4^-	MnO_2	щ	+0,595
MnO_4^{2-}	MnO_4^{2-}	щ	+0,558
IO^-	I^-	щ	+0,485
O_2	OH^-	щ	+0,401
O_3	$O_2 + OH^-$	щ	+1,24
NO_3^-	NO_2^-	щ	+0,01
$Cu(OH)_2$	Cu_2O	щ	-0,08
CrO_4^{2-}	$[Cr(OH)_4]^-$	щ	-0,13
NO_2^-	NO	щ	-0,46
S	S^{2-}	щ	-0,47627
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	щ	-0,56
SO_3^{2-}	S	щ	-0,66
H_2O	H_2	щ	-0,8277
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	щ	-0,93
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	Zn	щ	-1,199



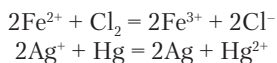
Задание 7.15. Пойдет ли самопроизвольно реакция



Решение. Окислитель Fe^{3+} (слева в реакции) слабее, чем Cl_2 (справа в реакции), так как пара Fe^{3+}/Fe^{2+} находится в таблице ниже, чем пара Cl_2/Cl^- . Реакция не идет. Или точнее: равновесие сильно смещено влево.



Задание 7.16. Какая из двух реакций, по вашему мнению, может оказаться практически обратимой? В каком направлении смещено ее равновесие?



Данные табл. 7.1 относятся только к водным растворам окислителей и восстановителей. При реакциях в отсутствие воды можно делать лишь ориентировочные выводы для редокс-пар, далеко отстоящих одна от другой в таблице.

При необходимости окислить какие-либо вещества обычно выбирают сильные окислители. В табл. 7.1 это первые 15–20 окислителей в кислой среде и первые 8–10 окислителей в щелочной среде. В качестве окислителей часто применяют галогены, перекись водорода, озон, перманганат и дихромат калия, гипохлориты (соли с анионом ClO^-) и др. Если какое-то вещество требуется восстановить, то, соответственно, выбирают восстановители, расположенные в конце таблицы. В качестве восстановителей в кислой среде применяют металлы, соли олова(II), оксид серы(IV). В щелочной среде также применяют металлы, сульфит натрия и др.

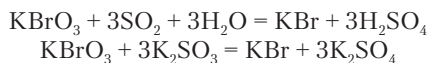


Пример 7.12. Требуется осуществить превращение $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$. Подходят ли для этой цели хлорид олова(IV), кислород, йод, медь?

Решение. Это превращение представляет собой окисление серы от $\text{CO} -2$ до 0. Металлическая медь не является окислителем, а Sn^{4+} в SnCl_4 недостаточно сильный окислитель, так как в таблице находится ниже серы. Кислород и йод по силе достаточны для окисления сероводорода. Однако кислород в растворе реагирует медленно. Лучше использовать йод. Можно применить и другие окислители, находящиеся в таблице выше серы.

Пример 7.13. Требуется получить бромид калия, имея бромат калия. Предложите среду и реагент для этого превращения.

Решение. Задание состоит в превращении $\text{KBrO}_3 \xrightarrow{+5} \text{KBr} \xrightarrow{-1}$. Бромат калия — соль достаточно сильной кислоты HBrO_3 . Бромид калия тоже соль сильной кислоты. Эти соли существуют в любой среде. Поэтому превращение можно провести в любой среде. Можно взять оксид серы(IV) или сульфит калия:



7.2.4. Электролиз

В разделе 1.4 упоминалось, что воду можно разложить электролизом. Для этого в воду, содержащую подходящую соль (например, сульфат натрия), опускают электроды и пропускают постоянный ток. На электродах выделяются газы — водород и кислород. В чем же сущность электролиза? Уравнение химической реакции можно рассматривать в прямом и обратном направлении. Пусть в прямом направлении окислительно-восстановительной реакции электроны самопроизвольно переходят от восстановителя к окислителю. В противоположном направлении электроны могут переходить только принудительно под действием внешней разности потенциалов.



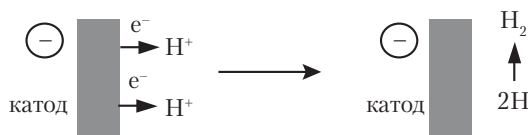
Электролизом называется проведение несамопроизвольной окислительно-восстановительной реакции с затратой электрической работы.

Устройство для проведения электролиза называется *электролизером* или *электролизной ячейкой* в зависимости от размера. Это емкость с раствором или расплавом электролита и опущенными в него электродами из металла или графита. Одним из электродов может служить металлический материал емкости. К электродам прикладывают разность потенциалов от внешнего источника постоянного тока. Отрицательный электрод — *катод* — отдает электроны частицам вещества в электролите и восстанавливает их. Положительный электрод — *анод* — отбирает электроны от частиц в электролите, окисляя их. Процесс электролиза идет только при достаточной разности потенциалов между электродами, обеспечивающей затрату необходимой работы.

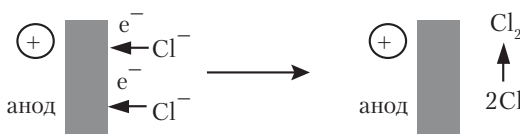


Задание 7.17. Напишите схему электронного баланса для реакции разложения воды электролизом.

Рассмотрим электролиз хлороводорода в водном растворе. Ионы водорода движутся к катоду и получают от него электроны. Атомы водорода соединяются в молекулы, и из электролита вблизи катода выделяется газообразный водород:



Ионы хлора движутся к аноду и отдают электроны. Атомы хлора тоже соединяются в молекулы, и выделяется газообразный хлор:



Суммарная реакция в электролизере выражается уравнением $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$.

Газы, выделяющиеся при электролизе на аноде и катоде, не должны смешиваться, так как между ними возможна самопроизвольная химическая реакция. Замкнутое пространство над анодом и катодом разделяют перегородкой, а газообразные вещества перекачивают в баллоны (рис. 7.6).

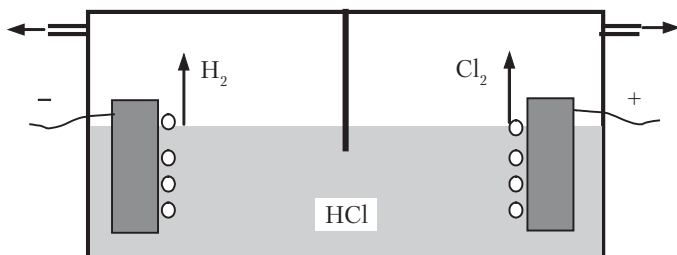
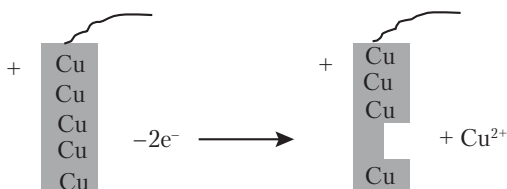
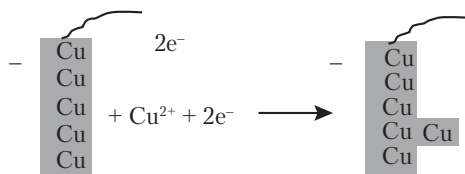


Рис. 7.6. Схема устройства электролизера

Электролиз применяют для получения многотоннажных химических продуктов, очистки металлов, нанесения защитных покрытий. Рассмотрим еще процесс очистки меди электролизом. В этом случае в реакции электролиза участвует материал анода. Катодом служит тонкая пластина чистого металла, а анодом — слиток *черновой* (неочищенной) меди. На аноде атомы меди теряют электроны и переходят в раствор:



В электролите ионы меди движутся к катоду, получают с него электроны и осаждаются на поверхности в виде чистого металла:



Анод постепенно растворяется, а на катоде наращивается чистая медь. Некоторые примеси осаждаются на дно электролизера, а другие остаются в электролите. На аноде и катоде идут противоположные процессы с одним и тем же элементом, и в результате суммарная реакция при очистке металла электролизом отсутствует.

Расчеты, связанные с процессами электролиза, ничем, в принципе, не отличаются от расчетов по обычным уравнениям химических реакций. В уравнениях, содержащих электроны, последние рассматриваются как одно из участвующих в реакции веществ, и к ним можно применить стехиометрическое правило. Например, для реакции $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ по стехиометрическому правилу

$$\frac{n(\text{Cu}^{2+})}{1} = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{n(\text{Cu})}{1}.$$

Количество вещества электронов рассчитывают на основе электрических измерений:

$$n(e)^- = \frac{I \Delta t}{F}, \quad (7.2)$$

где I — сила тока при электролизе в амперах ($1 \text{ A} = 1 \text{ Кл/с}$), Δt — продолжительность процесса электролиза, $F = 96\,485 \text{ Кл/моль}$ — постоянная Фарадея, численно равная заряду 1 моль электронов.



Пример 7.14. Для золочения ложки ее погрузили в качестве катода в раствор тетрахлороаурата натрия, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$. Электролиз продолжался 120 с при силе тока 0,5 А. Рассчитайте массу полученного покрытия.

Решение. В растворе находится комплексное соединение, распадающееся на ионы Na^+ и $[\text{AuCl}_4]^-$. На катоде идет реакция $[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$.

По стехиометрическому правилу

$$\frac{n(\text{Au})}{1} = \frac{n(e^-)}{3}; \quad \frac{m(\text{Au})}{M(\text{Au})} = \frac{I \Delta t}{3F}.$$

Рассчитываем массу выделившегося золота:

$$m(\text{Au}) = 0,5 \text{ Кл} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 120 \text{ с} \cdot 197 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / (3 \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,041 \text{ г}.$$

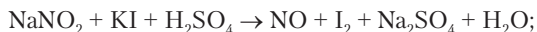
При электролизе возможны побочные реакции, из-за чего уменьшается количество полученного продукта. Реальный процесс электролиза характеризуется *выходом по току*:

$$\eta = \frac{m}{m'} = \frac{m \cdot \nu \cdot (e^-) \cdot F}{I \cdot \Delta t \cdot M}, \quad (7.3)$$

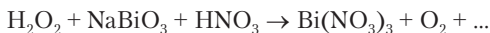
где m — масса продукта, m' — рассчитанная масса продукта, M — молярная масса продукта, $\nu(e^-)$ — стехиометрический коэффициент электронов в данном процессе.

Вопросы и задачи

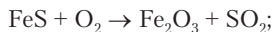
1. Рассчитайте степени окисления атомов в CaS , FeCl_2 , FeS_2 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2O_2 , KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, CH_3COOH , CaC_2O_4 , KBrO_3 , CaH_2PO_4 , POCl_3 , CH_4 , C_2H_6 , SiH_4 .
2. К какому типу (окислительно-восстановительная, кислотнo-основная) относится реакция $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{NaCl}$?
3. Укажите роль каждого вещества в следующих реакциях:

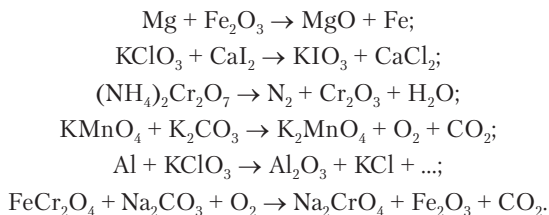


4. Какую роль играет перекись водорода в следующих реакциях:

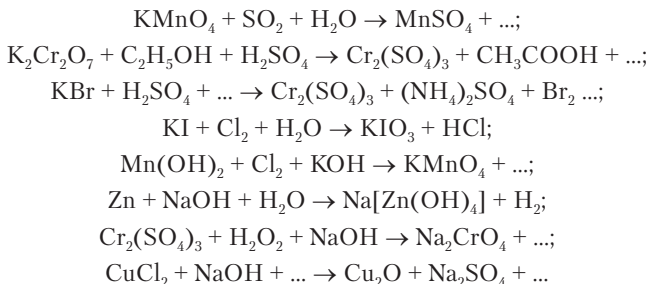


5. Составьте уравнения реакций:

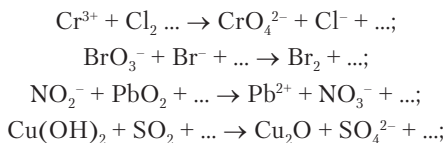




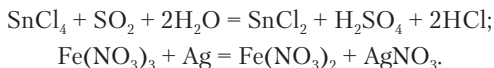
6. Составьте уравнения методом полуреакций:



7. В какой среде могут идти следующие реакции? Составьте уравнения:



8. В каком направлении смещено равновесие реакций:



9. Какое вещество можно взять для превращения $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}$:

а) MnSO_4 ; б) CuSO_4 ; в) SnSO_4 ?

10. Докажите, что реакции соединения простых веществ являются редокс-реакциями.

Человек

Неорганическая
химия

Глава 8

ВОДОРОД

8.1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Неорганическая химия — это раздел химии, предметом изучения которого являются все химические элементы и их соединения, кроме органических соединений. В разделе 3.2 уже сказано о том, что химические соединения со связями С–С и С–Н по причине их необычайной многочисленности, особых химических и физических свойств и биологической роли рассматриваются отдельно в органической химии. Следует учитывать, что деление химических соединений на неорганические и органические, а химической науки на неорганическую и органическую химию остается условным. С чисто химической точки зрения это деление в начале XIX в. (когда были введены понятия неорганической и органической химии) было достаточно обоснованным, потому что большинство известных тогда неорганических соединений — это твердые, относительно тугоплавкие и негорючие вещества (имеют ионные и каркасные структуры), а органические — очень часто газообразные и жидкие, термически неустойчивые, горючие вещества (имеют молекулярные структуры). В современной химии известно много неорганических соединений с молекулярной структурой, а органических соединений — с ионной структурой. Кроме того, атом любого химического элемента может образовывать связи с углеродом в молекулах органических веществ (элементорганические, металлоорганиче-

ские соединения), а органические вещества, содержащие атомы азота, кислорода, серы и других неметаллов, могут соединяться с атомами и ионами металлов, образуя многочисленные комплексные соединения (их называют комплексные соединения с органическими лигандами). Поэтому неорганическая и органическая химия неразрывно связаны между собой не только через общность основных законов химии, но и через взаимное проникновение классов веществ. Эти части химической науки с течением времени не обособляются, а интегрируются — взаимно обогащаются идеями и открытиями.

Изучение неорганической химии начинается с водорода — простейшего по строению атома и первичного химического элемента. Водород первичен не только по положению в таблице Менделеева, но и по происхождению. Наука не ограничивается констатацией факта, что в природе есть такие-то химические элементы. Появляется и должен решаться также и вопрос об их происхождении.

По наблюдательным данным астрономии и астрофизики, Вселенная возникла около 15 миллиардов лет тому назад в результате необъясненного события, называемого Большим взрывом. В расширяющемся сгустке материи шли превращения частиц, в результате которых образовалась горячая плазма, состоящая из протонов, ядер гелия и электронов. При дальнейшем расширении и падении температуры электроны соединились с ядрами, образовав атомы водорода и гелия.

Постепенно происходила фрагментация газа на сгустки, которые под действием силы гравитации сжимались, образовав звезды. В центральных областях звезд при температуре порядка 10^{10} К начались ядерные реакции образования из водорода и гелия более тяжелых химических элементов до № 26 (железо) включительно. Во Вселенной наблюдаются взрывы звезд. Светимость звезды необычайно возрастает. Такую звезду называют *сверхновой*. При взрыве образуются все элементы, следующие за железом. Звезда сбрасывает значительную часть своей массы, и окружающее пространство обогащается разными видами атомов. В газопылевых туманностях образуются звезды следующего поколения, и планеты, содержащие весь набор химических элементов.

За 15 миллиардов лет превращению подверглась небольшая доля водорода и гелия. По числу атомов во Вселенной приблизительно 90% водорода (70% по массе), 10% гелия и 1% всех остальных элементов. При образовании Земли из газопылевого облака в процессе сжатия и конденсации вещества произошла значительная потеря легких газов. Поэтому в среднем на Земле водород составляет менее 1% по массе и 17% по числу атомов.



Задание 8.1. Земная кора и гидросфера содержат 49,2% кислорода и 0,7% водорода по массе. Сколько атомов водорода приходится на 100 атомов кислорода?

Задание 8.2. Какие природные соединения водорода вам известны?

8.2. АТОМ ВОДОРОДА

Обычный атом водорода представляет собой подвижную систему, состоящую всего из двух субатомных частиц — p^+ и e^- . Это один из двух природных изотопов водорода, составляющий по массе 99,98%.

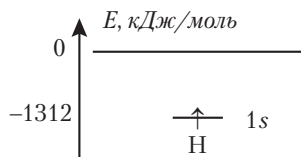


Задание 8.3. Что вы знаете о других нуклидах, являющихся изотопами водорода? В случае необходимости вернитесь к разделу 5.2.2.

Рассмотрим вопрос о положении водорода в таблице Менделеева. Первый период составляют лишь два химических элемента — водород и гелий. Положение гелия как химически инертного элемента в группе VIIIA вполне определено. Тогда на долю водорода приходится не одна клетка в таблице, а целая полоса от I до VII группы. В какую из этих групп поместить водород? По строению атома он может быть отнесен и к группе IA, так как имеет лишь один электрон на внешнем уровне, и к группе VIIA, так как у него недостает лишь одного электрона для завершения этого уровня. Кроме того, у водорода, как и у углерода в группе IVA, имеется ровно половина от максимального числа электронов на соответствующем уровне. Свойства водорода тоже не дают возможности однозначно определить его место в одной из групп. Например, он образует двухатомные молекулы, как и элементы группы VIIA (от фтора до аста), но при давлении

$>10^8$ кПа переходит в металлическое состояние. Известно, что металлами являются элементы группы IA. Логичный выход — не делить полосу, где находится водород, на клетки. Это и будет соответствовать природе и свойствам водорода.

У атома водорода один электрон и одна валентная орбиталь. Электронная формула $1s^1$, энергетическая диаграмма



По величине относительной электроотрицательности ($\chi = 2,2$) водород стоит ниже почти всех неметаллов, кроме кремния, но выше большинства металлов. Из электронной структуры водорода следует, что он должен быть одновалентным, и это подтверждается всем материалом, рассмотренным в предыдущих разделах. Он образует молекулярные соединения с неметаллами (H_2O , HCl , CH_4) и солеобразные соединения с металлами (NaNH , CaH_2). Не известно устойчивых соединений водорода только с атомами благородных газов.



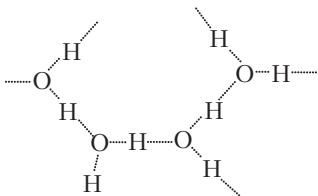
Задание 8.4. Какие степени окисления имеет водород в соединениях с неметаллами и металлами?

Наиболее электроотрицательные элементы фтор, кислород и азот дают с водородом сильно полярные связи. В соответствующих соединениях ядро водорода p^+ оказывается способным оторваться от своей частично уже утерянной электронной оболочки и перейти к аналогичному атому (F, O, N) другой молекулы. Об этом свойстве нам уже известно из теории кислот и оснований. В результате образуются различные ионы, в том числе и гидроксоний H_3O^+ , называемый для краткости ионом водорода. Следует все же ясно понять, что ион водорода в том смысле, как мы говорим об ионах металлов, не существует. Ионы металлов имеют электроны, определенные радиусы, представляют собой частицы *атомного* типа. Протон, остающийся от водорода после потери электрона, уже не вполне корректно считать заряженным ато-

мом. Это просто субатомная частица точечного размера. Поэтому протон переносится между электроотрицательными атомами с самой большой скоростью, известной в химии. Присоединение протона к молекуле или иону ведет к существенному изменению электронной структуры частицы и повышению химической активности. Протон оказывается катализатором многих реакций, особенно в органической химии. Во всем этом также проявляется исключительность водорода среди других химических элементов.

В некоторых случаях перескок протона может как бы приостановиться на стадии образования новой связи с тем атомом, к которому протон переходит, без полного разрыва имевшейся связи. Тогда водород объединяет две молекулы в единую частицу. Возникшая дополнительная связь называется *водородной связью*. Сам водород становится мостиком между двумя атомами: водородная связь $\cdots\text{H} -$ ковалентная связь.

Водородная связь коренным образом влияет на свойства некоторых веществ. Вода — при обычных условиях жидкость, а не газ именно потому, что водородные связи формируют цепочки из молекул, затрудняющие их переход в газообразное состояние:



Огромное значение имеет образование водородных связей в веществах живых организмов — белках, нуклеиновых кислотах и др.

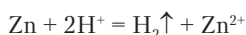
Водород, связанный с атомами, имеющими меньшую электроотрицательность, чем N, O и F, утрачивает подвижность, не образует водородные связи и ведет себя в целом подобно другим атомам. Так, водород в сероводороде не связывает отдельные молекулы в цепочки, и это вещество оказывается газом в соответствии с молекулярной структурой и небольшой молекулярной массой:

	H ₂ O	H ₂ S
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	+100	-59,55

8.3. ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Водород образует одно простое вещество — диводород H_2 . При нормальных условиях это самый легкий газ (плотность 0,0893 г/л) без цвета и запаха. Растворимость в воде небольшая: $K_v = 0,0221$ при 0 °С. Температура кипения водорода одна из самых низких (21,2 К). Хранят водород в стальных баллонах зеленого цвета с двумя красными полосами.

Известно много реакций, продуктом которых оказывается водород. В лаборатории его получают действием разбавленной серной (1:8) или соляной кислоты на цинк:



Реакцию обычно проводят в специальном приборе для получения газов — аппарате Киппа (рис. 8.1). В средний резервуар аппарата загружают металл в виде палочек или небольших слитков. Кислотой заполняются нижний и частично верхний резервуары. При открытом кране давлением раствора газ вытесняется, и кислота проникает в средний резервуар. Начинается реакция металла с кислотой, и выделяется водород. При закрытом кране газ вытесняет кислоту из среднего резервуара, и реакция прекращается. Водород, выходящий из аппарата Киппа, содержит примеси паров воды и хлороводорода (если была взята соляная кислота). Для удаления этих примесей газ пропускают через промывные склянки с водой и концентрированной серной кислотой.

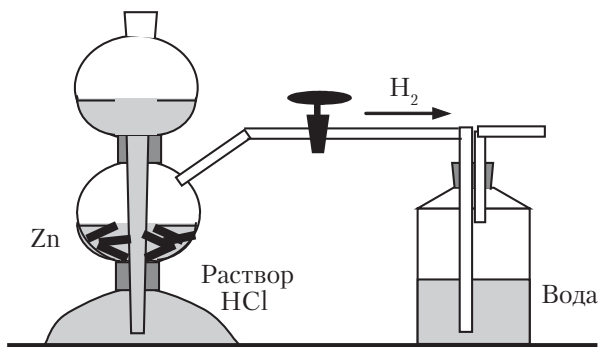
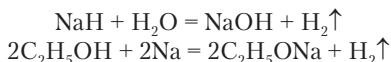


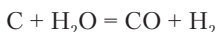
Рис. 8.1. Аппарат Киппа и промывалка

Водород образуется также при реакциях щелочных металлов и их гидридов с водой и спиртами:



Задание 8.5. Напишите реакцию калия с водой.

В промышленности водород получают в очень больших количествах в качестве сырья для производства аммиака, хлороводорода и многих органических продуктов. Он используется также как горючий газ в высокотемпературных горелках (температура пламени свыше 3100°C). Жидким водородом заполняют баки космических ракет. Для этих целей водород получают реакцией метана с водой, разложением метана, реакцией угля с водой при 800°C :

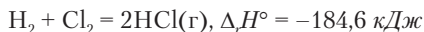


Далее водород очищают от сопутствующих газов. Водород получается также в процессах электролиза водных растворов.

При обычной температуре и давлении водород относительно малоактивен, так как в молекулах H_2 высокая энергия связи $-435,8 \text{ кДж/моль}$. Без инициирования реакции водород реагирует только с фтором:



При нагревании, облучении или в присутствии катализаторов водород реагирует со многими простыми и сложными веществами. В смеси водорода с хлором реакция происходит при кратковременном облучении ультрафиолетовыми (УФ) лучами. Наблюдается ослепительная вспышка:

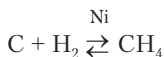


С кислородом водород образует опасную взрывчатую смесь гремучий газ, но реакция начинается только при поджигании.



Задание 8.6. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при поджигании $22,4 \text{ л}$ ($101,3 \text{ кПа}$, 273 К) стехиометрической смеси водорода с кислородом.

Реакции водорода с другими неметаллами обратимы. При 450 °С он реагирует с углем в присутствии катализатора:

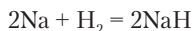


Выход метана при обычном давлении — около 17%.

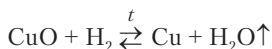
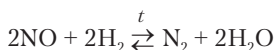


Задание 8.7. Как изменится выход метана при повышении давления?

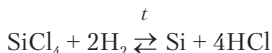
С металлами водород образует бинарные соединения, называемые гидридами. Активный металл натрий в виде пара реагирует с водородом при 300–400 °С:



Водород реагирует с оксидами активных и не очень активных неметаллов и металлов:

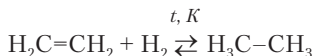


Есть реакции водорода и с другими бинарными соединениями:



Эту реакцию применяют при получении особо чистого кремния для полупроводников.

Водород присоединяется к органическим веществам, имеющим кратные связи:



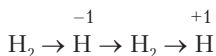
Кратные связи есть и в молекулах растительных масел. После присоединения водорода они превращаются в твердые жиры — маргарин.

Многочисленные химические соединения водорода относятся к классам бинарных соединений, кислотам, основаниям, солям, органическим веществам. Они будут встречаться нам в по-

следующих разделах при изучении свойств других элементов. Многие соединения водорода уже были рассмотрены в главах 3–7.

Вопросы и задачи

1. Напишите электронные формулы H , H^+ , H^- .
2. В каком химическом соединении наибольшая массовая доля водорода?
3. При электролизе раствора хлороводорода выделилось 2240 л хлора на аноде. Какой объем газа выделился на катоде?
4. Какая масса гидрида кальция необходима для получения 560 л водорода (нормальные условия) в реакции с водой?
5. Смесь равных объемов двух газов имеет плотность по водороду 1,5. Какие это могут быть газы?
6. При давлении 101,3 кПа и 3500 °С степень диссоциации водорода на атомы составляет 29,6%. Рассчитайте плотность водорода при этих условиях.
7. Какие вещества способны окислять водород: хлор, калий, оксид меди, магний?
8. Напишите реакции последовательного превращения:



9. Смесь, состоящую из водорода, азота и кислорода в объемном соотношении 3:1:1, подожгли и охладили до 0 °С. Каково объемное соотношение газов в полученной смеси?

Глава 9

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIA — ГАЛОГЕНЫ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ VIIA

Среди множества известных и широко применяемых солей, в том числе и встречающихся в природе, особое положение занимают бинарные соли, образованные катионом металла и одноатомным анионом элемента группы VIIA — фтора, хлора, брома и йода. Поэтому данные элементы и получили название галогенов («рождающие соль»). В группу галогенов входит также радиоактивный элемент астат, наиболее долго живущий нуклид которого $^{210}_{85}\text{At}$ имеет период полураспада всего 8,3 ч. С веществами, образованными астатом, в жизни сталкиваться не приходится.

В таблице Менделеева каждый галоген находится перед благородным газом. Это значит, что до завершённой устойчивой электронной структуры у атома галогена недостает одного электрона. Этим определяются ярко выраженные неметаллические свойства галогенов. Во внешних электронных оболочках их атомов имеется по 7 электронов:

- F, Cl — [благородный газ] ns^2np^5 ;
- Br, I — [благородный газ] $(n - 1)d^{10}ns^2np^5$.



Задание 9.1. Напишите полную электронную формулу и энергетическую диаграмму атома брома.

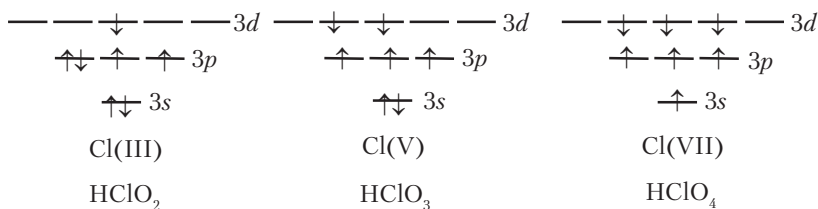
Задание 9.2. Сравните электронные формулы атома аргона и иона Cl^- . Какой можно сделать вывод?

Атомы галогенов характеризуются одновременно большой энергией ионизации и сродства к электрону. Этим обусловлена их высокая электроотрицательность. В каждом периоде галоген — самый электроотрицательный элемент, а у фтора значение электроотрицательности наибольшее — $\chi = 4$. Связи в галогенидах металлов имеют преобладающий ионный характер. Эти галогениды образуют ионные кристаллические структуры и являются солями.



Задание 9.3. Перечислите известные вам соединения галогенов с неметаллами. Принадлежат ли они к классу солей?

Для галогенов наиболее характерно одновалентное состояние, причем фтор всегда только одновалентен. Остальные галогены в соединениях с кислородом и фтором проявляют и другие валентности. Это объясняется наличием в их атомах свободных *d*-орбиталей, с участием которых возникают возбужденные состояния атомов. Например, при переходе одного, двух и трех электронов хлора на свободные *d*-орбитали число неспаренных электронов каждый раз возрастает на 2. Атом хлора становится 3-, 5- или 7-валентным:



Остальные элементы, кроме кислорода и фтора, не способны стабилизировать высшие валентности хлора и брома.



Задание 9.4. Напишите структурные формулы приведенных на схеме кислородсодержащих соединений хлора. К какому классу веществ они относятся?

В земной коре (вместе с океаном) наиболее распространены фтор и хлор. Массовая доля их превышает 0,01%. Фтор встречается в виде практически нерастворимых минералов флюорита

CaF_2 , фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, криолита Na_3AlF_6 . Все они имеют важное хозяйственное значение. Для хлора характерно образование растворимых солей. Он встречается в виде хлорида натрия как в природных водах (океаны, моря, соляные озера, источники подземной воды), так и в твердых залежах — каменная соль NaCl (минерал галит). Есть также залежи хлорида калия (сильвин) и смеси хлоридов натрия и калия (сильвинит). Минерал карналлит состоит из хлоридов калия и магния — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Бром постоянно сопровождает хлор в тех же водах и минералах, но его содержание в среднем в 300 раз меньше. Добывают бром из некоторых водных бассейнов с большим содержанием солей (Мертвое море, озеро Саки в Крыму и др.). Содержание йода в природе в 1000 раз меньше, чем хлора. Источником получения йода служит вода нефтяных скважин и морские водоросли, концентрирующие йод из окружающей среды. Этот галоген может окисляться кислородом до простого вещества I_2 , и его присутствие обнаруживается по запаху в некоторых местах на побережьях морей.

Галогены — биогенные элементы. *Фтор* как микроэлемент в виде фторапатита входит в состав зубной эмали, а различные другие соединения фтора применяются для профилактики зубных заболеваний. В костях содержание фтора приблизительно в 100 000 раз больше, чем в мягких тканях. Общее содержание фтора в теле человека — в среднем 2,6 г. *Хлор* — необходимый для жизни макроэлемент. В организме человека его 95 г. Он находится в биологических жидкостях в виде растворимых солей натрия, калия и др. Его роль заключается в обеспечении необходимой концентрации этих катионов. Ионы хлора безвредны. Но никоим образом нельзя назвать безвредными простое вещество Cl_2 , а также кислородные и органические соединения хлора. Биологическая роль *брома* окончательно не установлена. Однако известно, что соединения брома проявляют успокаивающее действие и широко применяются в лекарственных препаратах. *Йод* — биогенный микроэлемент. Он сильно концентрируется в щитовидной железе. Приблизительно половина от общего содержания йода в организме человека (13 мг) находится в этой незначительной по массе железе. В гормонах щитовидной железы йод образует ковалентную связь с углеродом. Недостаток

йода вызывает заболевание, называемое зобом. В этом случае назначаются препараты, содержащие йод.



Задание 9.5. Определите, во сколько раз массовая доля йода в щитовидной железе больше, чем во всех остальных тканях и органах? Массу железы принять равной 20 г, а массу тела человека — 70 кг.

9.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

В виде простых веществ фтор и хлор представляют собой газы, бром — жидкость, а йод — твердое вещество. Все галогены — окрашенные вещества (табл. 9.1). Они имеют молекулярную структуру. Поэтому даже йод, находящийся в твердом состоянии, летуч. Мелкие черные кристаллы йода, оставленные на стекле, через некоторое время полностью испаряются.



Задание 9.6. Вспомните, как называется явление перехода твердого вещества непосредственно в газовое состояние?

Таблица 9.1

Свойства галогенов в виде простых веществ

Свойство	Фтор, F ₂	Хлор, Cl ₂	Бром, Br ₂	Йод, I ₂
Агрегатное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Твердое
Цвет	Светло-желтый	Желто-зеленый	Красно-коричневый	Черный (пар фиолетовый)
$t_{пл}$, °C	–219,62	–101,5	–7,2	113,7
$t_{кип}$, °C	–188,12	–34,04	58,8	184,4
Растворимость в воде (20 °C)	Разлагает воду	1,4%	3,5%	0,03%
Энергия связи Г–Г, кДж/моль	158,8	242,6	193,9	152,5

Примечание: Г–Г — галогены.

Галогены имеют запах, по которому обнаруживается даже небольшая примесь их в воздухе. Запах хлора известен по выделяющей его хлорной извести, а запах йода — по аптечной настойке.

Молекулы всех галогенов двухатомные с простой ковалентной связью. Прочность их относительно невелика, вследствие чего галогены химически очень активны.

Простые вещества Г_2 получают окислением галогенов в их соединениях с металлами и водородом. Рассмотрим типичные реакции на примере получения хлора. В лаборатории хлор наиболее просто получить действием соляной кислоты на перманганат калия. При добавлении концентрированной соляной кислоты к кристаллам перманганата калия смесь вспенивается и выделяется зеленоватый газ с резким запахом:



Из-за ядовитости хлора опыт можно проводить не более чем с пятью каплями кислоты в пробирке или на вогнутом стекле. Если заменить соляную кислоту раствором хлорида натрия, то реакция не идет. Но при добавлении к этой смеси капли серной кислоты начинает выделяться хлор.



Задание 9.7. Напишите химическую реакцию перманганата калия с хлоридом натрия в растворе, содержащем серную кислоту.

Хлор выделяется также при нагревании черного порошка оксида марганца(IV) с соляной кислотой. Реакция удобна для периодического получения хлора, так как без нагревания она прекращается.



При добавлении соляной кислоты к оранжевым кристаллам дихромата калия появляется запах хлора и смесь становится зеленой:



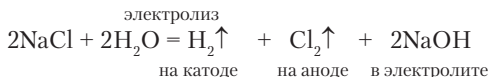
Хлор в этом случае образуется медленно, так как сила окислителей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Cl_2 почти одинакова, и реакция обратима. При нагревании выделение хлора усиливается.

Еще один способ получения хлора основан на реакции между соединениями хлора в положительной и отрицательной степени окисления:



Задание 9.8. Составьте уравнение этой реакции.

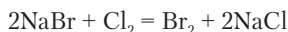
В промышленности хлор получают в больших количествах электролизом раствора хлорида натрия.



Кроме хлора при электролизе получают еще два важных для промышленного использования продукта — водород и гидроксид натрия.

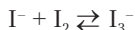
Гораздо труднее получить в виде простого вещества фтор. Соединения фтора не могут быть окислены до простого вещества никакими химическими окислителями. Поэтому фтор получают только электролизом расплавленных фторидов. Обычно применяют кислый фторид калия $\text{KF} \cdot \text{HF}$, плавящийся при 240°C .

Бром и йод окисляются легче, чем хлор. Как правило, их получают окислением водных растворов бромидов и йодидов газообразным хлором:



При пропускании хлора через бесцветный раствор бромид-калия или натрия наблюдается постепенно усиливающееся окрашивание раствора от желтого до оранжевого. Окраску дает растворенный в воде бром. При большой концентрации бром начинает собираться на дне в виде красно-бурой жидкости. Раствор имеет неприятный тяжелый запах.

Аналогичная реакция в растворе йодида калия или натрия сопровождается усилением окраски от желтой до цвета крепкого чая. Затем начинается выделение черного осадка йода, а раствор становится светло-желтым. Это объясняется разложением образующегося в растворе окрашенного соединения между ионами I^- и молекулами I_2 :



Когда концентрация ионов I^- в растворе сильно понижается, равновесие смещается влево, и йод выпадает в осадок.

Йодиды медленно окисляются кислородом воздуха, растворы при этом приобретают желтую окраску. Реакции способствует кислая среда. Поэтому раствор йодоводорода довольно быстро превращается в темную жидкость из-за образования большого количества йода. Хлориды и бромиды с кислородом не реагируют.

Задание 9.9. Напишите реакцию между KI и O₂ в кислой среде.

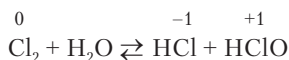
Рассмотрим химические свойства хлора как типичного галогена. Под действием ультрафиолетовых лучей молекулы хлора распадаются на атомы. Распад молекул оказывается первой стадией цепных реакций хлора с водородом и многими органическими веществами (метан, этан и др.).

При небольшом нагревании протекают реакции хлора с фосфором и серой:

- $P + Cl_2 \rightarrow PCl_3$ (бесцветная жидкость);
- $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$ (белые кристаллы);
- $S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$ (желтая жидкость);
- $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow SCl_2$ (темно-красная жидкость)

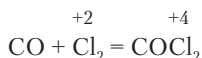
С кислородом хлор не реагирует, но оксиды его можно получить из кислот. Хлор вступает в реакции с большинством металлов и образует соли. Из всех металлов наиболее устойчивы к действию хлора родий и иридий.

С водой идет обратимая реакция:

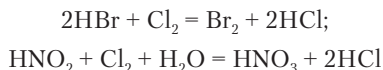


В насыщенном растворе хлора приблизительно 30% его молекул диспропорционируют на хлороводород и хлорноватистую кислоту.

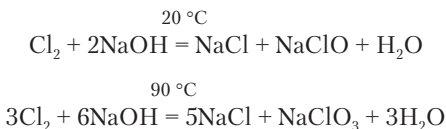
Хлор не вытесняет кислород из химических соединений. Поэтому условием протекания реакций хлора с оксидами является возможность повышения валентности (степени окисления) элемента, связанного с кислородом:



Из кислот реагируют с хлором те, анионы которых могут окисляться:



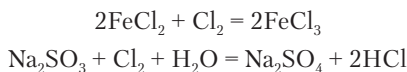
В щелочных растворах хлор диспропорционирует полностью:



Растворы щелочей используются для поглощения хлора. При реакции хлора с гидроксидом кальция образуется хлорная (белильная) известь в виде белого или сероватого вещества. В составе хлорной извести имеются CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вода. Хлорная известь реагирует даже со слабыми кислотами с выделением хлора:



Хлор реагирует с солями, в которых могут окисляться катионы и/или анионы:



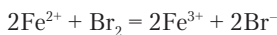
Задание 9.10. Напишите две последние реакции в ионной форме.

Бром и йод участвуют в аналогичных реакциях, но некоторые из реакций, возможные для хлора, могут не идти с этими двумя галогенами из-за более низкой окислительной способности.



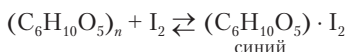
Пример 9.1. Будут ли наблюдаться химические реакции при добавлении брома и йода к раствору сульфата железа FeSO_4 ?

Решение. В табл. 7.1 пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ находится между бромом и йодом. Бром более сильный окислитель, чем ион Fe^{3+} , и пойдет реакция

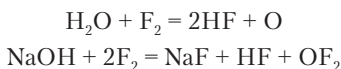


Окраска брома будет исчезать. Окислительная способность йода слабее, и ион железа окисляться не будет. Раствор окрасится добавленным йодом.

Для йода характерна необычная реакция — он соединяется с крахмалом с образованием синего продукта, разлагающегося при нагревании:

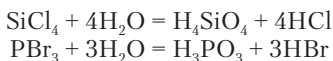


Фтор проявляет сильнейшие окислительные свойства и в отличие от хлора способен разлагать почти все вещества, образуя соединения с составляющими их элементами:



9.3. ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Большинство соединений галогенов с неметаллами имеют молекулярную структуру и представляют собой газы, жидкости или летучие твердые вещества. Хлориды, бромиды и йодиды полностью гидролизуются с образованием двух кислот. Раньше эти вещества назывались галогенангидридами:



Фториды неметаллов гидролизуются в небольшой степени. Вообще фториды существенно отличаются от остальных галогенидов. Атомы фтора и атомы прочих галогенов по многим характеристикам находятся по разные стороны от кислорода, причем последний ближе к фтору, чем к другим галогенам:



К этим характеристикам относятся электроотрицательность, поляризуемость атомов, радиусы атомов и ионов, прочность и степень ионности образуемых связей. На примере реакций гидролиза SiCl_4 и PBr_3 очевидно, что связи фосфора и серы с кислородом прочнее, чем связи с хлором и бромом. Поэтому и идет полный гидролиз. Связи этих же элементов с фтором несколько

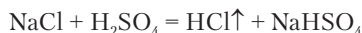
прочнее, чем с кислородом. Поэтому соединения SiF_4 и PF_3 гидролизуются частично и обратимо.

Из соединений с неметаллами наибольшее практическое значение имеют галогеноводороды HF , HCl , HBr и HI . Это газообразные вещества с резким запахом. С парами воды образуют туман — мельчайшие капельки раствора. У галогеноводородов высокая растворимость в воде. Фтороводород в отличие от остальных галогеноводородов легко превращается в жидкость: $t_{\text{кип}}(\text{HF}) = +20\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{HCl}) = -85\text{ }^\circ\text{C}$, — и неограниченно растворим в воде. Водный раствор фтороводорода называется *плавиковой* кислотой.



Задание 9.11. Как называется водный раствор хлороводорода?

Газообразный хлороводород можно получить в лаборатории действием концентрированной серной кислоты на хлорид натрия при нагревании:



Для получения бромоводорода и йодоводорода применяют реакции гидролиза бромидов и йодидов фосфора (см. выше).

Обычно на заводах производят соляную кислоту с массовой долей HCl ~37%. Это почти насыщенный раствор. Он применяется в качестве сильной, устойчивой и относительно не очень ядовитой и опасной кислоты. Все же концентрированная соляная кислота имеет резкий запах, вызывает сильное раздражение дыхательных путей, и ее можно использовать только в хорошо проветриваемом помещении. Разбавленная кислота (массовая доля 4% и менее) запаха почти не имеет, так как все молекулы HCl распадаются на ионы. Желудочный сок содержит от 0,7 до 1,5% хлороводорода.



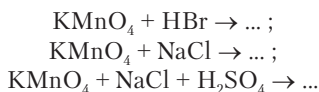
Задание 9.12. Соляная кислота с массовой долей HCl 36% имеет плотность $1,18\text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию хлороводорода.

Водные растворы остальных галогеноводородов представляют собой сильные кислоты, кроме HF , степень диссоциации которого при концентрации $c = 0,1\text{ моль/л}$ составляет только

8% (пример 6.18). Растворы галогеноводородов проявляют все характерные свойства кислот. Кроме того, хлороводород, бромоводород и йодоводород — восстановители, так как анионы галогенов могут отдавать по одному электрону. Восстановительные свойства галогеноводородов кажутся более сильными, чем восстановительные свойства их солей. Это объясняется тем, что галогеноводороды одновременно создают кислую среду, усиливающую действие многих окислителей.

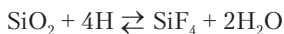


Задание 9.13. Напишите уравнения реакций в растворах в ионной и молекулярной форме.

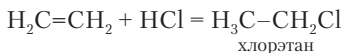
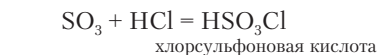


Правильность написания второй реакции проверьте опытом с растворами имеющихся дома веществ.

Фтороводород восстановительных свойств не проявляет, но у него есть другое и весьма необычное свойство. Он реагирует с кислородными соединениями, замещая в них O^{2-} и OH^- на F^- . Это наиболее ярко проявляется в разъедающем действии плавиковой кислоты на стекло. В парах фтороводорода стекло делается матовым, а под действием жидкой кислоты поверхность стекла становится неровной. Происходит химическая реакция:



Для галогеноводородов характерны также реакции присоединения к молекулам с кратными связями:



Задание 9.14. Напишите структурные формулы молекул хлорсульфоновой кислоты и хлорэтана.

Для получения соединений галогенов с металлами, т.е. солей, применяют как реакции соединения, так и реакции обмена.



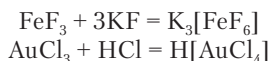
Задание 9.15. Напишите шесть реакций получения CaBr_2 из кальция, оксида кальция, гидроксида кальция и карбоната кальция, применяя в качестве реагентов Br_2 и HBr .

Хлориды, бромиды и йодиды большинства металлов хорошо растворимы в воде. К малорастворимым и практически нерастворимым относятся соли серебра, меди(I), ртути(I), ртути(II), свинца(II). Но серебро образует хорошо растворимый фторид. Кальций, образующий растворимые соли CaCl_2 , CaBr_2 и CaI_2 , дает практически нерастворимый фторид CaF_2 . В этих фактах проявляется отмеченная выше противоположность свойств фтора и других галогенов, когда рассматривается их конкуренция с реагентами, содержащими кислород. В данном случае это вода, гидратирующая ионы металлов.



Задание 9.16. Рассмотрите возможность и характер гидролиза галогенидов металлов.

Ионы галогенов могут входить в состав комплексных соединений в качестве лигандов, так как имеют валентные электронные пары:



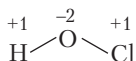
Возможность получения и устойчивость кислородных соединений галогенов рассмотрим на примере хлора (табл. 9.2).

Таблица 9.2

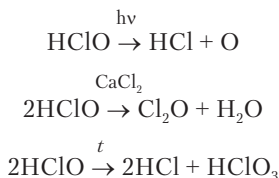
Кислородсодержащие кислоты хлора

	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Валентность хлора	1	3	5	7
Название кислоты	Хлорноватистая	Хлористая	Хлорноватая	Хлорная
Название солей	Гипохлориты	Хлориты	Хлораты	Перхлораты
Возрастание силы кислот →				
Повышение окислительной активности ←				

При реакциях хлора со щелочами образуются кислородсодержащие соли (см. выше). Реагируя с водой, хлор образует хлорноватистую кислоту HClO :



Хлорноватистая кислота разлагается на свету с выделением активного атомарного кислорода; теряя воду, она превращается в оксид хлора(I), а при нагревании диспропорционирует:

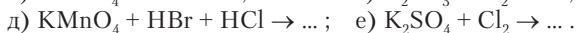
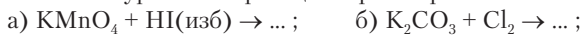


Все кислородсодержащие соединения хлора как окислители в растворе характеризуются приблизительно одинаковой силой, но скорости их реакций резко уменьшаются при переходе от Cl(I) к Cl(VII) . Например, хлорноватистая кислота моментально выделяет йод из раствора йодида калия, а разбавленная хлорная кислота с раствором KI практически не реагирует.

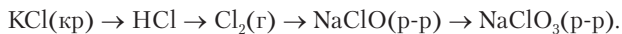
Вопросы и задачи

- Газ со слабой зеленой окраской имеет плотность $3,00 \text{ г/л}$ при $98,7 \text{ кПа}$ и 20°C . Установите формулу газа.
- Бинарное соединение содержит $9,1\%$ кислорода. Установите его формулу.
- Газ, содержащийся в сосуде объемом $3,5 \text{ л}$, при 64°C полностью поглощается 1 г кальция с образованием 5 г продукта. Какой газ находился в сосуде и каково его давление?
- Выберите вещество для получения газообразного фтороводорода из фторида кальция: а) NaOH , б) HCl , в) H_2SO_4 . Напишите уравнение реакции и укажите необходимые условия ее проведения.
- К смеси бромоводорода и оксида углерода(II) объемом $3,7 \text{ л}$ добавили $0,9 \text{ л}$ аммиака. Средняя молярная масса смеси стала $57,68 \text{ г/моль}$. Найдите объемные доли газов в исходной смеси.
- Имеются склянки с растворами хлорида натрия, йодида кальция и бромной водой (раствор брома в воде). Как установить, где какой раствор, используя пробы только этих растворов?
- Какой объем хлора получится при реакции $8,82 \text{ г}$ хлората калия с 600 мл соляной кислоты с концентрацией $0,94 \text{ моль/л}$?

8. Составьте уравнения реакций в растворах:



9. Напишите реакции последовательного превращения:



10. Напишите структурную формулу фторида кислорода с указанием степеней окисления атомов.

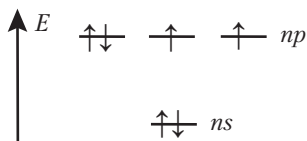
Глава 10

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIA

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ VIA

Слева от галогенов в таблице Менделеева находятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. У элементов этой группы есть еще довольно редко употребляемое название *халькогены*. Особое значение в химии и жизни имеет первый элемент группы VIA — кислород. Редкий день, когда мы не произнесем или не услышим слово *кислород*. Последний элемент группы — полоний — неустойчив, не имеет стабильных изотопов. Период полураспада имеющегося в природе нуклида ${}^{210}_{84}\text{Po}$ — 138,4 суток.

Элементы группы VIA имеют шесть электронов на орбиталях внешнего энергетического уровня, из них два неспаренных электрона:



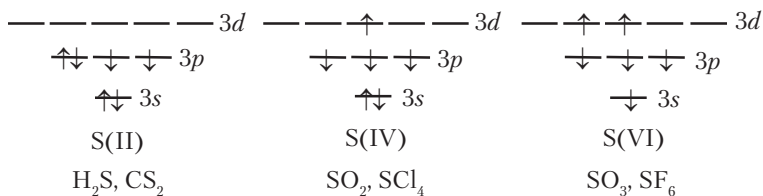
Электронные формулы:

- O, S — [благородный газ] ns^2np^4 ;
- Se, Te — [благородный газ] $(n-1)d^{10}ns^2np^4$.



Задание 10.1. Напишите полные электронные формулы кислорода и серы и сокращенную электронную формулу селена.

Для всех элементов группы VIA характерно двухвалентное состояние. Валентность кислорода не может повышаться, так как у него нет свободных орбиталей, достаточно близких по энергии к подуровню $2p$. В этом отношении свойства кислорода совпадают со свойствами фтора. Сера и все остальные элементы группы VIA имеют свободные d -орбитали на внешнем уровне и в возбужденных состояниях становятся 4- и 6-валентными:



Состояния повышенной валентности устойчивы только в соединениях с кислородом, фтором и хлором. В соединениях со всеми другими элементами сера, селен и теллур бывают только двухвалентными.



Задание 10.2. Какие формулы соответствуют реальным веществам: BaS , H_2Se , TeO_3 , Ca_3Se , Na_4S , K_2S , Rb_6S , CSe_2 ?

Кислород имеет высокую электроотрицательность ($\chi = 3,5$), занимая второе место после фтора. Электроотрицательность серы значительно ниже ($\chi = 2,6$). У последующих элементов χ продолжает понижаться, но различие между серой и селеном незначительно. При переходе в группе VIA сверху вниз усиливаются металлические свойства элементов. Кислород, сера и селен неметаллы, теллур — полуметалл, а полоний — металл.



Задание 10.3. Может ли кислород иметь степень окисления больше 0? При утвердительном ответе приведите пример.

10.2. КИСЛОРОД

Кислород сыграл большую роль в развитии химии. Известно высказывание Я. Берцеллиуса (1779–1848): кислород — это ось, вокруг которой вращается химия. Вспомним также, что два важных

класса неорганических веществ — оксиды и гидроксиды — кислородные соединения. С чем связана особая роль кислорода в химии? Материал, рассмотренный в предшествующих разделах, показывает, сколь велика в химии роль воды в качестве среды (растворителя), в которой протекает множество химических реакций. Следовательно, сама среда представляет собой кислородное соединение — оксид водорода H_2O . Поэтому именно оксиды оказываются особыми веществами, образующими при соединении с водой кислоты и основания. Если представить себе, что при химических исследованиях главнейшим веществом в качестве растворителя оказался бы фтороводород, то фториды выделили бы в особый класс веществ, а оксиды металлов рассматривали бы как разновидность бинарных солей. Таким образом, особая роль кислорода в значительной мере определяется тем, что одно из соединений кислорода — вода — это жидкость, в большом количестве имеющаяся в природе и способная в той или иной мере растворять разнообразные вещества.

Кислород — самый распространенный элемент в биосфере. Он не только образует воду и множество кристаллических минералов с кремнием, углеродом, серой, фосфором, металлами, но также в виде простого вещества является составной частью атмосферы. Кислород — один из известнейших элементов жизни. Не менее 60% массы живых организмов составляет оксид водорода — вода, служащая внутренней средой каждой жизнедеятельной клетки. Кислород входит в состав молекул белков, жиров, углеводов, т.е. всех веществ, образующих живую материю. Наконец, кислород в виде простого вещества O_2 необходим как окислитель для протекания реакций, дающих клеткам необходимую для жизнедеятельности энергию¹. Хорошо известно, что без поступления кислорода жизнь прекращается за считанные минуты. Это единственное необходимое для жизни простое вещество.

В природе наиболее распространен нуклид $^{16}_8\text{O}$ (99,76%). К нему примешаны два устойчивых изотопа $^{17}_8\text{O}$ (0,048%) и $^{18}_8\text{O}$ (0,20%). Последний часто используется в научных исследованиях.

¹ Известны только некоторые микроорганизмы, не нуждающиеся в молекулярном кислороде.

Простые вещества. Кислород как элемент образует два простых вещества — кислород (дикислород) O_2 и озон (трикислород) O_3 .

Кислород O_2 — бесцветный газ без запаха. При глубоком охлаждении кислород образует жидкость голубого цвета ($t_{\text{кип}} = -182,95^\circ\text{C}$).



Задание 10.4. Найдите данные о растворимости кислорода в воде.

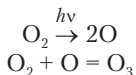
Издавна считается, что двухвалентные атомы кислорода должны образовывать между собой двойную связь. Тогда у каждого атома остается по две электронные пары. Но кислород *парамагнитен*, что указывает на наличие в его молекуле двух неспаренных электронов. Это явление, неожиданное для молекулы с четным числом электронов, заставляет считать, что в молекуле O_2 на самом деле имеется тройная связь, ослабленная наличием двух электронов на орбиталях с повышенной энергией (разрыхляющих орбиталях). На следующей структурной формуле эти электроны показаны отдельными точками:



Из-за заселения электронами разрыхляющих орбиталей молекула O_2 по устойчивости близка к молекуле с двойной связью.

Большая часть кислорода в атмосфере является продуктом фотосинтеза в листьях растений и клетках зеленых водорослей. В учебниках ботаники описаны опыты, доказывающие выделение кислорода листьями растений.

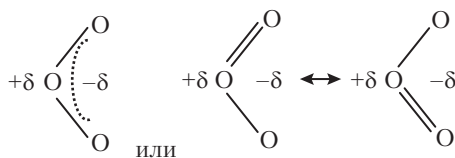
Под действием световой энергии происходит и превращение обычного кислорода в озон:



Озон — тоже хорошо известное вещество. Он содержится в атмосфере Земли на высоте от 20 до 30 км, но в очень малом количестве. Представим себе, что весь озон из атмосферы собран в виде слоя чистого озона при нормальных условиях у поверхности Земли. Толщина этого слоя составит всего 2–3 мм. Если таким же образом собрать весь кислород O_2 , то толщина его слоя

составила бы 1,5 км. Озон неустойчив и распадается на молекулы и атомы кислорода. Поэтому содержание озона в атмосфере не увеличивается. Он находится в состоянии, близком к стационарному: потери на непрерывный распад компенсируются фотохимической реакцией образования. Ничтожный по концентрации слой озона поглощает коротковолновые ультрафиолетовые лучи, способные убивать живые клетки и вызывать мутации. Наблюдающееся в последние десятилетия медленное падение содержания озона в атмосфере представляет собой серьезную экологическую опасность.

Молекула озона полярна. Это единственный случай среди молекул простых веществ. Атомы кислорода расположены в вершинах равнобедренного треугольника с тупым углом 117° . Положительным полюсом является атом в этой вершине. В молекуле имеется делокализованная π -связь. Ее можно представить как связь, непрерывно кочующую между крайними атомами:



Атом кислорода в вершине тупого угла находится в трехвалентном состоянии. На этом примере видно, что у атомов могут возникать валентные состояния, которые трудно предвидеть теоретически.

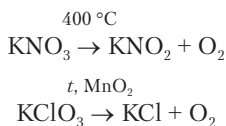
Озон в газообразном состоянии имеет голубой цвет, а в жидком — темно-синий. Температура кипения $-111,35^\circ\text{C}$, т.е. значительно выше, чем у обычного кислорода. Это следствие более сильного притяжения полярных молекул. Озон имеет очень резкий и своеобразный запах, который всегда ощущается в физиотерапевтических кабинетах поликлиник и больниц (здесь он образуется из кислорода O_2 под действием излучения кварцевых ламп). При малой концентрации примесь озона в воздухе считается полезной, так как он уничтожает болезнетворные микроорганизмы. Но при концентрации в воздухе выше $0,1 \text{ мг/м}^3$ становится весьма опасен, так как разрушает слизистую оболочку легких. Для пояснения можно отметить, что воздух, содержащий несколько процентов озона, моментально разрушает резиновые

шланги. Из сравнения кислорода O_2 и озона можно сделать вывод, что полезны или ядовиты не химические элементы, а образующие ими вещества, которые тем или иным путем воздействуют на живые организмы.

В настоящее время озон все шире применяют вместо хлора для обеззараживания питьевой воды. Для этой цели он производится непосредственно на водопроводных станциях в специальных озонаторах.

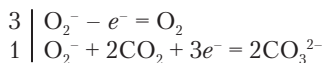
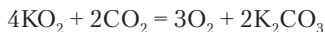
В промышленности кислород O_2 в индивидуальном виде получают дробной перегонкой (ректификацией) жидкого воздуха. После доведения до требуемой степени чистоты кислород помещают в газовые баллоны высокого давления, окрашенные в голубой цвет.

Из сложных веществ кислород невозможно вытеснить ничем, кроме фтора, но практически такой способ получения не применяется — слишком трудно работать с химически активным фтором. Поэтому лабораторные способы получения кислорода основаны на термическом разложении перманганата калия и некоторых других солей:



Задание 10.5. Составьте уравнения этих реакций.

Кислород образуется при разложении перекиси водорода. Быстрое разложение идет при участии катализаторов (с. 214). Важное практическое значение имеют вещества и смеси, способные поглощать из воздуха углекислый газ и выделять кислород. Одно из таких веществ — супероксид калия KO_2 . Он реагирует с углекислым газом:



Задание 10.6. Где могут применяться вещества, подобным образом реагирующие с углекислым газом?

Кислород действует как окислитель по отношению ко всем элементам, кроме фтора. Он реагирует с большинством веществ, атомы которых могут образовать связи с кислородом.



Пример 10.1. Какие из следующих веществ способны реагировать с кислородом: Al , C , CO_2 , CO , Na_2SO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , HI , CaF_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NaCl ?

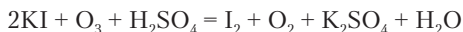
Решение. Среди приведенных веществ только углекислый газ и серная кислота содержат элементы в высших степенях окисления и с кислородом не реагируют. Фторид кальция не реагирует с кислородом, так как последний не вытесняет фтор. Хлорид натрия также не реагирует с кислородом, так как хлор не дает прочных связей с кислородом. В остальных веществах атомы могут образовать связи с кислородом и реагируют с ним.

При обычных условиях химическая активность кислорода невелика, и это очень важно для жизни. Все органические вещества, в том числе и входящие в состав живых организмов, способны окисляться кислородом до углекислого газа и воды. Если бы эти реакции шли быстро, то жизнь в кислородной атмосфере была бы невозможна. На самом деле кислород не только не убивает живые организмы, но и необходим для них. Он окисляет глюкозу, продукты расщепления жиров и некоторые другие вещества, служащие источниками энергии для жизнедеятельности клеток. Но идут эти реакции только при участии специальных белковых катализаторов — ферментов.

С участием кислорода идут реакции горения и окисления. Горение — это быстрая реакция, сопровождающаяся большим выделением энергии. Скорость горения зависит от содержания кислорода в газовой смеси. Известно, что тлеющий на воздухе уголь ярко загорается в кислороде. Ускорить реакцию горения можно как использованием обогащенной кислородом смеси, так и принудительной подачей обычного воздуха в зону горения. Это было известно уже в древности. Металлурги нагнетали воздух в печи с помощью мехов. Иногда за добавочным получением кислорода мы просто выезжаем за город, на свежий воздух.

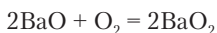
Обычно как кислород O_2 , так и озон окисляют вещества до одних и тех же конечных продуктов, но озон реагирует во много раз быстрее. Подкисленный раствор KI постепенно желтеет

вследствие окисления I^- кислородом и выделения йода. Озон с тем же раствором реагирует очень быстро:

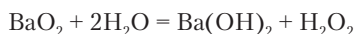


Эта реакция применяется для качественного и количественного определения озона.

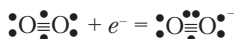
В большинстве химических реакций с простыми и сложными веществами кислород O_2 восстанавливается до степени окисления -2 . Однако есть необычные реакции. С некоторыми активными металлами (натрий, барий) кислород образует пероксиды, содержащие ион O_2^{2-} , в котором атомы кислорода соединены между собой и имеют степень окисления -1 .



При гидролизе пероксида бария образуется перекись водорода:



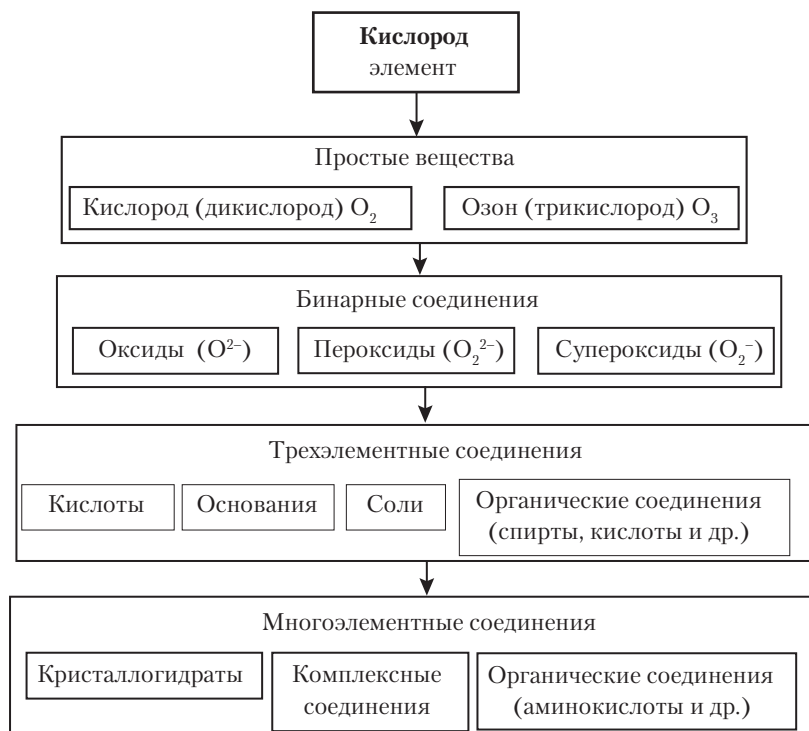
Еще более необычно реагирует кислород с калием. Последний легко отдает электрон, присоединяющийся к молекуле кислорода без нарушения ее целостности. Образуется супероксид калия KO_2 , содержащий ион O_2^- . Строение его можно понять исходя из уточненной структурной формулы кислорода:



Химические соединения кислорода. Важнейшие типы соединений кислорода представлены на схеме ниже.

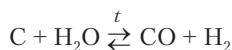
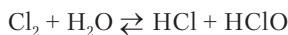
Свойства кислородных соединений подробнее рассматриваются в разделах, посвященных остальным химическим элементам, а также отчасти рассмотрены в предыдущих разделах (кислоты, основания и др.). Здесь же остановимся еще раз на свойствах воды и перекиси водорода.

Вода имеет целый комплекс необычных (аномальных) физических свойств. Она расширяется при охлаждении от $+4$ до $0^\circ C$ и далее при превращении в лед. У воды высокая температура кипения при одной из наименьших молекулярных масс среди сложных веществ. Вода имеет очень большую теплоемкость, поэтому в природе аккумулирует много теплоты. Этим опреде-

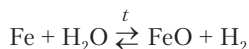


ляется климат побережий морей и океанов. Вода является прекрасным растворителем благодаря полярности молекул H_2O и их способности образовывать водородные связи. Молекулы воды реагируют между собой с переносом протона, вследствие чего у воды появляется электрическая проводимость. Рассмотрим типичные химические реакции воды с веществами разных классов.

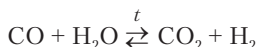
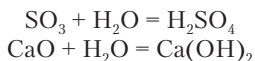
С неметаллами:



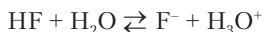
С металлами:



С оксидами:



С кислотами:

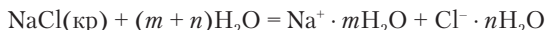


С основаниями:

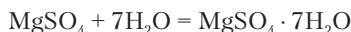


С солями:

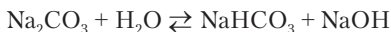
- ионизация



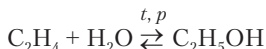
- гидратация



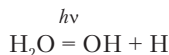
- гидролиз



Органические вещества — присоединение по кратным связям:



Фотохимическое разложение воды на радикалы:



Кислород и водород образуют еще одно соединение — перекись (пероксид) водорода H_2O_2 . Это бесцветная жидкость, более плотная, чем вода. Неограниченно смешивается с водой. Перекись водорода получают гидролизом пероксидов металлов (BaO_2), электролизом кислых сульфатов и др. В аптеках она продается в виде 3%-го раствора, а для химических целей обычно используют 30%-й раствор, называемый *пергидроль*. Разбавленная перекись водорода действует как кровеостанавливающее средство, а пергидроль сильно повреждает кожу, тотчас оставляя белые некротические пятна. В водном растворе перекись водорода

проявляет очень слабые кислотные свойства. Важнейшее свойство перекиси водорода — неустойчивость к разложению на воду и кислород (см. выше). Этим объясняются ее окислительные свойства. Чистое вещество разлагается медленно. Ионы металлов в растворах и некоторые гетерогенные катализаторы сильно ускоряют разложение H_2O_2 .



Задание 10.7. Приведите пример гетерогенного катализатора для разложения перекиси водорода.

Кислород в молекуле H_2O_2 находится в $\text{CO} -1$, и вещество проявляет окислительно-восстановительную двойственность: действует как сильный окислитель в кислой и щелочной среде, но и само окисляется сильными окислителями с выделением O_2 .



Задание 10.8. Выясните роль H_2O_2 в следующих реакциях и составьте уравнения:



10.3. СЕРА

В группе VIA к широко известным химическим элементам относится также сера. Кто не слышал о таких веществах, как серная кислота, сероводород, просто сера (желтое хрупкое вещество)? Практически применяется много неорганических (сульфаты, сульфиды) и органических (хлорамин $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCl}_2$, стрептоцид $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) соединений серы. Следует иметь в виду, что корень «сер» (лат. *serum* — сыворотка) встречается в названиях веществ, которые могут не содержать серы (серин, серотонин). Сера всегда входит в состав белков. Общая масса серы в организме человека 140 г.

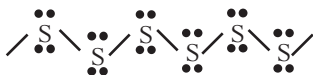
Свойства серы существенно отличаются от свойств кислорода. Для кислорода характерно двухвалентное состояние, для серы — переменные валентности. Сходство между ними в том, что в соединениях с большинством химических элементов сера, как и кислород, двухвалентна.



Задание 10.9. Напишите структурные формулы: а) воды и сероводорода; б) углекислого газа и сероуглерода. Каковы степени окисления атомов в этих веществах?

Атом серы может переходить в 4- и 6-валентное состояния, о чем уже было сказано выше. В этих состояниях сера почти всегда связана с более электроотрицательными атомами кислорода, фтора, хлора и имеет положительные степени окисления.

Одним из характерных свойств атомов серы является способность образовывать цепочки:



Если кислород дает цепочки не более чем из трех атомов (догадываетесь? это озон), то сера при определенных условиях дает цепочки из сотен тысяч атомов. Два связанных атома серы $-S-S-$ часто служат мостиком внутри белковой молекулы.

Сера — весьма распространенный элемент биосферы. Она образует залежи соединений с металлами: пирит (FeS_2), халькозин (Cu_2S), ковелин (CuS) халькопирит ($CuFeS_2$) и др. В природе есть как растворимые, так и нерастворимые соли серной кислоты: гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Известны и богатые залежи самородной серы, т.е. простого вещества. В значительном количестве сера содержится в органических остатках (каменный уголь, нефть). Растения в достаточном количестве находят серу в окружающей среде, и не возникает необходимость в применении удобрений, содержащих серу.

Простые вещества. Обычная сера — желтое, кристаллическое, хрупкое вещество. Встречаются красивые кристаллы природной серы в местах выхода вулканических газов (Камчатка, Курильские острова). Температура плавления серы $115,21^\circ C$, температура кипения — $444,6^\circ C$. Сера не растворяется в воде, но растворяется в сероуглероде и бензоле.

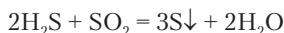
Твердая сера и ее растворы состоят из молекул S_8 . Это кольцевые молекулы, по форме напоминающие корону (рис. 10.1). При написании химических реакций молекулярное строение серы обычно не учитывают, записывают ее в виде атомов. Выше температуры плавления сера постепенно темнеет и при $\sim 250^\circ C$

превращается в вязкую массу, состоящую из очень длинных цепочек S_n . При быстром охлаждении этой массы водой получается резинообразная *пластическая* сера. В этом состоянии сера неустойчива и довольно быстро затвердевает, образуя обычные молекулы S_8 . При температуре кипения в парах серы содержатся молекулы S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . Молекулы S_2 парамагнитны, как и молекулы кислорода.



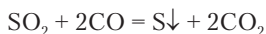
Рис. 10.1. Строение молекулы S_8

Серу добывают непосредственно из природных месторождений. Известно также много реакций, при которых она выделяется из сложных веществ. Сера образуется при смешивании газообразных сероводорода и сернистого газа:



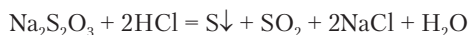
Сгорание сероводорода в условиях недостатка кислорода также ведет к образованию серы (см. ниже).

Сера восстанавливается при участии катализатора оксидом углерода(II):



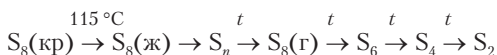
Эту реакцию применяют для очистки продуктов сжигания каменного угля от примеси серы.

В водном растворе сера образуется при разложении тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ кислотой. В осадок выпадает светло-желтая мелкодисперсная сера:

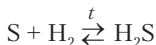


Большое количество серы идет на производство серной кислоты. Реакцией серы с каучуком получают резину. Порошок серы применяют против некоторых вредителей растений и для лечения животных. Для человека сера относительно безвредна.

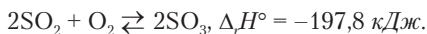
Химические превращения серы происходят при нагревании. Без участия других реагентов сера образует целый ряд разных молекул:



Сера соединяется почти со всеми неметаллами и металлами. Реакция с водородом обратима:



На воздухе и в кислороде сера горит голубым пламенем:



При горении серы температура превышает $800\text{ }^\circ\text{C}$, вследствие чего равновесие второй реакции сильно смещается влево, и лишь $\sim 5\%$ серы превращается в SO_3 .

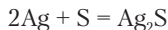


Задание 10.10. В каких условиях продукты сгорания серы содержат большую долю SO_3 : при горении на воздухе или в кислороде?

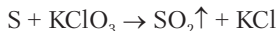
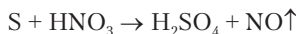
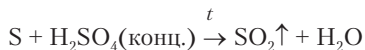
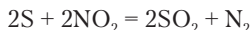
С металлами сера реагирует с большим выделением теплоты. При поджигании смеси порошков серы и цинка происходит яркая вспышка. Образуется сульфид цинка белого цвета:



С некоторыми d -элементами 5-го и 6-го периодов сера реагирует легче, чем кислород. Серебро устойчиво к действию кислорода, но в смеси с серой без нагревания образует сульфид бурого цвета:



Сера реагирует с оксидами, кислотами и солями, проявляющими сильное окислительное действие:



Задание 10.11. Составьте уравнения трех последних реакций.

При нагревании с раствором щелочи сера реагирует по такому же типу, как галогены:

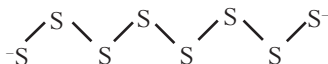


Задание 10.12. Объясните сущность превращения серы в последней реакции и составьте уравнение.

Атомы серы из простого вещества могут присоединяться к сере в некоторых сложных веществах.

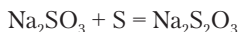


В образовавшемся *полисульфиде* имеются цепочки из атомов серы с отрицательными зарядами на концах:

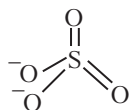


Задание 10.13. Какая степень окисления серы в полисульфиде натрия?

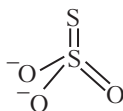
Раствор сульфита натрия реагирует с серой при кипячении:



В образующемся *тиосульфате* натрия один атом серы как бы занимает место атома кислорода:



Сульфат-ион



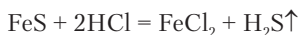
Тиосульфат-ион

Химические соединения серы(II). Двухвалентная сера образует устойчивые соединения со всеми элементами, кроме кислорода и фтора. Одним из наиболее важных соединений является сероводород, так как в качестве его замещенных производных можно рассматривать все сульфиды металлов и многие органические соединения серы.

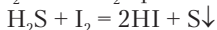
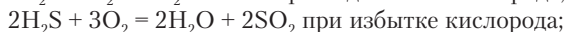
Сероводород H_2S — бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц. Объемный коэффициент растворимости в воде $K_V = 2,77$ (20°C). Сероводород ядовит, и его предельно допусти-

мое содержание в воздухе — $0,01 \text{ мг/м}^3$. Тем не менее минеральные воды, содержащие сероводород, применяются в лечебных целях. В помещениях с сероводородными ваннами ощущается сильный запах сероводорода. Молекула сероводорода по строению похожа на молекулу воды, но угол между связями меньше, чем в воде: 93° . Водородные связи между молекулами H_2S не образуются, поэтому при обычных условиях сероводород — газ, в отличие от воды.

Сероводород обычно получают действием соляной кислоты на твердый сульфид железа(II):



Сероводород проявляет восстановительные свойства:



Задание 10.14. При пропускании сероводорода через раствор дихромата калия наблюдается помутнение. Напишите уравнение реакции.

В водном растворе сероводород проявляет свойства слабой двухосновной кислоты. Сульфиды металлов можно получать как нейтрализацией сероводорода гидроксидами, так и соединением серы с металлами. Обменные реакции растворимых сульфидов с солями металлов применяют для получения нерастворимых сульфидов металлов.



Задание 10.15. Напишите уравнения реакций, идущих при постепенном добавлении гидроксида натрия к раствору сероводорода.

Задание 10.16. Напишите уравнения реакций, идущих при получении сульфида железа(II) с применением сероводорода, сульфида натрия и серы, выбрав необходимые вещества, содержащие железо.

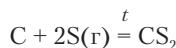
В воде хорошо растворимы сульфиды щелочных металлов и аммония. Последний существует в растворе только в виде кислого сульфида NH_4HS . Остальные сульфиды при обменных реакциях образуют осадки, причем некоторые из них имеют характерную окраску: FeS , CuS — черные, CdS — желтый, ZnS — белый, Sb_2O_3 — оранжевый. Сульфид цинка дает свечение

(люминесценцию) при воздействии потока электронов («электронного луча»), и его используют для покрытия экранов черно-белых телевизоров. Сульфид кадмия применяется в качестве желтой краски для живописи. Растворимые сульфиды сильно гидролизуются. Растворы имеют запах сероводорода. Некоторые сульфиды полностью разлагаются водой (раздел 7.1.3).



Задание 10.17. Напишите реакции гидролиза K_2S и Al_2S_3 .

Неметаллы менее электроотрицательные, чем сера, тоже образуют сульфиды, которые можно получить с помощью реакций соединения:



Сероуглерод CS_2 используют как растворитель. Сульфиды фосфора находят применение в качестве самовоспламеняющихся веществ.

Химические соединения серы(IV). Четырехвалентное состояние серы возможно в кислородных соединениях, помимо них известен только тетрахлорид серы SCl_4 .

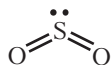
Оксид серы(IV) (сернистый газ) образуется при горении серы и *обжиге* сульфидов (реакция горения пирита на с. 44). В лаборатории его получают действием сильной кислоты на раствор сульфита натрия или концентрированной серной кислоты на медь:



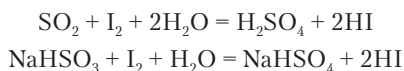
Оксид серы(IV) бесцветен и обладает неприятным удушливым запахом, который появляется, в частности, при горении каменного угля, всегда содержащего серу. Объемный коэффициент растворимости в воде $K_v = 38,76$ ($20^\circ C$). С водой SO_2 образует сильную, но неустойчивую кислоту H_2SO_3 . Вследствие этого сернистая кислота практически проявляет себя как кислота средней силы:



Молекула SO_2 имеет угловую структуру:



Сернистый газ, его растворы и соли сернистой кислоты — сульфиты и гидросульфиты — проявляют преимущественно восстановительные свойства. Это можно подтвердить реакцией с йодом, сопровождающейся обесцвечиванием последнего:



Сульфиты и гидросульфиты в качестве восстановителей широко используют в текстильной и бумажной промышленности.

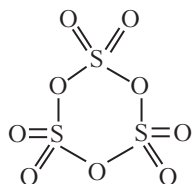
Оксид серы(IV) в реакции с сильным восстановителем может играть роль окислителя (реакция с H_2S). Соединения серы(IV) участвуют в разнообразных реакциях соединения. Это было показано на примере реакции сульфита натрия с серой.

Химические соединения серы(VI). Шестивалентное состояние серы возможно только в соединениях с кислородом и фтором (SF_6). Все соединения серы(IV) реагируют с кислородом и другими окислителями, превращаясь в соединения серы(VI). Поэтому в природе в больших количествах встречаются соединения серы(II) и серы(VI), а соединения серы(IV) — лишь как временные, промежуточные вещества, подвергающиеся дальнейшим превращениям. Например, сернистый газ, попадающий в атмосферу при сжигании каменного угля, постепенно окисляется кислородом и превращается в опасную для растений и животных серную кислоту. Если бы был налажен процесс очистки дыма от SO_2 с выделением серы в виде простого вещества, то не потребовалось бы добывать ископаемое сырье, служащее для производства серной кислоты и было бы значительно улучшено состояние окружающей среды.

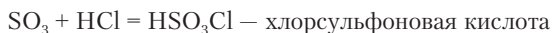
Оксид серы(VI) SO_3 образуется при сгорании серы в незначительном количестве. Главный продукт сгорания — SO_2 . Для окисления SO_2 реакцию с кислородом проводят при температуре не выше 500°C . В этих условиях реакция идет достаточно

быстро только с участием катализатора. Из многих известных катализаторов в промышленности применяют оксид ванадия V_2O_5 . Хорошо очищенная от воды и других нежелательных примесей смесь оксида серы(IV) с воздухом проходит через контактный аппарат, заполненный катализатором, где и образуется оксид серы(VI) — серный ангидрид.

В газообразном состоянии оксид серы(VI) состоит из плоских молекул. Это вещество очень активно в реакциях присоединения по одной из двойных связей. В частности, при охлаждении SO_3 образует различные *олигомеры*, т.е. продукты соединения небольшого числа молекул между собой, например $(SO_3)_3$:



Наибольшее значение имеют реакции соединения SO_3 с водой, серной кислотой и хлороводородом:



Задание 10.18. Напишите структурные формулы $H_2S_2O_7$ и HSO_3Cl .

Серную кислоту не получают прямым взаимодействием оксида серы(VI) с водой, так как при этом образуется стойкий туман из мельчайших капелек H_2SO_4 . Сначала SO_3 растворяют в серной кислоте с образованием *олеума*. Это раствор, содержащий, кроме SO_3 , дисерную кислоту $H_2S_2O_7$ и другие продукты соединения SO_3 и H_2SO_4 . Затем, смешивая олеум с водой, получают серную кислоту желаемой концентрации, так как все имеющиеся в олеуме вещества реагируют с водой, превращаясь в H_2SO_4 . Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности, производимый ежегодно в количестве десятков миллионов тонн.



Пример 10.2. Какую массу воды следует добавить к 300 г олеума, содержащего 40% серного ангидрида, чтобы получить водный раствор с массовой долей серной кислоты 70%?

Решение. В задаче этого типа можно не учитывать, что SO_3 соединен в олеуме с серной кислотой, и проводить расчет на основе реакции SO_3 с водой.

1. Найдем массы веществ в исходном растворе:

$$m(\text{SO}_3) = 300 \text{ г} \cdot 40\% / 100\% = 120 \text{ г}, m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 300 \text{ г} - 120 \text{ г} = 180 \text{ г}.$$

2. Рассчитываем по уравнению реакции, обозначив необходимую массу воды как m :

	SO_3	+	H_2O	=	H_2SO_4
$M, \text{ г/моль}$	80		18		98
$m_0, \text{ г}$	120		m		180
$n_0, \text{ моль}$	1,5				1,84
$\Delta n, \text{ моль}$	-1,5				1,5
$n_{\text{к}}, \text{ моль}$	0				3,34
$m_{\text{к}}, \text{ г}$	0				327

3. На основе последней строчки таблицы составим уравнение:

$$\frac{327}{300 + m} 100\% = 70\%; m = 167 \text{ г}.$$

Ответ: к олеуму следует добавить 167 г воды.

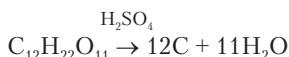
Серная кислота известна как устойчивая, сильная и нелетучая. В индивидуальном состоянии это тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость, которую раньше называли купоросным маслом. Она обжигает и разрушает кожные покровы тела, поэтому очень опасна. Но действие ее не мгновенно. Кислоту, попавшую на руки или лицо, немедленно смывают большим количеством холодной воды, и после этого никаких следов не остается. В заводских условиях при попадании на тело значительного количества кислоты, ее сначала удаляют ветошью, а затем смывают водой.

Концентрированная серная кислота проявляет сильное водоотнимающее действие. Если в закрытом объеме (в эксикаторе, с. 63) поместить кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и отдельно серную кислоту в стеклянном сосуде, то последняя будет поглощать пары воды из воздуха в объеме эксикатора. Это вызовет смещение равновесия в правую сторону:



Постепенно синий кристаллогидрат превращается в белое безводное вещество, а в серной кислоте образуются гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

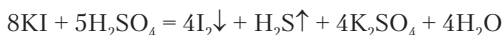
Концентрированная серная кислота обугливает сахар, отнимая от него водород и кислород:



Образующаяся вода связана с серной кислотой.

Серная кислота разрушает многие материалы: ткани из хлопка, шелка, шерсти, синтетические ткани. Поэтому работать с серной кислотой следует очень аккуратно. Часто возникает необходимость применения водных растворов серной кислоты, называемых разбавленной серной кислотой. При их приготовлении *концентрированную кислоту медленно вливают в воду*. В противном случае (при вливании воды в H_2SO_4) вода остается на поверхности более плотной кислоты и вскипает. Жидкость, содержащая кислоту, разбрызгивается.

Концентрированная серная кислота проявляет умеренно сильные окислительные свойства. Она реагирует с медью (см. получение SO_2) и выделяет йод из солей:



Гораздо более сильным окислителем является аналог серной кислоты — селеновая кислота H_2SeO_4 , окисляющая даже золото.

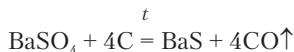
Раствор серной кислоты с массовой долей менее 70% окислительных свойств не проявляет, так как в нем вся кислота распадается на ионы. Таким образом, сера(VI) проявляет окислительные свойства в молекулах H_2SO_4 , но не в ионе SO_4^{2-} . В разбавленной H_2SO_4 более активным окислителем оказывается ион водорода, и металлы реагируют с выделением H_2 . Серная кислота дает соли со всеми металлами. Большинство солей растворимы в воде и образуют кристаллогидраты.



Задание 10.19. По таблице растворимости солей установите, какие металлы образуют с серной кислотой нерастворимые соли.

Реактивом для обнаружения серной кислоты и ее солей в растворах служит хлорид бария, образующий белый осадок

BaSO_4 , не растворимый в кислотах. Растворимость BaSO_4 в воде составляет лишь 2,5 мг/л. Превратить сульфат бария в растворимое соединение можно только путем предварительного восстановления его углем:

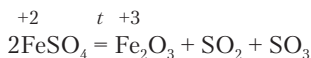


Сульфаты термически достаточно устойчивы. Сульфаты натрия, калия, кальция и бария плавятся без разложения при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и выше. Сульфаты большинства других металлов при нагревании разлагаются с выделением оксидов серы. Если температура разложения ниже 750°C , то преобладает оксид серы(VI), если выше — оксид серы(IV) и кислород.



Задание 10.20. Напишите реакции термического разложения сульфатов алюминия ($t^\circ_{\text{разл}} = 770^\circ\text{C}$) и железа(III) ($t^\circ_{\text{разл}} = 480^\circ\text{C}$).

Некоторые ионы металлов при разложении соли могут терять электроны:



Различные сульфаты широко применяются в медицине. Частично обезвоженный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ служит для наложения жестких повязок при переломах костей. Водная кашица гипса быстро затвердевает вследствие связывания воды:



Сульфат бария в виде сметанообразной суспензии в воде применяют при рентгеноскопии желудка, так как атомы тяжелого элемента бария сильно поглощают рентгеновские лучи. Сульфат бария в данном случае выбран потому, что он не растворяется в воде и не реагирует с соляной кислотой желудочного сока. Раствор сульфата магния MgSO_4 (магнезия) используют для инъекций как средство, быстро понижающее артериальное давление.

Вопросы и задачи

1. Оксид металла содержит 33,3% кислорода. Определите металл.
2. В соединении металла с серой масса металла в 6,75 раза больше, чем масса серы. Установите формулу соединения.

3. Нарисуйте энергетическую диаграмму атома селена в четырехвалентном состоянии.
4. При пропускании смеси равных объемов азота и кислорода через озонатор давление уменьшилось на 1,25% (без изменения температуры и объема). Рассчитайте состав полученной смеси в массовых долях.
5. При прокаливании 15,25 г нитрата калия выделилось 1353 мл газа (101,3 кПа, 0 °C). Охарактеризуйте состав вещества в пробирке после прокаливания.
6. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфида натрия, сульфата натрия и сульфата алюминия?
7. В четырех склянках находятся растворы гидросульфита кальция, гидроксида натрия, гидросульфата натрия и сульфида натрия. Как без использования других реактивов определить, где какой раствор?
8. При пропускании 500 см³ воздуха с примесью озона через подкисленный раствор йодида калия выделилось $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль йода. Рассчитайте содержание озона в граммах на кубический метр.
9. Газ, полученный при обжиге 6 кг пирита в токе воздуха, пропущен через 100 кг водной суспензии, содержащей 3,7 кг гидроксида кальция. Каковы массовые доли веществ в полученном растворе?
10. Олеум массой 8,8 г с содержанием 37% оксида серы(VI) добавляют к 60 г 30%-й серной кислоты. Охарактеризуйте состав полученного раствора.
11. К олеуму массой 2,9 г с массовой долей оксида серы(VI) 7% добавляли раствор гидроксида калия с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,1$ моль/л до pH = 7. Рассчитайте объем раствора гидроксида калия.
12. Составьте уравнения реакций:
 - а) $\text{Na}_2\text{S} + \text{Cl}_2(\text{изб}) + \text{NaOH} \rightarrow \dots$;
 - б) $\text{SO}_3 + \text{BaO} \rightarrow \dots$;
 - в) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$;
 - г) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \dots$;
 - д) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{CO}_3(\text{изб}) \rightarrow \dots$;
 - е) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{изб}) + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \dots$;
 - ж) $\text{SO}_3(\text{изб}) + \text{Na} \rightarrow \dots$;
 - з) $\text{SO}_3 + \text{Na}(\text{изб}) \rightarrow \dots$

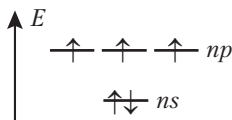
Глава 11

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VA

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ VA

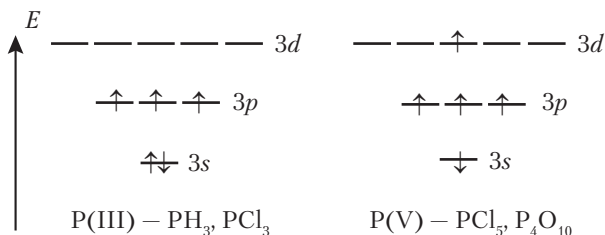
В группе VA пять химических элементов: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Все эти элементы устойчивы, причем висмут — последний устойчивый элемент в таблице Менделеева. Наибольшее значение в этой группе имеют азот и фосфор, необходимые для жизни. Мышьяк, сурьму и висмут рассматривают в качестве *подгруппы мышьяка*. Эти элементы значительно меньше распространены в природе, чем азот и фосфор, и не имеют жизненно важного значения. Мышьяк и сурьму добавляют в некоторые виды сплавов, применяют в полупроводниковых материалах. Висмут входит в состав особолегкоплавких сплавов вместе с кадмием, оловом и свинцом.

Внешние энергетические уровни атомов группы VA далеки от максимальной заселенности электронами. На внешнем p -подуровне все их электроны неспаренные:



Электронные формулы атомов:

- N, P — [благородный газ] ns^2np^3 ;
- As, Sb — [благородный газ] $(n - 1)d^{10}ns^2np^3$;
- Bi — [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.



Элементы группы азота менее электроотрицательны, чем халькогены и галогены. Но азот с относительной электроотрицательностью $\chi = 3,0$ все же стоит на третьем месте после фтора и кислорода. Электроотрицательность фосфора значительно ниже ($\chi = 2,3$) и лишь незначительно превышает электроотрицательность водорода.



Задание 11.1. Табличное значение электроотрицательности хлора такое же, как и азота. Однако из рассмотрения реакции $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{HClO}$ можно заключить, что $\chi(\text{N}) > \chi(\text{Cl})$. Проведите необходимое рассуждение.

При переходе в группе сверху вниз усиливаются металлические свойства простых веществ. Азот и фосфор — неметаллы. Мышьяк образует неметаллический *желтый мышьяк* (неустойчивый) и металлический *серый мышьяк*, отличающийся от обычных металлов хрупкостью. У сурьмы и висмута преобладают металлические свойства. Соединения сурьмы(III) проявляют амфотерность, а соединения висмута(III) характеризуются только основными свойствами.

Висмут отличается от остальных элементов группы неустойчивостью пентавалентного состояния. Оксид Bi_2O_5 и висмутат натрия NaBiO_3 — очень сильные окислители. У свинца и таллия, находящихся перед висмутом в таблице Менделеева, тоже не устойчивы высшие валентности Pb(IV) и Tl(III) .



Задание 11.2. Напишите реакцию висмутата натрия с хлоридом натрия, выбрав при этом необходимую среду.

11.2. АЗОТ

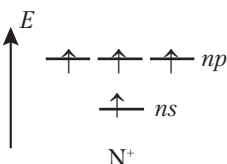
Азот — седьмой элемент в периодической системе элементов и первый элемент группы VA. Считается, что азот открыт в 1772 г. почти одновременно несколькими учеными как газ, содержащийся в воздухе, но не поддерживающий дыхания. Название *азот* означает безжизненный (*a* — отрицательная приставка, греч.: *зоэ* — жизнь). Такая оценка азота может считаться справедливой только в отношении простого вещества, но азот как элемент необходим для жизни, так как вместе с углеродом, водородом и кислородом он образует белки и другие жизненно важные вещества. В организме человека содержится в среднем 1,8 кг азота.

Азот — довольно широко распространенный элемент биосферы. Наибольшее количество его находится в атмосфере в виде простого вещества N_2 . Общая масса азота в атмосфере составляет $4 \cdot 10^{18}$ кг. Твердых минералов у азота почти нет. Лишь в исключительно сухой пустыне на севере Чили есть залежи нитрата натрия, названного чилийской селитрой. Значительное количество азота содержится в биомассе растений и животных и в органических остатках (каменный уголь, торф). В обычных условиях на поверхности Земли большая часть азота из отмерших растений постепенно превращается в газообразный азот и переходит в атмосферу. Некоторая доля имеющихся в почве соединений азота вымывается водой и попадает в водоемы. Поэтому растения часто оказываются в условиях недостатка азота, несмотря на то, что они окружены богатой азотом атмосферой. Такая ситуация не возникает в случае кислорода, который тоже находится в атмосфере и активно используется растениями и животными. Это различие между азотом и кислородом связано с уникальной прочностью молекул N_2 . Они с трудом участвуют как в обычных химических реакциях, так и в биохимических реакциях.

Промышленное получение соединений азота было трудной проблемой еще в начале XX в. А потребность в соединениях азота огромна, так как они служат, к сожалению, не только для производства удобрений, но и всевозможных взрывчатых веществ.

Немецкий химик Ф. Габер (Нобелевская премия по химии 1918 г.) внес важнейший вклад в решение проблемы связывания атмосферного азота, разработав катализатор для синтеза аммиака. Это изобретение оказало огромное влияние на дальнейшее развитие промышленности и сельского хозяйства. В 1913 г. был пущен первый завод по производству аммиака, а в настоящее время его годовое производство превышает 100 млн тонн. Приблизительно столько же азота возвращается в атмосферу за год в результате процессов в почве и сжигания топлива (в каменном угле содержится от 1 до 1,8% азота).

По строению атома азот — трехвалентный элемент. Он не может повысить валентность за счет перехода в возбужденное состояние. Для азота единственная возможность перехода в четырехвалентное состояние — это потеря одного электрона:



В таком состоянии азот может находиться только в соединениях с более электроотрицательными элементами, т.е. кислородом и фтором.

Атом азота имеет валентную электронную пару на подуровне 2s и как донор (основание) часто образует дополнительную химическую связь по донорно-акцепторному механизму. Примерами соответствующих соединений служат соли аммония и комплексные соединения с аммиаком в качестве лиганда.



Задание 11.3. Напишите структурные формулы сульфата аммония и диамминсеребро(I) хлорида.

В соединениях с большинством химических элементов азот имеет отрицательные степени окисления. В соединениях с кислородом у него положительные CO , в том числе и +5. Но и в этом случае азот образует только 4 химические связи.



Пример 11.1. Какие степени окисления у азота в гидразине N_2H_4 , нитробензоле $C_6H_5NO_2$ и аминокетане $C_2H_5NH_2$?

Решение. В гидразине CO азота -2 . В этой молекуле имеется связь между атомами азота. В нитробензоле азот связан одновременно с более электроотрицательным кислородом и менее электроотрицательным углеродом. К двум атомам кислорода смещено 4 электрона, а от углерода — один. Получается $CO + 3$. В аминоэтаноле азот связан с менее электроотрицательными водородом и углеродом. Степень окисления -3 .

Простое вещество. У азота известно только одно простое вещество — N_2 , называемое, согласно химической номенклатуре, *диазотом*. Молекулы N_2 имеют на два электрона меньше, чем молекулы кислорода:



Два дополнительных электрона кислорода уменьшают прочность связи. Связь между атомами азота без этих электронов становится по-настоящему тройной, и N_2 оказывается самой устойчивой и наименее реакционноспособной из всех молекул. Энергия связи в молекуле N_2 — 946 кДж/моль .



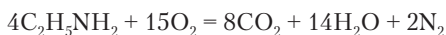
Задание 11.4. Сравните энергии связи в молекулах N_2 , O_2 и F_2 и химическую активность соответствующих веществ.

Прочность молекул N_2 определяет не только свойства этого вещества, но и поведение химических соединений азота. Они, как правило, не очень устойчивы, а многие из них даже очень неустойчивы, поэтому оказываются взрывчатыми веществами. Про азот можно сказать, что при каждом удобном случае он стремится выделиться из соединения и образовать простое вещество, т.е. молекулы N_2 .

Простой лабораторный способ получения азота заключается в разложении нитрита аммония при слабом нагревании как твердого вещества, так и его раствора:



При сгорании соединений азота также образуется простое вещество:



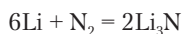
В промышленности азот получают из воздуха ректификацией при низкой температуре ($t_{\text{кип}} = -195,798\text{ }^{\circ}\text{C}$). Используется также азот воздуха после удаления кислорода химическим способом. В этом случае азот содержит примесь благородных газов.



Задание 11.5. Предложите химический способ удаления кислорода из воздуха для получения азота.

Задание 11.6. Имеется раствор хлорида аммония. Добавив к раствору одно из веществ — NaNO_2 , NaOH , H_2SO_4 — и нагревая раствор, можно наблюдать выделение газообразного азота. Напишите уравнение реакции.

До недавнего времени было известно, что при обычных условиях азот реагирует только с литием. На воздухе поверхность металла быстро покрывается смесью оксида и нитрида лития:



Большой неожиданностью в химии явилось открытие реакции азота в водной среде с осадком гидроксида ванадия:



У этой реакции сложный механизм, так как она идет лишь при условии, что гидроксид ванадия осажден щелочью из раствора совместно с гидроксидом магния. Получающееся соединение азота с водородом называется гидразин. По строению молекулы он аналогичен перекиси водорода: $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

С кислородом азот начинает реагировать при нагревании до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$:



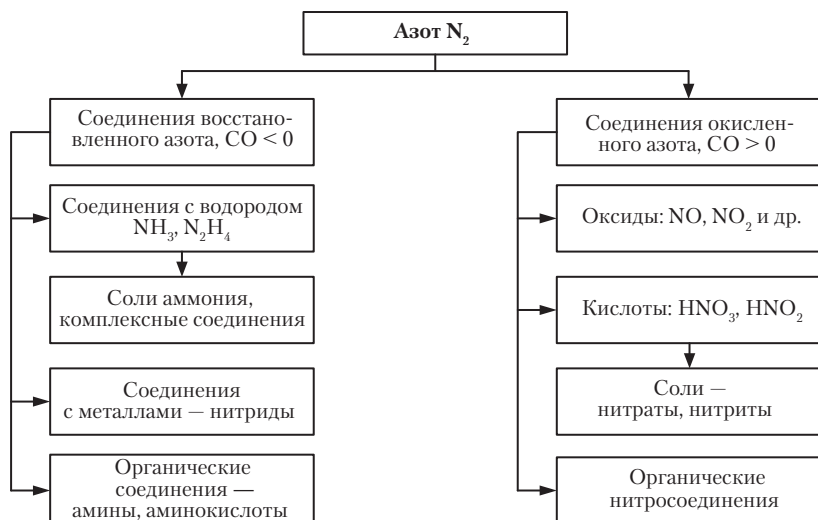
Реакция обратима, и выход оксида азота(II) составляет лишь несколько процентов. В небольшом количестве NO образуется в атмосфере при грозовых разрядах.

Наибольшее практическое значение имеет реакция азота с водородом, о которой уже говорилось в разделах 6.1 и 6.3. Напомним, что это экзотермическая реакция, и ее равновесие смещается влево при повышении температуры. Поэтому экономически приемлемое сочетание выхода продукта и скорости его образования может быть достигнуто только при применении

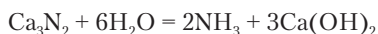
катализатора и высокого давления. Катализатор обычно удается создать в результате длительного экспериментального поиска. Это и было сделано Ф. Габером. Он предложил в качестве катализатора металлическое железо, активированное оксидами калия и алюминия. Теперь на разных аммиачных заводах применяют давления 300–500 атм и температуру около 300 °С. При этом выход аммиака составляет немногим более 10%. Однако смесь азота и водорода после отделения полученного аммиака может снова направляться в контактный аппарат с катализатором, и таким образом доля использования сырья повышается.

В химии уже длительное время изучается возможность получения соединений азота при обычной температуре и давлении, так как применение устройств высокого давления дорого и опасно: они могут взрываться. Надежда на успех поддерживается тем, что известны микроорганизмы — *нитробактерии*, имеющие фермент *нитрогеназу*, при участии которого азот восстанавливается в бактериальной клетке, превращаясь в необходимые органические соединения. Но искусственно воспроизвести работу этих чрезвычайно сложных ферментов или похожих на них веществ пока не удается.

Химические соединения восстановленного азота. Классификация важнейших соединений азота приведена схеме:



Активные металлы при нагревании окисляются азотом с образованием бинарных соединений *нитридов*. Водой нитриды полностью гидролизуются до аммиака и щелочи:



Задание 11.7. Почему гидролиз нитридов не применяют в промышленности для получения аммиака?

В химии азота исключительное положение принадлежит аммиаку, так как пока это неперенное звено в химической промышленности при переходе от природного атмосферного азота ко всем остальным его соединениям. В лаборатории газообразный аммиак получают из его водного раствора, поступающего в продажу, или из солей аммония под действием щелочи:

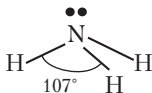


Аммиак представляет собой бесцветный газ с резким характерным запахом, сжижающийся под давлением ~ 7 атм. У аммиака очень большая растворимость в воде: $K_v = 700$ при 0°C . Этот раствор имеет шокирующе сильный, характерный запах. Раствор аммиака с массовой долей 10% называется *нашатырный спирт*. Вдыхание воздуха с небольшой примесью аммиака возбуждающе действует на нервную систему. Это используют для приведения человека в сознание при обмороке.

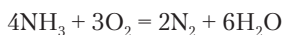


Задание 11.8. Рассчитайте массовую долю аммиака в насыщенном водном растворе при 0°C и нормальном давлении.

Молекула аммиака — пирамидальная с атомом азота в вершине. Азот находится в sp^3 -гибридном состоянии. Три гибридные орбитали участвуют в образовании связей с водородом, а четвертую занимает неподеленная электронная пара азота:



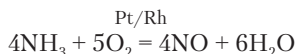
Аммиак горит в кислороде и окисляется многими веществами с выделением азота:



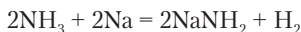


Задание 11.9. При пропускании аммиака над нагретым черным оксидом меди(II) образуется красная медь. Напишите уравнение реакции.

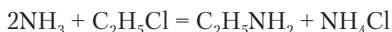
Наибольшее практическое значение имеет каталитическое окисление аммиака до оксида азота(II). Катализатором служит сплав платины и родия. Образующийся NO необходим для производства азотной кислоты.



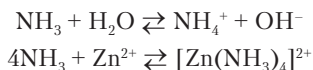
Другой тип реакций аммиака — замещение водорода. Расплавленный натрий в атмосфере аммиака превращается в амид натрия:



Замещением водорода в аммиаке получают и органические соединения азота:



Как известно, в водном растворе аммиак ведет себя как слабое основание, так как атом азота — донор электронной пары.



При реакции аммиака с водой образуется полностью ионизированный гидроксид аммония. Тем не менее аммиак ведет себя как слабое основание, так как в NH_4OH превращается всего лишь ~1% растворенного аммиака.

При реакциях с сильными кислотами в растворах аммиак образует соли аммония. При смешивании газообразных аммиака и хлороводорода образуется белый дым из мелких кристаллов нашатыря NH_4Cl :



Соли аммония находят разнообразное практическое применение. Сульфат и нитрат аммония применяются в больших количествах в качестве азотных удобрений. По растворимости в воде эти соли похожи на соли калия. Сходство их объясняется

близостью ионных радиусов NH_4^+ и K^+ . В отличие от солей щелочных металлов, соли аммония в небольшой степени гидролизуются и создают кислую среду ($\text{pH} \approx 5$). Под действием щелочей из солей аммония выделяется аммиак (см. выше).



Пример 11.2. Напишите ионное уравнение реакции аммиака с сильной кислотой.



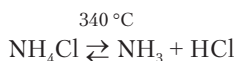
Решение: $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.



Задание 11.10. Напишите реакцию сульфата аммония с гидроксидом кальция.

Задание 11.11. Напишите реакцию гидролиза бромида аммония.

Кристаллические соли аммония разлагаются при нагревании. Если анион соли устойчив, то реакция разложения обратима:



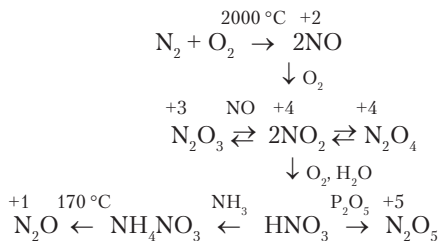
Карбонат аммония медленно разлагается при обычной температуре, и его белый порошок постепенно исчезает. Эту соль применяют в кулинарии при выпечке бездрожжевого теста.



Соли аммония с окисляющими анионами при нагревании разлагаются необратимо:



Химические соединения окисленного азота. У азота известно несколько оксидов, образование и превращения которых можно представить следующей схемой:





Задание 11.12. Напишите уравнения реакций, соответствующих превращениям на схеме.

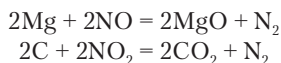
В оксидах азот трех- или четырехвалентен. Его степени окисления, указанные на схеме, в ряде случаев являются средними величинами, так как атомы азота в некоторых молекулах (N_2O , N_2O_3) находятся в разных состояниях. Некоторые данные об оксидах азота представлены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Строение и свойства оксидов азота

Оксид	Структурная формула	Продукты реакции с водой	Физические свойства
N_2O	$\text{:}\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}-\overset{-}{\text{O}}$	Не реагирует	Бесцветный газ
NO	$\text{:}\text{N}\equiv\text{O}\text{:}$	Не реагирует	Бесцветный газ
N_2O_3		HNO_2	Синяя жидкость ($t_{\text{кип}} = -3,5^\circ\text{C}$)
NO_2		$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ или $\text{HNO}_3 + \text{NO}$	Бурый газ
N_2O_4		$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ или $\text{HNO}_3 + \text{NO}$	Бесцветная жидкость ($t_{\text{кип}} = 21^\circ\text{C}$)
N_2O_5	$\text{:}\overset{+}{\text{O}}=\text{N}=\text{O}\text{:} + [\text{O}=\text{N}=\text{O}]\text{NO}_3^-$	HNO_3	Белые кристаллы ($t_{\text{пл}} = 41^\circ\text{C}$)

Все оксиды азота неустойчивы и проявляют окислительное действие по отношению к металлам, некоторым неметаллам, углеводородам. Магний и уголь горят в газообразных оксидах азота:





Задание 11.13. Оксид азота(IV) при 27 °С и нормальном давлении имеет плотность 2,88 г/л. Рассчитайте объемные доли обычных (NO_2) и димерных (N_2O_4) молекул.

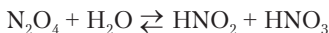
В молекулах двух оксидов азота — NO и NO_2 — имеются неспаренные электроны, что представляет собой редкий случай среди устойчивых молекул. Можно вспомнить только молекулу кислорода, в которой тоже имеются неспаренные электроны. Остальные молекулы с неспаренными электронами оказываются быстро реагирующими свободными радикалами.

Оксиды азота ядовиты. Поэтому большим благом является отсутствие реакции между азотом и кислородом при обычных условиях вблизи поверхности Земли. Но образование оксидов азота оказывается побочным явлением при сгорании моторного топлива. Поэтому выхлопные газы автомобилей содержат, кроме других ядовитых веществ, и оксиды азота (главным образом NO_2).

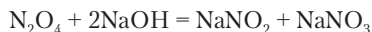


Задание 11.14. Оксиды азота N_2O_3 и N_2O_5 называются ангидридами, так как реагируют с водой с образованием кислот. Напишите уравнения реакций.

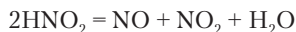
Оксид азота(IV) тоже реагирует с водой, но более сложно. Сначала идет реакция



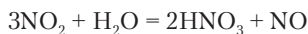
Образующиеся кислоты можно «зафиксировать» нейтрализацией:



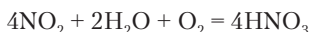
Азотистая кислота неустойчива и при нагревании разлагается:



Поэтому при повышенной температуре идет суммарная реакция



Оксид азота(II) реагирует с кислородом (см. схему выше). Поэтому одновременное действие воды и кислорода на оксид азота(IV) приводит к образованию азотной кислоты:



Эта реакция представляет собой заключительную стадию промышленного получения азотной кислоты. Поскольку на самом деле реакция протекает многостадийно и довольно медленно, на заводах, производящих азотную кислоту, всегда происходит выброс оксидов азота в атмосферу. Из заводской трубы выходит рыжеватый дым — «лисий хвост». Окраска дыма обусловлена присутствием NO_2 . На значительном пространстве вокруг большого завода от оксидов азота погибают хвойные леса.

Рассмотрим свойства кислородных кислот азота. Азотистая кислота — слабая и неустойчивая. В ее растворе устанавливаются равновесия



Соли азотистой кислоты (нитриты) устойчивы в нейтральных растворах, а под действием сильных кислот вытесняется и распадается азотистая кислота:



Некоторые нитриты характеризуются исключительно высокой растворимостью в воде. Например, при 25 °С коэффициент растворимости нитрита калия 314. Нитриты щелочных металлов термически устойчивы и плавятся без разложения. Один из способов получения нитритов — термическое разложение нитратов:



Задание 11.15. При термическом разложении 20,2 г нитрата калия получилась смесь равных масс двух солей. Рассчитайте объем выделившегося газа.

Нитриты ядовиты, так как окисляют в гемоглобине железо(II) до железа(III), и гемоглобин теряет способность присоединять и переносить кислород в крови. Применение большого

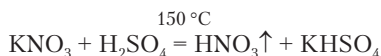
количества азотных удобрений значительно ускоряет рост растений, но при этом они содержат в повышенной концентрации нитраты и нитриты. Из-за этого употребление обычных овощей иногда приводит к отравлениям.

В кислой среде нитриты действуют так же, как сама азотистая кислота. Чаще они бывают окислителями, но могут и сами окисляться такими окислителями, как перманганат и дихромат калия.



Задание 11.16. Чем объясняется окислительно-восстановительная двойственность нитритов? Напишите реакции нитрита натрия с йодидом калия и перманганатом калия в кислой среде.

Наибольшее практическое значение имеет сильная, относительно устойчивая и летучая азотная кислота. Ее применяют в больших количествах для производства удобрений, нитрования органических веществ, а также для растворения металлов. Старый метод получения азотной кислоты основан на обменном разложении нитратов:



Современный способ получения азотной кислоты основан на цепочке реакций, начинающейся с синтеза аммиака из азота и водорода.



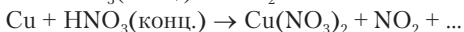
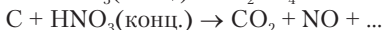
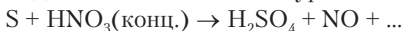
Задание 11.17. Напишите последовательные реакции, составляющие процесс получения азотной кислоты, на основе материала данного раздела.

Обычно азотную кислоту применяют в виде водного раствора. При содержании HNO_3 65–69% раствор называют концентрированной азотной кислотой. Растворы с более высоким содержанием HNO_3 — дымящая азотная кислота. Растворы с $\omega(\text{HNO}_3) < 10\%$ — разбавленная азотная кислота.

Азотная кислота довольно сильный окислитель по отношению к металлам и неметаллам, а в отношении органических веществ — нитрующее вещество, т.е. добавляющее в молекулу группу NO_2 .



Задание 11.18. Составьте уравнения реакций:



Концентрированная азотная кислота *пассивирует* поверхность металлов железа, алюминия и хрома. Это значит, что они перестают реагировать с кислотой. Азотную кислоту можно транспортировать в стальных цистернах.

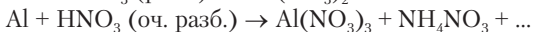
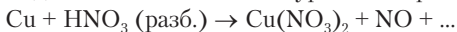
В концентрированных растворах азотной кислоты в качестве окислителя действуют молекулы HNO_3 , а в разбавленных — ионы NO_3^- при поддержке кислой среды. Поэтому наблюдается восстановление азота до разных продуктов. В нейтральной среде, т.е. в солях азотной кислоты, ион NO_3^- становится слабым окислителем, но при добавлении сильной кислоты нитраты действуют как азотная кислота. По силе окислительных свойств в кислой среде ион NO_3^- сильнее, чем H^+ . Отсюда вытекает важное следствие:



При действии азотной кислоты на металлы вместо водорода выделяются различные оксиды азота, а в реакциях с активными металлами азот восстанавливается до иона NH_4^+ .



Задание 11.19. Составьте уравнения реакций:



Соли азотной кислоты, нитраты, известны для всех металлов. Их часто используют для проведения обменных реакций в растворах. При нагревании нитратов активных металлов они превращаются в нитриты с выделением водорода (см. выше). Нитраты менее активных металлов при термическом разложении дают оксид металла, оксид азота(IV) и кислород:



Вопросы и задачи

1. Напишите формулы трех соединений, состоящих из азота, водорода и кислорода.
2. Какие из следующих веществ вы возьмете для получения гидразина: N_2 , NH_3 , NH_4NO_3 , KOH , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , MgSO_4 , H_2 , HCl , VCl_2 , H_2O ? Напишите уравнения реакций.

3. Почему молекула N_2O_4 неустойчива и распадается на две молекулы NO_2 ?
4. Какие химические реакции можно провести между аммиаком, нитритом натрия и азотной кислотой?
5. Как, не применяя химических реактивов, отличить растворы нитрита и нитрата аммония?
6. Какой объем 28%-й азотной кислоты (плотность $1,17 \text{ г/мл}$) можно получить из 500 м^3 аммиака ($96,3 \text{ кПа}$ и 21°C) при общем выходе кислоты 85%?
7. Бурая окраска NO_2 исчезает как при охлаждении этого газа, так и при сильном нагревании. Какие при этом идут реакции?
8. Составьте уравнения реакций:
 - а) $NH_4Cl + H_2O \rightarrow \dots$
 - б) $NH_3 + KMnO_4 \rightarrow \dots$
 - в) $NaNO_3 + NH_4Cl \rightarrow \dots$
 - г) $N_2O + Al \rightarrow \dots$
 - д) $K_2Cr_2O_7 + NO + H_2O \rightarrow \dots$
 - е) $NaNO_2 + Mg \rightarrow \dots$

11.3. ФОСФОР

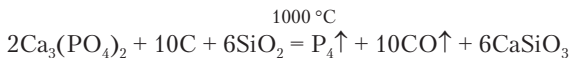
Фосфор — первый химический элемент, открытый в результате лабораторного экспериментирования. В 1669 г. немецкий алхимик Х. Бранд прокаливал в реторте уголь, песок и сухой остаток от выпаривания мочи. На внутренних стенках реторты оседал белый налет. В темноте было заметно исходящее от него свечение. У алхимика мелькнула мысль, что получен философский камень. На самом деле фосфор P_4 (тетрафосфор), осевший на стенках реторты, светился при окислении кислородом. Позднее фосфор стали получать из костей. Метод получения фосфора из фосфатов при сильном нагревании их с песком и углем применяется и теперь.

По строению атома фосфор — ближайший аналог азота, но образуемые ими простые и сложные вещества имеют мало общего между собой. Фосфор, как и азот, может быть трехвалентным, но, имея свободные $3d$ -орбитали, он чаще бывает пятивалентным. У фосфора невысокая электроотрицательность. Он легко окисляется и образует очень устойчивые кислородные соединения. Это видно, например, из того, что в природе фосфор находится только в виде фосфатов. Его главные минералы: фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ и апатит $Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$. Водородное соединение фосфора PH_3 менее устойчиво, чем аммиак, и не имеет важного практического значения.

Количественное содержание фосфора в природе приблизительно на одном уровне с азотом и серой, но это более рассеянный элемент. Природные запасы соединений фосфора могут быть исчерпаны даже раньше, чем запасы нефти.

Фосфор — биогенный элемент. Все биологические функции фосфора связаны с фосфатной группой PO_4^{3-} . Наибольшее количество фосфатов в организме человека находится в минеральных структурах костей в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Еще более важны фосфаты как связующие группы в полинуклеотидах. Присоединение остатков фосфорной кислоты HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- к органическим молекулам (фосфорилирование) необходимо для передачи энергии в эндотермических реакциях биосинтеза и представляет собой обязательную стадию огромного числа биохимических реакций. Кроме фосфатов, прочие соединения фосфора, как правило, очень ядовиты.

Простые вещества. У фосфора известны три простых вещества: белый, красный и черный фосфор. Белый фосфор образуется непосредственно при восстановлении кислородных соединений фосфора:



Задание 11.20. Напишите уравнение реакции получения фосфора из гидроксиапатита.

Белый фосфор представляет собой мягкие как воск кристаллы, плавящиеся при $44,15\text{ }^\circ\text{C}$. При $280,5\text{ }^\circ\text{C}$ белый фосфор кипит. Молекулы P_4 тетраэдрические со связями между атомами фосфора, направленными под углами 60° . У атомов нет орбиталей с такой угловой ориентацией. Из-за этого связи становятся изогнутыми (бананообразными) с повышенной потенциальной энергией (рис. 11.1). Такие связи легко разрываются, поэтому белый фосфор химически очень активен и ядовит. На воздухе идет окисление кислородом, сопровождающееся свечением. Фосфор легко возгорается. Для замедления окисления его

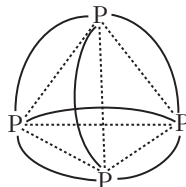
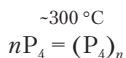


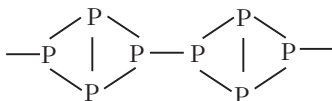
Рис. 11.1. Строение молекулы P_4

держат под слоем воды. Растворяется белый фосфор в сероуглероде.

Красный фосфор образуется из белого при продолжительном нагревании без доступа воздуха в закрытом сосуде. Постепенно образуется красная аморфная масса. При ее нагревании до 431 °С снова получают пары белого фосфора. Превращение белого фосфора в красный заключается в образовании связей между тетраэдрами P_4 :



Структуру красного фосфора можно представить так:

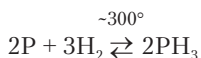


Красный фосфор не растворяется в воде и органических жидкостях. Он относительно безопасен в обращении, так как не возгорается и не ядовит. Это повседневно используемое вещество. Оно содержится в коричневом составе на боковых поверхностях спичечных коробок. При трении головкой спички возникает сильное точечное разогревание, пары фосфора дают вспышку, от которой воспламеняется головка спички и древесина.

Еще одно простое вещество — *черный фосфор*. Он образуется из белого или красного фосфора при нагревании под давлением $1,2 \cdot 10^5$ кПа. Это вещество имеет слоистую структуру и в этом отношении похоже на графит.

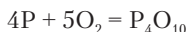
Своей химической активностью фосфор резко отличается от азота. Для реакций с неорганическими веществами в большинстве случаев можно применять как белый, так и красный фосфор. При написании реакций молекулярный состав фосфора не учитывают.

С водородом фосфор реагирует обратимо с незначительным выходом соединения, называемого *фосфин*:



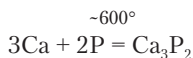
С галогенами фосфор образует летучие соединения с молекулярными структурами PX_3 и PX_5 , где X — галоген.

При медленном окислении белого фосфора кислородом получается оксид фосфора(III) P_4O_6 (фосфористый ангидрид). При горении белого и красного фосфора образуется оксид фосфора(V) (фосфорный ангидрид)

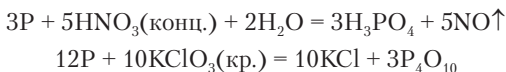


Задание 11.21. Напишите реакцию горения фосфора в оксиде азота(II).

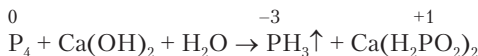
С металлами s-блока фосфор образует фосфиды, состав которых соответствует ожидаемой в этом случае степени окисления фосфора -3 . Фосфид кальция — красно-бурое вещество.



Фосфор реагирует с кислотами и солями, проявляющими окислительные свойства:

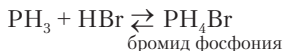


Белый фосфор реагирует при нагревании с растворами щелочей, диспропорционируя, подобно галогенам и сере, на два продукта с разными степенями окисления:



Задание 11.22. Составьте уравнение этой реакции.

Химические соединения восстановленного фосфора. В соединениях с водородом и металлами у фосфора степень окисления -3 . Простейшее соединение с водородом — фосфин PH_3 . Это газ, аналогичный по составу аммиаку, но значительно менее устойчивый. Он проявляет сильные восстановительные свойства. Основные свойства фосфина крайне слабы. Он плохо растворим в воде и не создает щелочной среды. Вступает в реакцию соединения только с газообразными галогеноводородами:



При растворении соли фосфония полностью гидролизуются:



Резкое ослабление основных свойств фосфина по сравнению с аммиаком объясняется тем, что неподеленная электронная пара фосфора образует сферическое s -облако, не имеющее направленности в сторону акцептора. В аммиаке электронная пара азота участвует в гибридизации и образует гибридное sp^3 -облако, направленное к акцептору (рис. 11.2).

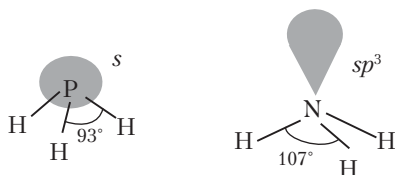


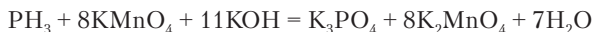
Рис. 11.2. Орбитали фосфора и азота в водородных соединениях

Соединения фосфора с активными металлами полностью гидролизуются с выделением фосфина:

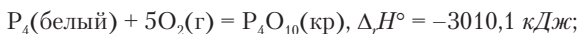


Задание 11.23. Напишите реакции нитрида и фосфида натрия с разбавленной серной кислотой.

В качестве восстановителя в растворе фосфин действует более активно, чем аммиак. Он окисляется перманганатом калия не только в кислой, но и в щелочной среде:



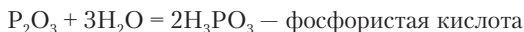
Химические соединения окисленного фосфора. Оксиды фосфора P_4O_6 и P_4O_{10} — белые кристаллические вещества. При написании химических реакций с их участием часто используют простейшие формулы P_2O_3 и P_2O_5 . Особенно устойчивы кислородные соединения фосфора(V). Восстановление их в водных растворах наблюдается очень редко. Сравнение $\Delta_r H^\circ$ реакций фосфора и азота с кислородом подтверждает устойчивость кислородных соединений фосфора:





Выделение большого количества энергии в случае реакции фосфора с кислородом объясняется как прочностью связей Р–О, так и неустойчивостью связей в белом фосфоре. В случае азота положение обратное: связи азота с кислородом менее прочны, а связи между атомами азота в N_2 характеризуются высокой прочностью.

Оксиды фосфора реагируют с водой, образуя кислоты:



–20 °С

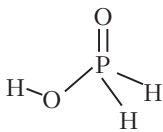


–100 °С

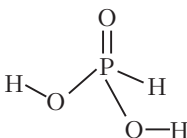


Оксид фосфора(V) — одно из сильнейших водопоглощающих и водоотнимающих веществ. Его применяют для осушки как нелетучих веществ, так и газов, не имеющих основных свойств. Например, влажный аммиак образовал бы с P_2O_5 соль аммония. Хранить P_2O_5 необходимо в плотно закрытых сосудах для изоляции от влаги воздуха.

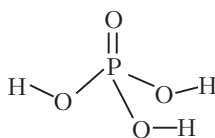
Молекулы кислот фосфора имеют тетраэдрическое строение:



Фосфорноватистая,
соли *гипофосфиты*



Фосфористая,
соли *фосфиты*



Фосфорная,
соли *фосфаты*

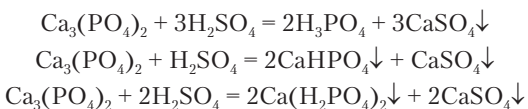
Диссоциировать и замещаться в них могут только те атомы водорода, которые соединены с кислородом. Отсюда понятно, что первая из этих кислот — одноосновная, а вторая — двухосновная. Трехосновная — только фосфорная кислота.



Задание 11.24. Напишите реакции нейтрализации фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислот избытком гидроксида калия.

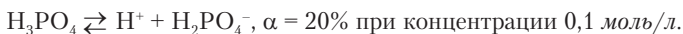
Наибольшее практическое и биологическое значение имеет фосфорная кислота и ее производные — соли, анионы в растворах и др. Можно отметить, что фосфор образует много органических соединений, многие из которых исключительно ядовиты. Именно они используются в качестве ядохимикатов для уничтожения насекомых, грызунов, сорняков. Для осуществления биохимических процессов необходим только «неорганический» фосфор, т.е. фосфор, связанный с кислородом, а не с углеродом.

Фосфорную кислоту получают обменным разложением фосфорита и апатита серной кислотой. В зависимости от взятого соотношения реагентов может быть получена не только фосфорная кислота, но и ее кислые соли, используемые как удобрения.

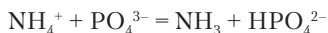


Фосфорная кислота представляет собой кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 42,4^\circ\text{C}$) с очень большой растворимостью в воде: в насыщенном растворе при 20°C содержится 548 г кислоты на 100 г воды. По количеству вещества воды в этом растворе в 10 раз больше, чем фосфорной кислоты.

По степени диссоциации на первой стадии фосфорная кислота относится к кислотам средней силы.



На второй стадии диссоциации фосфорная кислота слабая, а на третьей едва превосходит по силе воду. Растворимые в воде трехзамещенные фосфаты очень сильно гидролизуются. Трехзамещенный фосфат аммония вообще не может существовать, так как кислотные свойства NH_4^+ сильнее, чем HPO_4^{2-} . Следовательно, ион аммония отдает протон фосфат-иону:



Задание 11.25. Известно, что раствор гидрофосфата натрия имеет щелочную реакцию, а раствор дигидрофосфата натрия — кислую. Объясните причину возникновения кислой и щелочной среды.

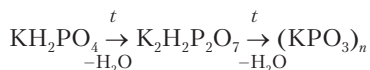
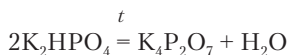
Все ионы металлов, кроме однозарядных, образуют практически нерастворимые в воде трехзамещенные фосфаты. Двух- и однозамещенные фосфаты растворимы значительно больше. Это видно на примере солей кальция:

Соль	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaHPO_4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
$s, \text{ мг/л (20 } ^\circ\text{C)}$	0,2	70	15 000

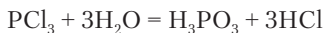
Увеличение растворимости кислых солей объясняется уменьшением прочности ионных кристаллических структур по мере уменьшения зарядов ионов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- при неизменном заряде иона металла.

Фосфорная кислота в определенных условиях может перейти в дифосфорную кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, трифосфорную кислоту $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и метафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$. Все эти кислоты снова превращаются в ортофосфорную кислоту при кипячении их водных растворов.

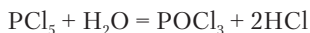
Трехзамещенные соли фосфорной кислоты с ионами металлов *s*-блока термически устойчивы. Кислые соли при достаточном нагревании выделяют воду:



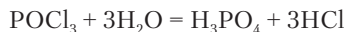
К соединениям окисленного фосфора относятся и галогениды. Все они, кроме фторидов PF_3 и PF_5 , полностью гидролизуются с образованием кислородных кислот фосфора и галогеноводородов:



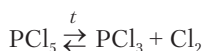
Хлорид фосфора(V) гидролизруется ступенчато, образуя сначала смешанное соединение — оксихлорид фосфора:



Далее образуется фосфорная кислота:



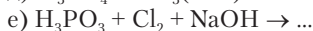
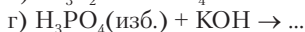
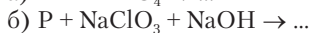
Пятивалентное состояние фосфора в галогенидах менее устойчиво, чем в кислородных соединениях. Хлорид фосфора(V) при нагревании отщепляет молекулу хлора:



Галогениды фосфора — очень активные вещества, используемые для получения разнообразных соединений фосфора и замещения кислорода на галоген в органических веществах.

Вопросы и задачи

1. Продукты реакции 10,04 г фосфора с 36,75 г хлората калия растворили при нагревании в 0,5 л воды. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.
2. Какую массу оксида фосфора(V) следует растворить в 450 мл раствора фосфорной кислоты с массовой долей 21,8% (плотность 1,125 г/мл), чтобы получить 42%-ю кислоту?
3. Какие реакции можно осуществить между растворами гидрофосфата калия, карбоната натрия, гипохлорита кальция и фосфористой кислоты, смешивая их попарно?
4. Составьте уравнения реакций:



Глава 12

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ IVA

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУППЫ IVA

Четвертая группа таблицы Менделеева особенно привлекает к себе внимание тем, что в ней находится элемент углерод, играющий организующую роль в химии жизни. В белках, углеводах, жирах, витаминах и других важнейших для жизни веществах атомы углерода служат основой структуры биологически важных молекул.

В четвертой группе находятся также кремний, германий, олово и свинец. Каждый из этих элементов занимает свое существенное место в жизни и деятельности человека. *Кремний* — неметалл, элемент множества минералов. Вместе с кислородом, алюминием и другими элементами он образует природные и искусственные строительные материалы — гранит, песок, глину, кирпич, бетон. *Германий* — элемент, предсказанный Д.И. Менделеевым. Он широко известен как первый из примененных в технике полупроводников. *Олово* — один из металлов, известных с древности. Возможно, это даже первый металл, выплавленный из руды. Касситерит SnO_2 легко восстанавливается углем, и этот процесс мог идти, если касситерит оказывался среди камней вокруг очага. Позднее особое практическое значение приобрела бронза — сплав олова с медью. *Свинец* широко применяется в качестве наиболее дешевого тяжелого металла. Из свинцовых кирпичей выкладывают защитные стенки при работе с радиоактивными

веществами. Много свинца используется в охоте и рыболовстве. Из сплавов свинца изготавливают плавкие предохранители в электроприборах.



Задание 12.1. Вспомните, где еще применяются элементы группы IVA.

Металлические свойства элементов группы IVA выражены сильнее, чем в группе VA. Даже первый элемент группы углерод в виде графита имеет довольно высокую электрическую проводимость. Кремний и германий — полупроводники. В сложных веществах они проявляют преимущественно неметаллические свойства. Олово и свинец — металлы, образующие амфотерные гидроксиды.

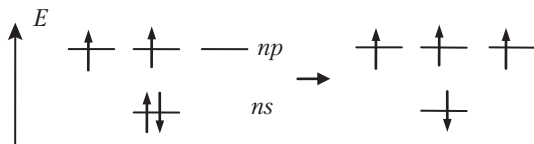
В группе IVA атомы имеют четыре валентных электрона:

- C, Si — [благородный газ] ns^2np^2 ;
- Ge, Sn — [благородный газ] $(n-1)d^{10}ns^2np^2$;
- Pb — [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.



Задание 12.2. Напишите полные электронные формулы углерода и кремния и сокращенную электронную формулу олова.

В основном состоянии эти элементы имеют два неспаренных электрона и должны считаться двухвалентными. В возбужденном состоянии они четырехвалентны.



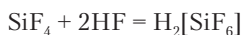
В группе при переходе от углерода к свинцу устойчивость четырехвалентного состояния уменьшается. Для свинца характерно двухвалентное состояние.



Пример 12.1. Оксид кремния SiO_2 не реагирует с соляной кислотой. Оксид свинца реагирует следующим образом: $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Объясните различное поведение оксидов свинца и кремния.

Решение. Кислотный оксид кремния с кислотой реагировать не должен. Оксид свинца(IV) проявляет амфотерные свойства и реагирует как с кислотами, так и со щелочами. Выделение хлора объясняется неустойчивостью PbCl_4 и его распадом в момент образования.

У атома углерода нет свободных орбиталей для образования дополнительных химических связей. У кремния и последующих элементов группы есть свободный внешний d -подуровень, чем обусловлены их акцепторные свойства. Фторид углерода CF_4 не участвует в реакциях присоединения. Соответствующее соединение кремния SiF_4 реагирует с фторидами:



Электроотрицательность элементов группы IVA невысокая. У кремния $\chi = 1,9$, меньше, чем у водорода.

12.2. УГЛЕРОД

Ни одно конкретное вещество не называется *углерод*. Это название относится только к химическому элементу. Из атомов углерода состоят алмаз, графит, уголь и некоторые другие простые вещества.

Реакционная способность простых веществ и соединений углерода сравнительно низкая. Это одна из важнейших характеристик углерода, обеспечивающая выполнение самой интересной его функции — построение живой материи. Быстрое протекание реакций означало бы, что белки, полисахариды, полинуклеотиды — вещества, необходимые для жизни, — разрушались бы гидролизом или в присутствии кислорода быстро превращались бы в оксиды. Такие вещества вообще не могли бы образоваться, будь они более реакционноспособны.

Из соединений двухвалентного углерода при обычных условиях существует только оксид CO — угарный газ. Однако бесспорное господство углерода в четырехвалентном состоянии не приводит к однообразию в строении его соединений. У углерода, как ни у одного другого элемента, широко распространены разные типы гибридизации орбиталей: sp , sp^2 и sp^3 . Молекулы углеродных соединений могут быть тетраэдрическими (CH_4),

плоскими (C_2H_4), линейными (C_2H_2) или сочетать в себе отдельные участки с разными видами расположения атомов.

Еще одно важнейшее свойство углерода — образование устойчивых молекул с любым числом связей между его атомами. Возникают разнообразнейшие линейные, разветвленные, кольцевые, объемные структуры со связями $C-C$, $C=C$ и $C\equiv C$. Эти вещества изучаются в органической химии.

Относительная электроотрицательность углерода $\chi = 2,5$ в состоянии sp^3 -гибридизации. В состояниях sp^2 - и sp -гибридизации электроотрицательность углерода немного повышается. Углерод находится точно на середине интервала между активными металлами ($\chi(Li) = 1$) и фтором ($\chi = 4$). Поэтому ни с одним химическим элементом углерод не образует ионные связи, а только ковалентные и полярные ковалентные связи.

В биосфере Земли имеется достаточно много углерода — 0,023% по массе. В составе каменного угля и нефти — углерода более 80%, в живом веществе (после высушивания) — 18%. Значительная часть углерода земной коры находится в карбонатах. Известняк, мел и мрамор представляют собой разновидности карбоната кальция $CaCO_3$. Незначительной по относительному количеству (0,036%), но очень важной составной частью атмосферы является углекислый газ. Именно он в ходе фотосинтеза превращается в глюкозу.

В природе имеются изотопы углерода $^{12}_6C$ (98,93%), $^{13}_6C$ (1,07%) и радиоактивный $^{14}_6C$ (10^{-10} %). Период полураспада последнего 5715 лет. Его содержание в атмосфере постоянно возобновляется благодаря ядерной реакции частиц космических лучей с азотом (раздел 5.2.2). Главный изотоп углерода $^{12}_6C$ имеет особое значение в химии и физике, так как на его основе принята атомная единица массы (а.е.м.), а именно $1/12$ часть массы атома $^{12}_6C$.

Простые вещества. Атомы углерода образуют несколько простых веществ, из которых наибольшее значение имеют графит и алмаз.

Графит — черно-серое вещество со слабым металлическим блеском. Он легко разламывается, измельчается при ударе, оставляет черный след на поверхностях, расслаивается на мелкие чешуйки. У графита довольно высокая электрическая

проводимость. Эти свойства обусловлены структурой вещества. Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации образуют плоские слои из объединенных между собой шестиугольников (рис. 12.1). В каждой вершине, общей для трех шестиугольников, находится атом углерода. Расстояние между ближайшими атомами — 142 пм. Электроны на негибридных p -орбиталях углерода дают π -связи, полностью делокализованные в пределах всего слоя. Они создают электрическую проводимость. Поскольку свободное движение ограничивается слоем, т.е. двумя измерениями, графит относят к *двумерным металлам*. Расстояние между слоями в графите — 335 пм, что значительно больше, чем расстояние между атомами в слое. Слои слабо связаны между собой, чем и объясняется расслаивание графита.

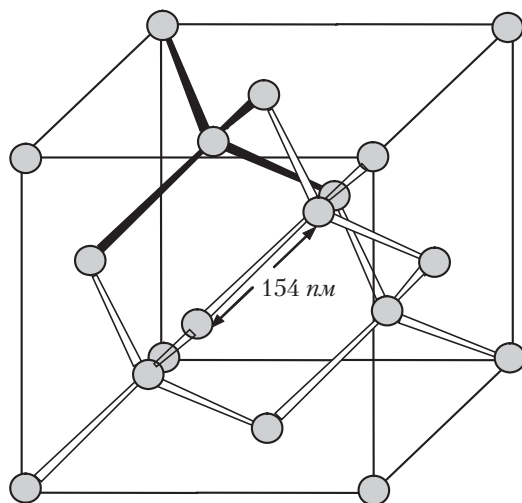


Рис. 12.1. Тетраэдрическое окружение атомов углерода в структуре алмаза (выделены химические связи одного из атомов углерода)

Графит широко применяют в технологических процессах электролиза для изготовления электродов, так как он более стоек к химическим воздействиям, чем обычные металлы. Графит — самое тугоплавкое простое вещество: плавится при 4489 °С под давлением, а кипит при 3825 °С. Его применяют также для изготовления термостойких тиглей и литейных форм. Наконец, из

графита изготавливают грифели карандашей (*γραφω* — писать, *греч.*).

Хорошо известное углеродное вещество уголь (разновидности: древесный, каменный и др.) имеет плохо выраженную микроструктуру графита. Небольшие фрагменты теоретически бесконечных плоских молекул графита беспорядочно соединены между собой мостиками из атомов не только углерода, но и кислорода, азота и др. Уголь не строго простое вещество. Наличие большого количества трещин и пор придает углю способность поглощать на поверхности (адсорбировать) многие вещества. Это свойство широко используется для очистки газов, жидкостей и растворов от примесей.

Алмаз — прозрачные октаэдрические или кубические кристаллы с сильным лучепреломлением. Плотность алмаза $\rho = 3,513 \text{ г/см}^3$, а твердость наибольшая среди веществ. Искусственно ограненные кристаллы алмаза — бриллианты — изумительно красивы. При распознавании алмазов применяют концентрированный водный раствор комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. В нем стеклянные подделки плавают, а алмаз тонет.

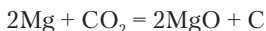
Состав алмаза был определен английским химиком С. Теннантом в 1796 г. Он сжег алмаз и установил, что при этом образовался углекислый газ в таком же количестве, как при сжигании такой же массы графита. Следовательно, алмаз состоит только из атомов углерода. В качестве самого твердого и одновременно очень красивого вещества алмаз чрезвычайно важен для человечества. Объем знаний о разновидностях природных алмазов, их свойствах, обработке и искусственном получении достаточен для самостоятельной науки.

В структуре алмаза атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Элементарная ячейка кубическая (см. рис. 12.1). Расстояние между любыми двумя ближайшими атомами 154 пм . Длина ребра ячейки $a = 356,7 \text{ пм}$. Кроме вершин куба, атомы С находятся в центрах его граней. Еще 4 атома находятся внутри ячейки, занимая в шахматном порядке центры четырех из восьми кубиков, на которые элементарная ячейка мысленно разделяется плоскостями, проходящими через центр. Тетраэдрическая направленность связей этих атомов прослеживается на рисунке. Связи одного из них выделены заливкой. Благодаря

наличию пространственной сетки ковалентных связей между атомами, каждый кристалл алмаза представляет собой одну гигантскую молекулу.

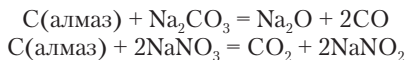
Углерод образует также простое вещество *карбин*, в котором атомы С находятся в состоянии *sp*-гибридизации и соединены в линейные молекулы. Карбин был получен в результате специально проведенных опытов, так как существование его можно было предвидеть исходя из характерных для атома углерода гибридных состояний. На этом получение простых веществ углерода не закончилось. Открыты углеродные молекулы в виде сложных многогранников, названные *фуллеренами*, и так называемые нанотрубки, в которых атомы углерода в определенном порядке расположены по поверхности цилиндра.

Графит и алмаз добывают из природных месторождений, а также получают искусственно. При термическом разложении и неполном сгорании органических соединений углерод получается в виде угля и сажи. Активные металлы восстанавливают углерод из углекислого газа. При внесении горящего магния в сосуд с углекислым газом горение продолжается с образованием черного дыма, состоящего из частиц сажи:



Уголь превращается в графит под давлением в сотни атмосфер. Но особенно трудно получить алмаз. Когда два вещества состоят из одинаковых атомов, то одно из них обязательно устойчивее другого. При обычных условиях графит устойчивее алмаза, и теоретически возможно самопроизвольное превращение алмаза в графит. Скорость этого превращения при обычной температуре нулевая, но при 2000 °С превращение идет довольно быстро. Обратное превращение может происходить только при давлении выше $2 \cdot 10^6$ *кПа*. В этом и состоит главная трудность получения искусственных алмазов. В настоящее время налажено производство только технических (не ювелирных) алмазов.

Алмаз сгорает на воздухе при нагревании до 900 °С, а также окисляется в расплавленных нитратах и карбонатах щелочных металлов:



Обычно химические свойства углерода рассматривают на примере наиболее активной разновидности — угля. Его горение идет с большим выделением энергии. Сжигание угля служит одним из важнейших источников необходимой человечеству энергии. Ежегодно добывают более 3 млрд тонн каменного угля. Теплота сгорания угля до CO_2 равна теплоте сгорания графита. Горение угля при недостатке кислорода дает оксид углерода(II) или угарный газ:

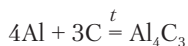
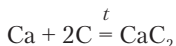


Задание 12.3. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания CO.

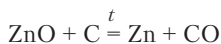
При пропускании паров серы над раскаленным углем образуется сероуглерод. Это огнеопасная, летучая и ядовитая жидкость с отталкивающим запахом. Применяется как растворитель.



С металлами углерод образует карбиды:

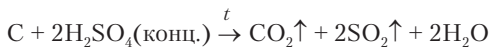


Очень важны также реакции угля с оксидами металлов, так как они используются в металлургии для получения металлов:



Наиболее устойчивые оксиды металлов (например, Al_2O_3) с углем не реагируют.

Уголь реагирует с кислотами-окислителями:



Со щелочами уголь не реагирует. С солями кислородных кислот вступает в реакции, связывая кислород:

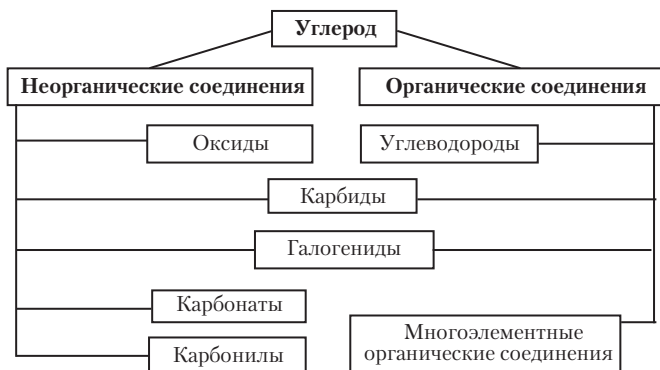
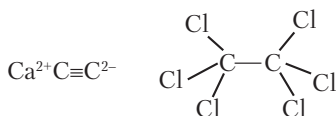


Сравнивая стандартные теплоты двух последних реакций, можно понять, почему именно нитрат калия и уголь (а также серу) применяют для приготовления пороха.



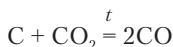
Задание 12.4. Найдите в разделе 8 реакции угля с водой и водородом.

Соединения углерода. Углерод выделяется среди других элементов образованием огромного числа соединений, в которых имеются связи между самими атомами углерода. Они рассматриваются в третьей части пособия — органическая химия. К неорганическим соединениям углерода относятся лишь оксиды, неустойчивая угольная кислота и ее соли, соединения с металлами (карбиды) и некоторые соединения с неметаллами (см. на схеме). Некоторые из этих соединений также могут относиться к органическим. Так, в карбиде кальция и гексахлорэтане имеются связи между атомами углерода, и, согласно определению, такие вещества считаются органическими.



К практически наиболее важным неорганическим соединениям углерода относятся оксиды — углекислый газ CO_2 и угарный газ CO . Углекислый газ образуется в реакциях горения и при

разложении карбонатов. Угарный газ, или оксид углерода(II), образуется при сгорании угля в условиях недостатка кислорода. Фактически, в этих условиях идет реакция между углем и углекислым газом:



Задание 12.5. Найдите в изученном материале несколько реакций, при которых образуется углекислый газ.

Примесь СО присутствует в дымах, сопровождающих сжигание топлива, в выхлопных газах автомобилей, пороховом дыме. Это очень ядовитое вещество, от которого пострадало много людей. Достаточно преждевременно закрыть печную трубу, как в доме начинает скапливаться угарный газ. Попадая через легкие в кровь, он соединяется с гемоглобином, конкурируя со связыванием кислорода. Блокируется насыщение крови кислородом в легких и перенос его к тканям. Это может привести к смертельному отравлению. На свежем воздухе кислород вытесняет СО, и симптомы отравления — слабость, головная боль, потеря сознания — постепенно проходят. Химическую сущность отравления и последующей детоксикации можно понять как смещение равновесия



где HbFe — краткая запись формулы гемоглобина, в составе которого есть железо, непосредственно связывающее как кислород, так и угарный газ.

Строение молекулы СО необычно, так как в ней атомы углерода и кислорода связаны тройной связью. Эта молекула оказывается изоэлектронной молекуле азота:

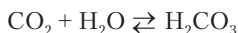


Одна π -связь в молекуле СО образована электронной парой кислорода. Смещение ее к атому углерода против действия электроотрицательности делает молекулу СО почти неполярной.

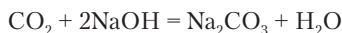
С водой в жидком состоянии угарный газ не реагирует и малорастворим. Но оксид углерода(II) далеко не так инертен, как азот. Он присоединяет атом кислорода (горит), а также присое-

диняет многие другие атомы и молекулы. Синтезы с его участием широко применяются в органической химии.

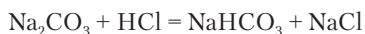
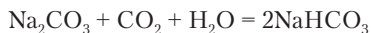
Оксид углерода(IV) — устойчивое и химически активное вещество. Он наиболее важен как источник углерода для фотосинтеза в листьях растений (см. выше). Углекислый газ оказывается также конечным углеродсодержащим веществом при окислении органических соединений в живых клетках. Это вещество умеренно растворимо в воде и образует в растворе неустойчивую угольную кислоту:



В кислоту превращается не более 0,2% растворенного углекислого газа. Угольная кислота слабая, но все же вода, насыщенная под давлением углекислым газом («газированная вода»), имеет кислый вкус. Углекислый газ поглощается как растворами щелочей, так и твердыми щелочами с образованием солей угольной кислоты:



При избытке углекислого газа, а также при постепенном добавлении раствора сильной кислоты к раствору карбоната щелочного металла образуется кислая соль — гидрокарбонат:



При избытке кислоты угольная кислота вытесняется и тут же разлагается с выделением углекислого газа.



Задание 12.6. Напишите уравнения реакций карбоната калия с растворами кислот, взятых в избытке: HF , HClO , HCOOH . Используйте ряд относительной силы кислот.

В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Многие двухзарядные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) образуют нерастворимые карбонаты, но относительно хорошо растворимые гидрокарбонаты. Разрушение известняковых массивов в природе и образование пещер происходит в результате этой реакции:



В растворах карбонаты в значительной степени гидролизуются.



Задание 12.7. Напишите реакции гидролиза карбонатов натрия и аммония. Укажите среду в этих растворах.

При концентрации $0,1 \text{ моль/л}$ степень гидролиза карбоната натрия 4%, а pH раствора — 11,7. Эта соль ведет себя как сравнительно сильное основание. Гидрокарбонаты гидролизуются в значительно меньшей степени. Раствор NaHCO_3 , известного как питьевая (пищевая) сода, имеет $\text{pH} = 8,5$. Отсюда видно, что у этой кислой соли основные свойства выражены сильнее, чем кислотные. Гидрокарбонат натрия всегда содержится в крови и быстро нейтрализует пары кислот, которые иногда попадают в организм из воздуха.



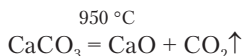
Задание 12.8. Напишите реакции NaHCO_3 с соляной кислотой и гидроксидом калия.

Гидрокарбонат натрия значительно менее растворим в воде, чем карбонат. Он выпадает в осадок в результате химической реакции при пропускании углекислого газа через концентрированный раствор Na_2CO_3 .



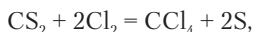
Задание 12.9. Через 393 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 5,6% пропустили углекислый газ до окончания его поглощения. Рассчитайте массу вещества, выделившегося в осадок. Растворимость NaHCO_3 $s = 9,6 \text{ г}$ на 100 г воды.

Нерастворимые в воде карбонаты реагируют с разбавленными растворами кислот с выделением углекислого газа. Большинство карбонатов при повышении температуры разлагаются с выделением углекислого газа, не достигнув температуры плавления. Особенно малой термической устойчивостью характеризуется карбонат аммония (см. выше). Без разложения плавятся только карбонаты натрия ($t_{\text{пл}} = 851 \text{ }^\circ\text{C}$) и карбонаты следующих за ним щелочных металлов. Термическое разложение карбоната кальция (известняка) применяется для получения извести и углекислого газа:



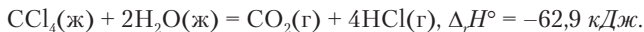
При температуре от 700 до 900 °С это типично обратимая реакция, равновесие которой можно смещать, изменяя давление углекислого газа.

Углерод образует как обычные галогениды CF_4 ($t_{\text{пл}} = -183,6\text{ }^\circ\text{C}$), CCl_4 ($t_{\text{пл}} = -22,62\text{ }^\circ\text{C}$), CBr_4 ($t_{\text{пл}} = 92,3\text{ }^\circ\text{C}$), CI_4 ($t_{\text{пл}} = 171\text{ }^\circ\text{C}$), так и смешанные, например CF_2ClBr ($t_{\text{пл}} = -159,5\text{ }^\circ\text{C}$), нехарактерные для других неметаллов. Галогениды углерода по составу воспринимаются как неорганические соединения, но своей низкой реакционной способностью похожи на органические соединения. Эти вещества применяют в холодильных установках (отсюда происходят их общие названия фреоны и хладоны) и аэрозольных баллонах в качестве легко испаряющихся жидкостей, а также как растворители. Хлорид углерода получают по реакции



так как уголь с хлором непосредственно не реагирует. Хлор может только адсорбироваться на угле.

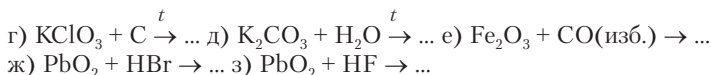
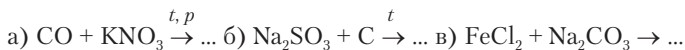
Хлорид углерода — тяжелая, ядовитая жидкость с запахом, похожим на хлороформ. Применяется как растворитель. В обычных условиях CCl_4 практически не реагирует с водой и этим резко отличается от быстро гидролизующихся хлоридов других неметаллов. Однако при длительном кипячении с водой гидролиз CCl_4 все же наблюдается и идет необратимо:



Вопросы и задачи

1. Раствор какого вещества можно использовать для очистки углекислого газа от примеси хлороводорода: а) NaOH ; б) NaHCO_3 ; в) CaCl_2 ?
2. Одна из солей угольной кислоты при нагревании разлагается, не давая твердого остатка. Какая это соль?
3. Какой объем углекислого газа следует растворить в 600 мл 10%-го раствора карбоната натрия (плотность 1,1 г/мл), чтобы молярные концентрации исходной соли и продукта реакции оказались равны?
4. Можно ли отличить раствор карбоната натрия от раствора сульфита натрия добавлением: а) перманганата калия; б) йода?
5. Будет ли получен осадок карбоната кальция при пропускании углекислого газа в раствор хлорида кальция?

6. Составьте уравнения реакций:



12.3. КРЕМНИЙ

Во всех устойчивых соединениях кремний четырехвалентен. Моноксид кремния SiO известен, но неустойчив. Особенно сильно кремний отличается от углерода отсутствием кратных связей. Он всегда находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В химических соединениях кремний тетраэдрически окружен атомами кислорода, водорода, хлора и др. Исключение представляют лишь гексафторосиликаты ($\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ и др.), содержащие кремний в октаэдрическом окружении шестью атомами фтора. Только в этих соединениях проявляется акцепторная способность кремния, имеющего свободный $3d$ -подуровень.

Кремний отличается от углерода и относительной устойчивостью разных типов соединений. Кислородные соединения кремния более устойчивы, чем соответствующие соединения углерода:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) = -910,7 \text{ кДж/моль}.$$

Водородные соединения кремния (силаны), напротив, менее устойчивы, чем углеводороды:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -74,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4) = 34,3 \text{ кДж/моль}.$$

Кремний отличается от всех рассмотренных выше неметаллов пониженной электроотрицательностью (см. выше). В соединении с водородом он находится в степени окисления +4.



Пример 12.2. Из повседневного опыта хорошо известны свойства оксидов CO_2 и SiO_2 . Первый — газ, а также *сухой лед* в ящиках для хранения мороженого. Второй — песок в грунте, на берегах рек, морей и т.д. Иногда встречается чистый белый песок, но чаще он жел-



тый от примеси соединений железа. Песок тугоплавок: $t_{\text{пл}} = 1710^\circ\text{C}$. С чем связано такое резкое различие в свойствах оксидов углерода и кремния?

Решение. В этих соединениях атомы углерода и кремния — в разных гибридных состояниях. В молекуле CO_2 углерод в sp -состоянии дает две σ -связи с атомами кислорода. Остающиеся негибридные $2p$ -орбитали углерода образуют π -связи с теми же атомами. Все валентности атомов углерода и кислорода замыкаются внутри частицы, состоящей из трех атомов, т.е. молекулы $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Вещество имеет молекулярную структуру. В оксиде кремния атом кремния в состоянии sp^3 -гибридизации образует только σ -связи с четырьмя атомами кислорода (структурная формула на с. 35). Двухвалентный кислород должен образовать вторые связи с другими атомами кремния. В результате этого непрерывная сетка полярных ковалентных связей пронизывает весь кристалл (всю песчинку), закрепляя каждый атом на месте в кристаллической структуре. Вещество оказывается твердым и тугоплавким.

Кремний — второй по распространенности элемент земной коры. Песок, глина и многие камни равнин состоят из минералов кремния. За исключением кристаллических разновидностей оксида кремния, все его природные соединения представляют собой *силикаты*, т.е. соли разнообразных кремниевых кислот. Сами эти кислоты как индивидуальные вещества не получены. Ортосиликаты содержат ионы SiO_4^{4-} , метасиликаты состоят из полимерных цепочек $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Большинство силикатов построено на каркасе из атомов кремния и кислорода, между которыми могут быть расположены атомы любых металлов и некоторых неметаллов (фтор). К широко известным минералам кремния относятся кварц SiO_2 , полевые шпаты (ортоклаз KAlSi_3O_8), слюды (мусковит $\text{KAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). Всего же известно более 400 минералов кремния. Соединениями кремния являются более половины ювелирных и поделочных камней. Кислородно-кремниевый каркас обуславливает малую растворимость минералов кремния в воде. Лишь из горячих подземных источников на протяжении тысяч лет могут откладываться наросты и корки соединений кремния. К горным породам такого типа относится яшма.

По непосредственной роли в химии жизни кремний не сопоставим с углеродом. Его содержание в живых организмах незначительно, а роль недостаточно ясна. И все же нашу жизнь

и цивилизацию невозможно представить без кремния. Кроме использования соединений кремния в составе строительного камня, песка и глины, кремний применяют в виде особо чистого простого вещества для производства полупроводниковых устройств (солнечных батарей на космических станциях, спутниках и др.). Широко применяют также кремнийорганические полимеры в виде технических масел, пластмасс, резиноподобных материалов.

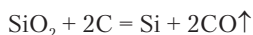
Простое вещество. У элемента кремния только одно простое вещество — темно-серый, с металлическим блеском, хрупкий кремний с кристаллической структурой алмаза. Но у кремния нет твердости и прозрачности алмаза.



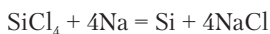
Задание 12.10. Почему кремний образует только одно простое вещество, а углерод — по крайней мере 3 (алмаз, графит и карбин)?

Задание 12.11. В структурах алмаза и кремния кратчайшие расстояния между атомами 154,3 и 232,9 пм соответственно. Рассчитайте плотность кремния, зная плотность алмаза (с. 360).

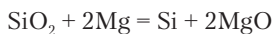
Кремний получают из оксида, восстанавливая его углем в электрических печах:



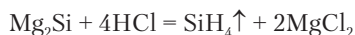
Особо чистый кремний для полупроводников восстанавливают из хлорида кремния натрия:



В лаборатории для получения кремния чистый белый песок смешивают с порошком магния и смесь поджигают магниевой лентой:



Из полученной смеси оксид магния удаляют действием соляной кислоты. Кремний получается в виде темно-серого порошка. Его называют аморфным кремнием. Кроме кремния, при восстановлении образуется примесь *силицида магния*. Это вещество разлагается кислотой с выделением силана, аналогичного по составу и строению метану:





Задание 12.12. В момент выхода на воздух пузырек силана самовоспламеняется. Напишите реакцию горения силана.

При обычной температуре кремний химически малоактивен, но в расплавленном состоянии ($t_{\text{пл}} = 1414\text{ }^{\circ}\text{C}$) реагирует как с неметаллами, так и с металлами. При реакции с углем образуется карбид кремния (карборунд) SiC — очень твердое вещество со структурой алмаза.

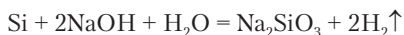
При высокой температуре кремний восстанавливает оксиды металлов. При этом с некоторыми металлами избыток кремния образует бинарные соединения *силициды* (Mg_2Si), а с некоторыми другими — сплавы (Al , Ag).

С отдельно взятыми концентрированными кислотами кремний не реагирует. На него действует только смесь азотной и плавиковой кислот:



Задание 12.13. Составьте уравнение этой реакции.

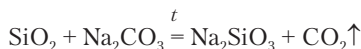
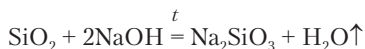
С раствором щелочи кремний реагирует с выделением водорода. В этой реакции кремний ведет себя подобно амфотерным металлам алюминию и цинку:



Соединения кремния. Среди соединений кремния особо устойчивы кислородные соединения. Оксид кремния SiO_2 проявляет кислотные свойства, однако он не реагирует с водой и водными растворами щелочей. С ним реагирует только раствор фтороводорода. Здесь возникает довольно редкая реакция обмена кислорода на фтор, так как связь $\text{Si}-\text{F}$ сравнима по прочности со связью $\text{Si}-\text{O}$.

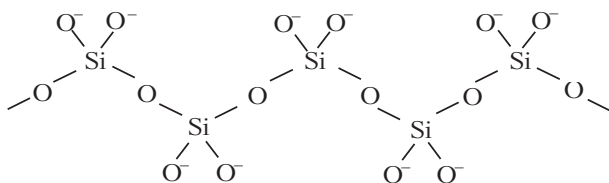


Кислотные свойства SiO_2 проявляются в реакциях с расплавленными щелочами и солями летучих кислот:



Известно несколько кристаллических разновидностей оксида кремния, наиболее обычен из них кварц. В природе он встречается как в виде мелких песчинок, так и в виде огромных кристаллов массой до 1 т. В форме крупных кристаллов кварц — бесцветное, прозрачное, тугоплавкое вещество (см. выше). Фактически кварц не плавится, а сначала превращается в другую разновидность SiO_2 — тридемит, который плавится при 1710 °С. В расплавленном SiO_2 атомы кремния остаются связанными кислородными мостиками $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, расплав очень вязок, атомы перемещаются медленно. При охлаждении расплава получается вещество в стеклообразном (аморфном) состоянии, так как атомы не успевают занять положение, соответствующее правильной кристаллической структуре. Вместо кристалла получается «твердая» жидкость — стекло. Кварцевое стекло очень ценно тем, что имеет крайне малый коэффициент термического расширения. Раскаленное кварцевое изделие (тигель, трубка, крышка) при погружении в холодную воду не трескается, а изделия из обычного стекла рассыпаются при этом на куски.

Продукты соединения оксида кремния с оксидами металлов рассматриваются в качестве солей кремниевых кислот, *силикатов*. В природе это одна из наиболее распространенных разновидностей минералов. В воде растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия называют растворимым стеклом. Кристаллическая соль состоит из полимерных цепочек $(\text{SiO}_3)^{2n-}$:



Между цепочками располагаются ионы натрия. В растворе в результате гидролиза появляются небольшие фрагменты этих цепочек. Наличие цепочек обуславливает вязкость раствора. Он известен под названием «силикатный клей». При добавлении кислоты к раствору силиката натрия образуются молекулы слабых кремниевых кислот. В воде растворима только ортокремниевая кислота H_4SiO_4 , но она быстро полимеризуется:



Нерастворимые кремниевые кислоты не выпадают в осадок, а образуют гель (студень). После удаления воды нагреванием остается оксид кремния (силикагель) в активной форме, поглощающий пары воды из воздуха. Его применяют для осушки небольших объемов воздуха в контейнерах, предназначенных для хранения приборов и других изделий, не подлежащих воздействию паров воды.



Задание 12.14. При добавлении хлорида аммония к раствору силиката натрия появляется запах аммиака. Объясните причину выделения аммиака и напишите уравнение реакции.

Силикаты термически очень устойчивы. Получают их сплавлением оксида кремния (песка) с оксидами или карбонатами металлов. Расплавленные силикаты, подобно оксиду кремния, при охлаждении образуют стекло. Многочисленные сорта стекла представляют собой сплавы различных силикатов. Каждый по своему опыту может оценить практическую значимость стекол. Это и посуда, и цветные мозаики, и линзы в оптических приборах, и пуленепробиваемые стекла и т.д. Состав обычного оконного стекла приблизительно соответствует формуле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. Для удобства расчетов состав стекол принято представлять как набор оксидов. Приведенную формулу для оконного стекла можно переписать так: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.



Пример 12.3. Какие массы карбоната натрия, карбоната кальция и песка следует взять для получения 10 кг стеклянной массы, соответствующей по составу оконному стеклу?

Решение. Карбонаты при сплавлении с песком теряют углекислый газ, образуя стекло, состав которого определяется исходной смесью:

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}; \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}; \text{SiO}_2$				
<i>M, г/моль</i>	106	62	100	56	60
<i>n, моль</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>	6 <i>x</i>
<i>m, г</i>	106 <i>x</i>	62 <i>x</i>	100 <i>x</i>	56 <i>x</i>	60 · 6 <i>x</i>

Составляем и решаем уравнение:

$$62x + 56x + 60 \cdot 6x = 10\,000 \text{ г}; x = 20,92 \text{ моль.}$$

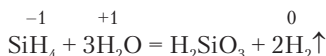
Находим массы исходных веществ:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 20,92 = 2217 \text{ г} = 2,22 \text{ кг};$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 100 \cdot 20,92 = 2092 \text{ г} = 2,09 \text{ кг};$$

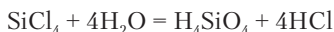
$$m(\text{SiO}_2) = 60 \cdot 6 \cdot 20,92 = 7531 \text{ г} = 7,53 \text{ кг}.$$

У кремния известны соединения типа SiX_4 со всеми галогенами и водородом. Есть и более сложные соединения со связями между атомами кремния. Например, кроме силана, аналогичного метану, известен дисилан Si_2H_6 , аналогичный этану C_2H_6 . Водородные соединения кремния значительно более активны, чем углеводороды. Силан самовоспламеняется (см. выше), а также реагирует с водой. Метан менее активен и реагирует только с водяным паром.



Водород в воде и силане находится в разных степенях окисления, и в реакции выступает и как окислитель, и как восстановитель.

Галогениды кремния, кроме SiF_4 , полностью гидролизуются:



Химическая активность галогенидов кремния, значительно превосходящая активность галогенидов углерода, объясняется способностью атома кремния быть акцептором электронных пар, так как у него есть свободные $3d$ -орбитали:

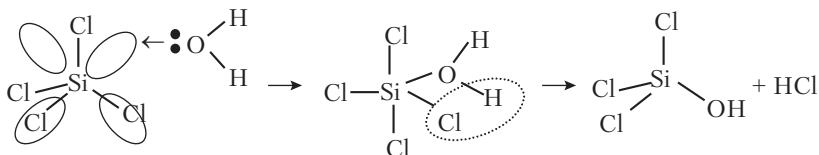


Схема показывает, что после присоединения молекулы воды отщепляется хлороводород и образуется промежуточный продукт гидролиза. Повторное присоединение воды и отщепление HCl заканчивается полным гидролизом. В соединениях углерода такой механизм реакции невозможен из-за отсутствия свободных орбиталей.

Вопросы и задачи

1. Как отличить порошок кремния от угольного порошка?
2. Фторид кремния представляет собой газ, а $K_2[SiF_6]$ — кристаллы. Чем объясняется такое различие физических свойств?
3. К каким типам силикатов относятся Sn_2SiO_4 и Li_2SiO_3 ?
4. С помощью какого одного реактива можно отличить белые порошки карбоната натрия, сульфата натрия, силиката натрия и сульфата кальция?
5. Стекло хрусталь имеет следующий состав по массе, %: SiO_2 — 56,5; Al_2O_3 — 0,5; CaO — 1,0; PbO — 27,0; Na_2O — 6,0; K_2O — 10,0. Рассчитайте молярное отношение оксида кремния и метасиликатов в хрустале.
6. Стекло для защиты от радиации имеет следующий состав по массе, %: SiO_2 — 12,0; PbO — 86,0; K_2O — 2,0. Какой силикат свинца — $PbSiO_3$ или Pb_2SiO_4 — преобладает в этом стекле?
7. Составьте уравнения реакций:
 - а) $SiBr_4 + Cl_2 + H_2O \rightarrow \dots$
 - б) $Na_2SiO_3 + HF \rightarrow \dots$
 - в) $CaCO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t} \dots$
 - г) $Na_2SiO_3 + CO_2 \xrightarrow{H_2O} \dots$
 - д) $SiH_4 + NaOH \xrightarrow{H_2O} \dots$
 - е) $K_2SiO_3 + Cl_2 \xrightarrow{H_2O} \dots$

Глава 13

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТАЛЛОВ

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

К металлам относится большая часть химических элементов. Это все элементы d - и f -блоков, элементы s -блока, кроме водорода и гелия, и несколько элементов p -блока.

Общие физические свойства металлов как веществ хорошо известны. При обычной температуре это твердые вещества (кроме ртути) с характерным металлическим блеском; имеют высокую электро- и теплопроводность. При ударе металл, как правило, не раскалывается, а расплющивается. Это свойство называется пластичностью, или ковкостью. Металлы образуют между собой разнообразные сплавы, которые тоже обладают металлическими свойствами.

Атомы элементов металлов всегда имеют достаточное число свободных орбиталей, по которым могут распределяться валентные электроны. При этом условии между атомами возникает особая связь. Чтобы лучше понять ее сущность, вернемся к структуре графита (рис. 13.1). В каждом слое графита π -связи объединены в единую делокализованную систему, позволяющую электронам свободно перемещаться по всему слою. Графит называют двумерным металлом. Настоящие металлы характеризуются подобной делокализацией связей во всем объеме вещества. В металлах с малым числом валентных электронов (группы IA и IIA) все они образуют металлические связи. В структурах

металлов с достаточно большим числом валентных электронов (элементы d -блока) могут одновременно возникать ковалентные и металлические связи.

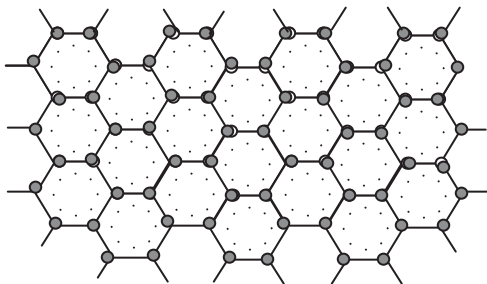


Рис. 13.1. Строение плоского слоя в структуре графита

Электроотрицательность металлов в общем ниже, чем неметаллов. Она изменяется от 0,7 у цезия до 2,5 у золота. Последнее значение близко к электроотрицательности неметалла йода. Поэтому можно сделать вывод, что величина электроотрицательности не определяет принадлежность элемента к металлам или неметаллам.

Степени окисления металлов в сложных веществах, за редкими исключениями, положительны. Поэтому получение металлов из руд, т.е. природных соединений, — это всегда восстановление. Производство металлов и их сплавов — задача металлургии, важнейшей отрасли промышленности. Практические знания, накопленные металлургами, явились одной из основ для формирования химии как отдельной науки.

В металлургии применяется много восстановителей в зависимости от природы получаемого металла и состава имеющегося сырья:

- 1) неметаллы — уголь, кремний, водород;
- 2) металлы — натрий, кальций, алюминий, железо;
- 3) сложные вещества — оксид углерода(II), метан, карбид кальция, гидрид натрия;
- 4) катод при электролизе также играет роль восстановителя.

Методы получения металлов подразделяют на высокотемпературные (пиromеталлургия) и низкотемпературные (гидроме-

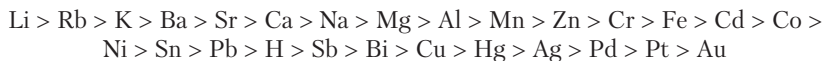
таллургия), а также на химические и электрохимические (электролиз). Применение этих методов для получения отдельных металлов показано на рис. 13.2.

		Высотемпературная металлургия			
Химические методы восстановления	Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Bi	Al, Mg, Na, Ca, Ti, La		Электрохимические методы восстановления	
	Cu, Ag, Pb, Pt	Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Cr			
		Низкотемпературная металлургия (гидрометаллургия)			

Рис. 13.2. Методы получения металлов

По химической активности металлы сильно отличаются друг от друга. Есть очень активные металлы, бурно реагирующие с водой (натрий, кальций и др.), но есть и очень стойкие, не реагирующие с концентрированными кислотами, кислородом, хлором (золото, платина, иридий).

Металлы можно расположить в *электрохимический ряд напряжений* по уменьшению их восстановительной способности в водной среде:



В такой же последовательности, но в обратном порядке, расположены металлы и в табл. 7.1. С использованием этого ряда решается вопрос о возможности замещения металла в соли или водорода в кислоте каким-либо другим металлом. При этом необходимо учитывать, что ожидаемая реакция замещения металла не

пойдет, если данные металлы реагируют с водой. Электрохимический ряд напряжений можно применять также к реакциям металлов с твердыми солями и оксидами, но лишь при условии, что эти металлы достаточно удалены друг от друга в *ряду*. Металлы-соседи в электрохимическом ряду напряжений могут менять последовательность в зависимости от условий проведения реакции.



Пример 13.1. Можно ли восстановить олово из раствора SnCl_2 магнием и натрием?

Решение. Согласно положению в электрохимическом ряду напряжений, как натрий, так и магний могут замещать олово в солях. Однако натрий быстро реагирует с водой. Поэтому для восстановления олова следует взять магний.

Для металлов в растворах характерно образование катионов, а их оксиды и гидроксиды оказываются преимущественно основаниями. Однако многие металлы образуют амфотерные соединения и даже кислоты, и это нельзя считать исключением. Типичные соединения металлов — оксиды, гидроксиды, бинарные и кислородсодержащие соли, комплексные соединения.

Многие элементы-металлы необходимы для жизни. Особенно выделяется среди этих элементов кальций, содержание которого в организме человека близко к 1 кг. Он сосредоточен в костях, а также в небольшом количестве обязательно содержится в крови. Далее идут калий и натрий, которые можно называть элементами нервной проводимости. Еще более 10 элементов-металлов необходимы для жизни в малых количествах. Они регулируют скорость биохимических превращений, находясь в составе ферментов.

13.2. МЕТАЛЛЫ s-БЛОКА

Две первые группы таблицы Менделеева объединяются в s-блок, так как у соответствующих атомов заполняется электронами внешний s-подуровень. Кроме водорода и гелия, имеющих особые свойства, элементы s-блока — типичные металлы. Электронная структура этих элементов очень проста:

- группа IA — [благородный газ] ns^1 ;
- группа IIA — [благородный газ] ns^2 .

Внешний p -подуровень у s -элементов остается свободным.



Задание 13.1. Напишите полные электронные формулы и нарисуйте энергетические диаграммы натрия и кальция.

13.2.1. Элементы группы IA

Элементы группы IA называют щелочными металлами, так как их гидроксиды MeOH (Me — Na, K, Ca, Rb, Cs, Fr) — сильные основания или щелочи. Последний элемент группы (франций) наиболее труден для исследования среди элементов до урана, так как период полураспада его нуклида $^{223}_{87}\text{Fr}$ составляет лишь 22 мин.

Единственный электрон на внешнем энергетическом уровне щелочного металла слабо связан с атомом — у него низкая энергия ионизации. В группе она уменьшается сверху вниз, и активность металлов в этом направлении возрастает. Атомы щелочных металлов легко переходят в положительно заряженные ионы Me^+ и в таком состоянии находятся в большинстве своих химических соединений.

Щелочные металлы как первые элементы периодов имеют наибольшие радиусы как атомов, так и ионов. Поэтому в сложных веществах их катионы слабо влияют на состояние анионов, не вызывая в них существенной деформации, и способствуют их стабилизации. В результате щелочные металлы образуют большее число солей, чем другие металлы.

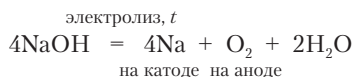
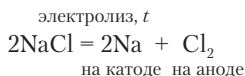
Из элементов группы IA особенно распространены в природе натрий и калий. Они встречаются в виде растворимых в воде солей: галит NaCl , сильвин KCl , сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. Натрий и калий содержатся также в силикатах. Эти минералы нерастворимы в воде, но ионы щелочных металлов постепенно освобождаются из них по мере разрушения минералов под действием воды, перепадов температуры и других внешних факторов. Остальные щелочные металлы считаются редкими элементами. Рубидий не образует своих минералов и встречается только как спутник калия.

Элементы натрия и калий необходимы для жизни. В живых организмах они находятся в виде солей, диссоциированных на

ионы. Калий сосредоточен главным образом в клетках, а натрий — в межклеточных жидкостях. В организме человека содержится 140 г калия и 100 г натрия. Ионы K^+ и Na^+ участвуют в проведении нервных импульсов, мышечном сокращении, способствуют поддержанию постоянного объема воды в организме. Ионы натрия не проявляют токсического действия, но значительное повышение содержания калия в крови может привести к остановке сердца.

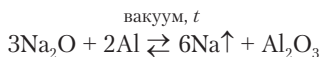
Простые вещества элементов группы IA представляют собой серебристо-белые (цезий золотистый), блестящие, очень мягкие металлы с хорошей электрической проводимостью. Плотность лития, натрия и калия меньше плотности воды. Щелочные металлы — легкоплавкие: $t_{пл}(Na) = 97,8\text{ }^{\circ}C$, $t_{пл}(K) = 63,5\text{ }^{\circ}C$. Сплав 22,8% натрия и 77,2% калия плавится при $-12,3\text{ }^{\circ}C$. В некоторых случаях его используют вместо ртути.

Щелочные металлы получают электролизом расплавленных солей и гидроксидов:



При электролизе расплавленного гидроксида натрия поддерживается температура $350\text{ }^{\circ}C$. Катод из графита располагается в центре электролизера в железном цилиндре. Расплавленный натрий всплывает на поверхность электролита и собирается в этом цилиндре. Кислород выделяется на железных стенках электролизера, служащих анодом.

Расплавленные щелочные металлы заметно испаряются в вакууме. Это позволяет получать их из оксидов восстановлением менее активными металлами:



Данным методом можно осаждать тонкий слой щелочного металла на внутренней поверхности стеклянного устройства — например, фотоэлемента.

Хранят щелочные металлы в закрытых стальных контейнерах без доступа воздуха и воды. Небольшие куски натрия изолируют от воздуха слоем керосина. Щелочные металлы пожароопасны, а тушение их водой недопустимо. При попадании воды на горящий металл пожар усиливается, так как горит выделяющийся водород.

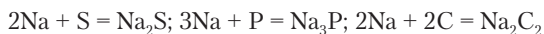
Щелочные металлы по химической активности можно сравнить с галогенами, учитывая при этом, что галогены сильные окислители, а металлы — восстановители. При нагревании натрия реагирует с водородом, а в атмосфере галогенов горит.



Задание 13.2. Напишите реакции натрия с водородом и бромом.

Блестящая поверхность натрия на воздухе за несколько секунд тускнеет вследствие реакции с кислородом. При этом фактически идут две реакции. Более быстро образуется пероксид натрия, и медленнее — оксид натрия. Получается смесь, содержащая ~90% Na_2O_2 и 10% Na_2O .

При нагревании натрия реагирует также с серой, фосфором, углем:

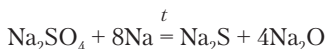
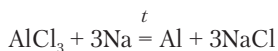


С азотом наиболее легко реагирует литий. На воздухе его поверхность покрывается оксидом и нитридом.

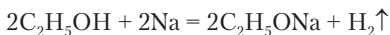
Щелочные металлы реагируют с оксидами многих других элементов, восстанавливая металлы и неметаллы. Реакция натрия с водой идет очень бурно, выделяющийся водород загорается, натрий плавится и в виде шарика «катается» по поверхности воды.

При нагревании натрия с оксидом кремния до 1000°C образуется кремний. При более сильном нагревании натрия реагирует и со стеклом.

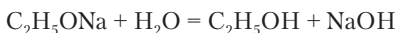
Реакции щелочных металлов с кислотами идут бурно и практического значения не имеют, так как соли проще получать нейтрализацией гидроксидов. Реакции с солями очень разнообразны. Щелочные металлы могут восстанавливать как другие металлы, так и различные элементы, входящие в состав остатков кислородных кислот:



Щелочные металлы реагируют и с некоторыми классами органических веществ. Реакция со спиртами идет аналогично реакции с водой, но значительно медленнее:



Продукт данной реакции называется этоксидом натрия. Это более сильное основание, чем NaOH. Реагируя с водой, он образует спирт и щелочь:



Соединения натрия и калия находят разнообразное практическое применение. Гидроксиды используют как сильные, хорошо растворимые основания. Они нейтрализуют кислоты, осаждают из растворов многие металлы в виде практически нерастворимых гидроксидов и способствуют гидролизу многих сложных веществ (например, жиров и белков).

Соли щелочных металлов, как было отмечено выше, очень многочисленны. Почти все соли растворимы в воде. Особенно мало нерастворимых солей у натрия. Можно отметить, что гидрокарбонат натрия значительно менее растворим, чем карбонат натрия. Чаще наблюдается пониженная растворимость у солей калия. Например, растворимость KClO_4 $s = 1,8$ г/100 г воды (20 °C). У соответствующей соли натрия $s = 181$ г/100 г воды (20 °C).



Задание 13.3. Смешали по 100 г растворов NaClO_4 с массовой долей 4,05% и KCl с массовой долей 2,5%. Рассчитайте массу образующегося осадка при 20 °C.

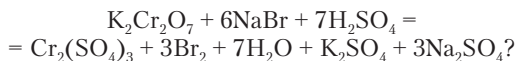
Натриевые соли с физиологически активными анионами (NaI, Na_2SO_4 , NaBr, NaF, NaHCO_3) широко используют в качестве лекарств, так как ионы натрия практически безвредны для организма даже в повышенных концентрациях. Ионы калия по химическим свойствам очень похожи на ионы натрия, но в орга-

низме ведут себя иначе. Они угнетающе действуют на сердечную деятельность. Прием препаратов калия строго дозируется.

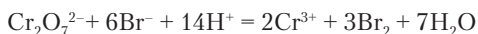
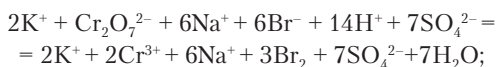
Ионы щелочных металлов почти не участвуют в химических реакциях в растворах, кроме реакций осаждения малорастворимых солей (и то редко). В растворах они не могут менять степени окисления.



Пример 13.2. Участвуют ли ионы натрия и калия в реакции



Решение. Напишем уравнение реакции в полной и сокращенной ионной форме:



Очевидно, что ионы Na^+ и K^+ в данной реакции не участвуют.

Долгое время не были известны комплексные соединения с ионами щелочных металлов в качестве центральных атомов. Причина этого в слабости акцепторных свойств однозарядных катионов с большими радиусами. Поэтому значительным событием в химии явилось получение веществ, состоящих из кольцевых молекул, внутри которых могут помещаться и прочно удерживаться ионы калия и натрия. Примером такой молекулы может служить *краун-эфир* (рис. 13.3). Атомы кислорода в этом веществе, как всегда, имеют частичный отрицательный заряд, и ион K^+ в дырке кольцевой молекулы удерживается притяжением всех атомов кислорода. При этом молекула краун-эфира складывается наподобие упаковочной резинки и дважды охватывает ион калия. Размер внутреннего пространства точно соответствует диаметру K^+ . Фактически, ион калия здесь окружен атомами кислорода как в оксиде калия или в водном растворе, где он гидратирован. В то же время наружная часть соединения образована атомами углерода и водорода, что делает его растворимым в углеводородах (подобное растворяется в подобном). Гидроксид калия и соли калия нерастворимы в жидких углеводородах и их смесях. Если же в жидкости предварительно растворен

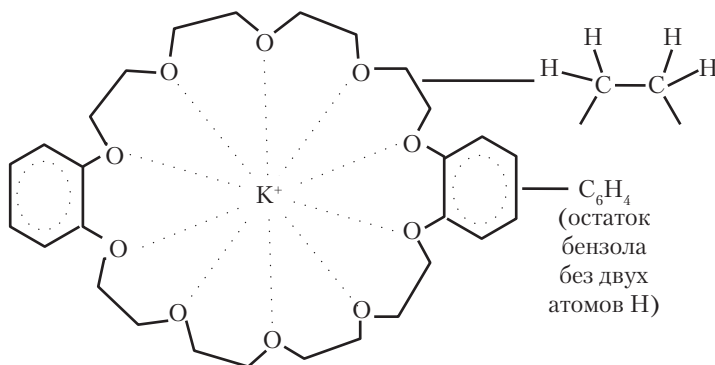
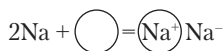


Рис. 13.3. Комплекс иона калия с молекулой краун-эфира

краун-эфир, то идет химическая реакция и вещество растворяется:



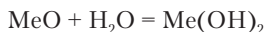
Разные кольцевые молекулы «различают» ионы Na^+ и K^+ по их размеру. В одних случаях прочнее связывается калий, в других — натрий. Открыты удивительные реакции натрия с некоторыми из таких молекул. Катион натрия помещается в полости молекулы, а электрон переходит к другому атому натрия, находящемуся снаружи:



Получается вещество с металлическим блеском, содержащее *анион натрия*. Такое состояние натрия кажется почти невозможным. Однако у атома натрия имеется сродство к электрону, и образование этого соединения не противоречит законам химии.

13.2.2. Элементы группы IIA

Группу IIA составляют бериллий, магний и четыре щелочноземельных металла: кальций, стронций, барий и радий. Название, объединяющее эти элементы, связано со свойствами их оксидов («земель»). При реакции с водой они образуют щелочи:



Это же название могло бы быть отнесено и к щелочным металлам. Но оксиды щелочных металлов — труднодоступные вещества, и работать с ними практически не приходится. В то же время оксиды щелочноземельных металлов получают термическим разложением некоторых солей и находят широкое применение.

По электронной структуре атомов элементы IIА близки к щелочным металлам. Они имеют конфигурацию благородного газа, дополненную двумя электронами на внешнем *s*-подуровне.



Задание 13.4. Напишите реакцию термического разложения CaCO_3 .

Задание 13.5. Напишите полные и сокращенные электронные формулы бериллия и стронция.

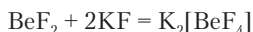
Элементы группы IIА отличаются от щелочных металлов значительно большими энергиями ионизации (табл. 13.1). Из приведенных данных видно, что у щелочных металлов имеется большой скачок между первыми и вторыми энергиями ионизации атома, а у элементов IIА подобный скачок имеется между вторыми и третьими энергиями ионизации. Именно поэтому щелочные металлы в сложных веществах находятся в постоянной степени окисления +1, а элементы IIА — +2. Наличие только одной положительной степени окисления и невозможность восстановления ионов Me^{1+} и Me^{2+} в водной среде придают большое сходство всем металлам *s*-блока.

Таблица 13.1

Энергии ионизации атомов групп IA и IIА (кДж/моль)

	Na	K	Mg	Ca
$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+$	495,8	418,8	737,7	589,8
$\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+}$	4562	3052	1451	1145
$\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+}$	6910	4419	7732	4912

Различие в свойствах между элементами группы IIА сильнее, чем в группе щелочных металлов. В частности, в этой группе выделяют подгруппу щелочноземельных металлов Ca—Ra, в которую не входят бериллий и магний. Бериллий образует амфотерный гидроксид и устойчивые комплексные соединения:



По этим свойствам бериллий похож на алюминий. В таблице Менделеева бериллий и алюминий расположены по диагонали, и имеющееся между ними сходство называют *диагональным сходством*.



Задание 13.6. Объясните диагональное сходство элементов на основе закономерностей изменения атомных радиусов.

Магний занимает промежуточное положение по свойствам между бериллием и щелочноземельными металлами. От бериллия он отличается отсутствием амфотерности, а от щелочноземельных металлов, в частности, тем, что гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабый электролит.

Электроотрицательность элементов IIА выше, чем IА. Степень ионности их связей в солях и гидроксидах меньше, чем в соединениях щелочных металлов. Во многих случаях связи в кристаллической структуре настолько прочны, что гидратация не дает выигрыша в энергии и соли оказываются нерастворимыми. Этим металлы группы IIА особенно сильно отличаются от металлов группы IА.

Из элементов группы IIА широко распространены в природе магний (2%) и кальций (4%). Содержание стронция и бария в 100 раз меньше, чем кальция. Особенно редок элемент радий. Его нуклид ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ с $t_{1/2} = 1599 \text{ лет}$ образуется как промежуточный продукт радиоактивного распада урана ${}^{238}_{92}\text{U}$. Это несравненно больше, чем период полураспада франция. Поэтому радий хорошо изучен и находит практическое применение.

Магний находится в природе в морской воде (MgCl_2) и в многочисленных минералах. В твердом виде известен растворимый минерал карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К минералам магния относится хорошо известный очень мягкий *талък* $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Кальций образует мощные пласты разновидностей карбоната кальция: известняк, мел, мрамор, кальцит. Важное значение имеют также флюорит CaF_2 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Магний и кальций — биогенные элементы. Ионы магния концентрируются внутри клеток, а растворимые соединения кальция —

в межклеточных жидкостях. Ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} необходимы для многих физиологических процессов: например, деления клеток, свертывания крови, биения сердца. Четыре биогенных металла s-блока группируются в таблице Менделеева в квадрат

Na	Mg
K	Ca

Он объединяет как бы в одно целое все элементы, катионы которых необходимы для жизнедеятельности.

Остальные элементы группы IIА в той или иной мере опасны для здоровья и жизни. Соединения бериллия, особенно в виде пыли на производстве, очень ядовиты. Стронций, похожий по свойствам на кальций, частично замещает его в костях. Радионуклид $^{90}_{38}\text{Sr}$ при попадании в организм удерживается в костях и создает длительное внутреннее облучение тканей тела. Радий как очень редкий элемент может представлять опасность только для людей, работающих с ним.

Магний — серебристо-белый, легкий и блестящий металл. На воздухе достаточно устойчив, так как покрывается тонким слоем оксида. Получают магний электролизом хлорида магния или карналлита при 700–750 °С. Легкий расплавленный магний ($t_{\text{пл}} = 649$ °С) всплывает на поверхность электролита. В виде легких сплавов (плотность $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$) магний приобрел почти такое же значение, как алюминий. Наиболее часто применяются сплавы, содержащие, кроме магния, алюминий, цинк и цирконий. Из этих сплавов изготавливают детали самолетов, электродвигателей, корпуса оптических приборов и др.

При нагревании магний активно реагирует с неметаллами: горит в хлоре, парах брома, соединяется с серой. Магний сгорает очень ярким пламенем на воздухе, соединяясь с кислородом и образуя белый дым из мелких частиц MgO . Реакция магния с азотом идет при нагревании до 400 °С.



Задание 13.7. Напишите реакции магния с бромом, кислородом и азотом.

Задание 13.8. В разделе 6.2 найдите данные о реакции магния с водой.

Магний реагирует с оксидами, восстанавливая как металлы, так и неметаллы. Он активно реагирует с разбавленными растворами кислот, но реакция с концентрированной серной кислотой идет медленно вследствие пассивирования поверхности металла.

Магний реагирует с растворами солей и индивидуальными солями при нагревании, вытесняя металлы, стоящие в электрохимическом ряду правее.



Задание 13.9. Реагирует ли магний с растворами нитрата свинца(II) и нитрата кальция? Напишите уравнения реакций.

Магний широко применяется в органической химии, так как реагирует с органическими веществами многих классов. Металлические кальций, стронций и барий не находят такого широкого применения, как магний. Кальций иногда применяют как восстановитель для получения небольших количеств других металлов.

Оксид магния представляет собой белое, тугоплавкое вещество ($t_{\text{пл}} = 2825^\circ\text{C}$). Он проявляет химические свойства, типичные для основных оксидов. Гидроксид магния осаждается из растворов солей под действием щелочей. Это основание средней силы. Растворимость его в воде 31 мг/л .

Из солей наиболее распространенных кислот растворимы в воде MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , MgBr_2 , MgI_2 .

От щелочноземельных металлов магний отличается растворимостью MgSO_4 .

При смешивании порошка оксида магния с концентрированным раствором MgCl_2 получается густая суспензия, затвердевающая через несколько часов. Эта смесь называется магнезиальным цементом. После затвердевания она представляет собой гидроксихлорид магния — $\text{Mg}_2(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Задание 13.10. Напишите реакции, характеризующие основные свойства оксида и гидроксида магния.

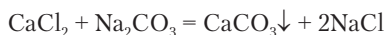
Задание 13.11. В четырех пробирках имеются растворы хлорида магния, нитрата кальция, карбоната калия и сульфата калия. Предложите схему действий для идентификации растворов без применения других реактивов.

Оксиды щелочноземельных металлов отличаются от оксида магния способностью реагировать с водой с образованием гидроксидов и значительным выделением теплоты. Оксид кальция (негашеную известь) издавна используют для приготовления связующего раствора при кладке кирпичных стен. Получают его термическим разложением известняка.

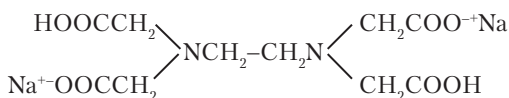
Двухзарядные катионы магния и кальция образуют соединения с белками и углеводами, почти не диссоциирующие в растворе. Следовательно, это комплексные соединения. Эти же катионы дают нерастворимые соли с *жирными* кислотами, натриевые соли которых представляют собой обычное мыло. В результате, вода, содержащая Mg^{2+} и Ca^{2+} , а также другие многозарядные ионы, приобретает особые свойства и называется *жесткой*. Такая вода имеет неприятный вкус и не годится для многих технических целей. Различают *временную* жесткость, обусловленную присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, и *постоянную*, обусловленную преимущественно сульфатами и хлоридами. Временную жесткость устраняют кипячением воды, так как растворимые гидрокарбонаты разлагаются:



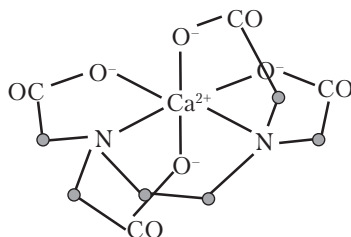
Постоянную жесткость можно устранить только химическими реагентами. Для этой цели с давних пор применяют соду:



Однако воду можно смягчить не только удалением ионов кальция и магния в виде осадков, но и связыванием их в комплексные соединения. В этом случае кальций и магний остаются в растворе, но уже не вступают в реакции, характерные для их ионов. В качестве комплексообразующих реагентов применяют соли натрия с многоосновными органическими кислотами: например, цитрат натрия (соль лимонной кислоты) и более сложный этилендиаминтетраацетат натрия (*комплексон*):



Ионы магния и кальция образуют с этим веществом от 4 до 6 донорно-акцепторных связей с участием электронных пар азота и кислорода (на схеме точками обозначены группы CH_2):

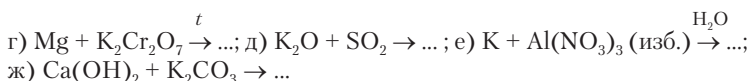


После добавления комплексона в воде находятся прочные комплексные соединения вместо свободных ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} , и вода становится мягкой. Однако эта вода не годится для питья, так как в ней возможно наличие избытка комплексона, который будет связывать необходимые для жизнедеятельности ионы кальция и магния в организме человека.

Вопросы и задачи

1. Могут ли, в принципе, атомы натрия и кальция образовывать молекулы Na_2 и Ca_2 ?
2. Пары натрия над кипящим металлом ($882,9^\circ\text{C}$) при атмосферном давлении имеют плотность $0,273 \text{ г/л}$. Какое предположение можно сделать о составе паров натрия?
3. Почему нельзя получить калий, кальций и другие металлы s-блока электролизом водных растворов солей?
4. Имеется ли четкая зависимость между положением металлов s-блока в таблице Менделеева и в электрохимическом ряду напряжений?
5. С поверхности натрия, выдержанного в воздухе, очищенного от паров воды и CO_2 , собрали $1,25 \text{ г}$ белого порошка, растворили его в воде, добавили избыток серной кислоты и йодид калия. При этом выделилось $2,40 \text{ г}$ йода. Определите количественный состав белого порошка.
6. Металл и его гидрид, взятые в отношении $1,094:1$ по массе, при реакции с водой дали объемы водорода, относящиеся как $1:1,6$. Определите элемент.
7. Со склянок, содержащих 20%-е растворы Na_2CO_3 и K_2CO_3 , отклеились этикетки. Можно ли различить эти растворы, пропуская через них газы: а) N_2 ; б) CO_2 ; в) O_2 ?
8. Составьте уравнения реакций:



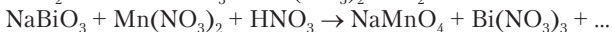
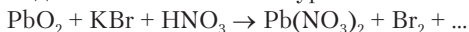


13.3. МЕТАЛЛЫ *p*-БЛОКА

Из 30 элементов *p*-блока только 9 металлов: Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Po. Наиболее сильны металлические свойства у элементов группы IIIA, в которой к неметаллам относится только бор. Почти все металлы *p*-блока проявляют амфотерность, а их катионы в растворах сильно гидролизуются. В сложных веществах эти элементы могут иметь, как правило, две положительные степени окисления. Одна из них равна номеру группы, а вторая на две единицы меньше. Переменные степени окисления особенно характерны для таллия, олова, свинца и сурьмы. Металлы 6-го периода, т.е. таллий, свинец и висмут, в высших степенях окисления проявляют сильные окислительные свойства.



Задание 13.12. Составьте уравнения химических реакций:

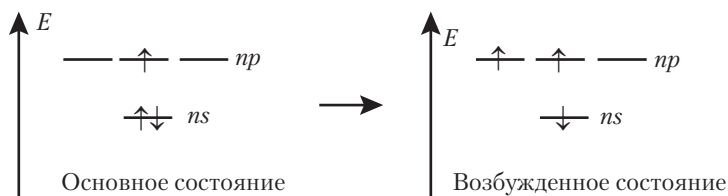


Большинство металлов *p*-блока в электрохимическом ряду напряжений стоят левее водорода, но близко к нему. Из водных растворов солей они восстанавливаются цинком и другими умеренно активными металлами. Только алюминий настолько активный металл, что не восстанавливается в водной среде ни металлами, ни электролизом. В общем, металлы *p*-блока по химическим свойствам не проявляют сходства с металлами *s*-блока. Лишь алюминий похож на бериллий (см. выше).



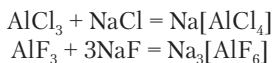
Задание 13.13. Напишите возможные реакции олова и висмута с соляной кислотой.

Алюминий. Группа IIIA содержит неметалл бор и 4 металла: алюминий, галлий, индий и таллий. Все эти элементы характеризуются *недостатком* (дефицитом) электронов, выражающимся в том, что на 4 валентные орбитали внешних *s*- и *p*-подуровней у них имеются только 3 электрона:



Этим обусловлены и металлический характер большинства элементов этой группы, и акцепторные свойства атомов в сложных веществах. Следует помнить, что акцепторные свойства лежат в основе кислотности, более характерной для неметаллов. Поэтому у элементов данной группы довольно сложно переплетаются металлические и неметаллические свойства.

Элемент 2-го периода бор имеет координационное число 4: он образует комплексную кислоту $\text{H}[\text{BF}_4]$. У алюминия, как элемента 3-го периода, есть свободный *3d*-подуровень, подобно кремнию он имеет координационные числа 4 и 6:



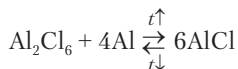
Из-за недостаточного числа электронов молекулы соединений алюминия могут *димеризоваться*, т.е. соединяться по две молекулы. Хлорид алюминия в газообразном виде ($\sim 180^\circ\text{C}$) состоит из молекул $(\text{AlCl}_3)_2$ или Al_2Cl_6 :



Схема показывает, что образование димерных молекул происходит через передачу электронной пары атома хлора на свободную орбиталь алюминия. Алюминий находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

В сложных веществах бор и алюминий всегда трехвалентны. У более тяжелых элементов этой группы постепенно увеличивается устойчивость одновалентного состояния. Соединения Tl(I) более устойчивы, чем Tl(III) . Однако можно доказать, что одновалентное состояние возможно и в соединениях алюминия. При пропускании газообразного AlCl_3 над расплавленным алюминием наблюдается перенос алюминия в потоке газа и образование

металла при охлаждении газа. Это объясняется протеканием обратимой реакции



Алюминий стоит на первом месте среди элементов-металлов по распространенности в земной коре. Его содержание 8,2%. Он встречается в виде разнообразных кислородных соединений и соединения с фтором $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, называемого *криолитом*. В качестве сырья для получения алюминия особенно важны боксит $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ и нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$. Природный оксид алюминия, обозначаемый как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), — основа ряда драгоценных камней: сапфира, рубина, восточного топаза и др. Глина (каолин) представляет собой аморфное соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Алюминий как простое вещество — белый, блестящий, мягкий и легкий металл с хорошей электрической проводимостью. У меди удельная электрическая проводимость больше, чем у алюминия, но из двух проводов одинаковой длины и массы — медного и алюминиевого — последний имеет бóльшую проводимость. Причина в том, что медь значительно плотнее алюминия и медный провод оказывается тоньше. Чистый алюминий широко применяют для изготовления электропроводов. Изучено огромное количество сплавов на основе алюминия. Один из широко известных типов сплавов — *дуралюмины*, содержащие до 13% меди, а также добавки ряда других металлов и обладающие высокой твердостью. Сплавы алюминия с магнием характеризуются коррозионной стойкостью. Алюминий и его сплавы занимают в современной технике второе место после сплавов железа. Мировое производство алюминия превышает $15 \cdot 10^6$ т/год.

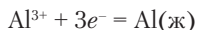
Впервые алюминий был получен из комплексного соединения $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ восстановлением натрием:



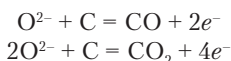
Этот алюминий был очень дорог, так как сначала надо было получить натрий электролизом. Он считался драгоценным металлом и в 1825 г. стоил в 1500 раз дороже железа. Современная эпоха широкого использования алюминия началась с изобре-

ния в 1886 г. Ч. Холлом (ему было всего 21 год!) электролизного способа получения алюминия.

Электролизу подвергают расплавленную смесь (раствор) криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и оксида алюминия. В расплав добавляют также фторид кальция для понижения температуры плавления. Катод и анод изготавливают из графитовых блоков. Процесс идет при $\sim 950^\circ\text{C}$. На катоде образуется расплавленный алюминий:

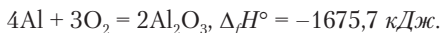


На аноде окисляется кислород до O_2 , а также происходит окисление материала анода:



Анод постепенно сгорает. Таким образом, при электролизном получении алюминия расходуется не только оксид алюминия, но и графит. Электролиз сопровождается и побочными реакциями, приводящими к образованию CF_4 , OF_2 и др. Поэтому производство алюминия оказывается экологически вредным процессом. Но обходиться без алюминия человечество уже не может. Мечтой химиков и металлургов является создание системы для электролизного получения алюминия, которая была бы жидкой при обычной или хотя бы не очень высокой температуре. В этом направлении успехов пока не достигнуто.

Химические свойства алюминия. На воздухе алюминий покрывается тончайшей, но плотной и хорошо закрепленной пленкой Al_2O_3 . Поэтому он ведет себя как металл с достаточно высокой устойчивостью к внешним воздействиям. При нагревании алюминий начинает реагировать с кислородом с большим выделением теплоты:



Задание 13.14. Рассчитайте стандартное значение энтальпии реакции и сгорания алюминия.

Смесь порошков алюминия и серы, нагретая для инициирования реакции, сильно раскаляется:



Нитрид алюминия AlN образуется лишь при температуре 1000°C . Это вещество применяется в качестве огнеупорного материала. С углем алюминий реагирует при 2000°C , образуя карбид Al_4C_3 оранжевого цвета.



Задание 13.15. Напишите уравнения реакций Al с азотом и углем.

Алюминиевый порошок восстанавливает многие металлы из оксидов: железо, марганец, хром и др. Эти реакции сопровождаются большим выделением теплоты, и металлы получаются в расплавленном состоянии. В остывшей смеси после реакции находятся металлические шарики. На этих реакциях основана *алюминотермия* — получение небольших количеств металлов, а также сварка металлов. Для проведения реакции порошки алюминия и оксида металла хорошо перемешиваются и поджигаются горячей полоской магния. Смесь раскаляется добела.



Задание 13.16. Какая масса марганца образуется при реакции в смеси 68,7 г хаусманита Mn_3O_4 и 25,0 г алюминия?

Алюминий не реагирует с чистой водой, но окисляется водой в растворах щелочей, которые очищают его поверхность, растворяя пленку оксида:



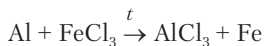
Если бы на поверхности алюминия не было защитного слоя, то из него нельзя было бы изготавливать посуду.

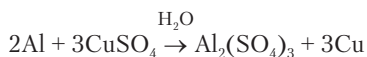
Алюминий быстро реагирует с разбавленными кислотами с выделением водорода. Сильно разбавленная азотная кислота реагирует с алюминием без выделения газа, так как образуется ион аммония. Концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность алюминия, и реакция не идет.



Задание 13.17. Напишите реакции алюминия с соляной кислотой и сильно разбавленной азотной кислотой.

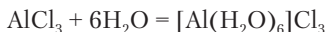
В солях алюминий замещает менее активные металлы:





Задание 13.18. Напишите реакцию алюминия с каким-либо органическим веществом.

Химические соединения алюминия. Алюминий образует очень прочные связи с кислородом. Они имеются и в оксиде алюминия, и в солях кислородных кислот, и в кристаллогидратах бинарных солей. Соединения алюминия со связями Al–Cl, Al–S, Al–C и др. подвергаются полному гидролизу. В этом можно убедиться на примере летучего, не солеобразного вещества AlCl_3 . С водой оно реагирует, образуя кристаллогидрат, фактически являющийся комплексным соединением:

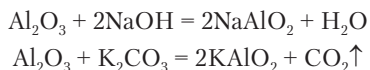


В кристаллогидрате нет химических связей между алюминием и хлором, так как при сильном прокаливании вместо безводного AlCl_3 образуется оксид:

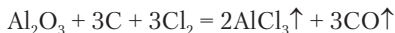


Более прочные связи, чем кислород, с алюминием образует только фтор. Поэтому фторид алюминия не растворим в воде и не гидролизует.

Оксид алюминия встречается в природе и образуется при сгорании алюминия в кислороде в форме корунда, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это тугоплавкое и химически очень инертное вещество. Оно не реагирует с растворами кислот и щелочей. При сплавлении с твердой щелочью или карбонатом натрия оксид алюминия образует алюминаты:

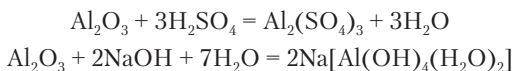


При сильном нагревании оксида алюминия с углем в потоке хлора образуется хлорид алюминия:



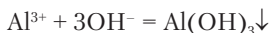
Обезвоживанием гидроксида алюминия при температуре не выше 300°C получают химически активный оксид алюминия,

обозначаемый как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В этой форме оксид алюминия реагирует с растворами кислот и щелочей при обычной температуре:

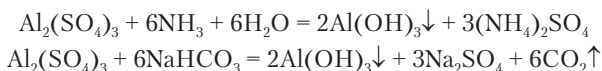


В уравнении реакции формула алюмината натрия написана с учетом характерного для алюминия координационного числа 6. Допускается представлять это вещество и сокращенной формулой $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой типичное амфотерное вещество. При его осаждении из раствора соли действием щелочи образование осадка можно даже не заметить, так как минимальный избыток щелочи вызывает его растворение.



Поэтому гидроксид алюминия получают действием на соли алюминия слабых оснований:



Задание 13.19. Напишите реакцию сульфата алюминия с карбонатом натрия. К какому типу относится эта реакция?

Растворы солей алюминия с анионами сильных кислот имеют кислую реакцию вследствие гидролиза иона алюминия. По силе кислотных свойств ион Al^{3+} несколько превосходит уксусную кислоту.



Задание 13.20. Напишите реакцию гидролиза иона алюминия.

Гидролиз Al^{3+} приводит к тому, что обменные реакции в растворах редко приводят к образованию осадков нерастворимых солей, вместо которых выпадает гидроксид алюминия. Осадок фосфата алюминия образуется при реакции соли алюминия с гидрофосфатом натрия или калия:



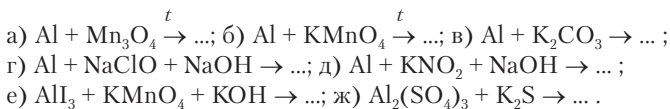
Реакция между солью алюминия и солью уксусной кислоты дает осадок малорастворимого основного ацетата алюминия:



Алюминий образует двойные соли, относящиеся к семейству *квасцов*. Это двойные сульфаты, содержащие одновременно равное число однозарядных и трехзарядных катионов. Все квасцы кристаллизуются из растворов с одним и тем же числом молекул воды: $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^+ — \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Me}^{3+} — \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ и др.). Для квасцов характерно образование крупных октаэдрических кристаллов. Наиболее широко известны калиево-алюминиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Эта соль обладает дубящим действием. В безводном состоянии $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (*жженные квасцы*) соль применяют как присыпку, потому что в кристаллогидрат она превращается медленно и во влажной среде долго сохраняет свои свойства.

Вопросы и задачи

1. Бинарное соединение трехвалентного металла содержит 48,1% галогена. Установите формулу вещества.
2. Какие химические реакции можно провести между растворами хлорида алюминия, аммиака, нитрата серебра и гидрокарбоната натрия?
3. Имеются растворы AlCl_3 и SnCl_2 . Действием какого вещества можно различить эти растворы: а) NaOH ; б) HCl ; в) Cl_2 ?
4. Найдите массу 30%-го раствора гидроксида калия, которую надо добавить к 75 мл 20%-го раствора сульфата алюминия (плотность 1,23 г/мл), чтобы получить раствор без осадка?
5. Составьте уравнения реакций:



13.4. МЕТАЛЛЫ *d*-БЛОКА

Химические соединения часто привлекают внимание разнообразием и яркостью окраски. Среди неорганических веществ окраска наиболее характерна для соединений элементов *d*-блока. Соли, оксиды и гидроксиды рассмотренных выше щелочных металлов, магния, щелочноземельных металлов, алюминия в кристаллическом состоянии белые, а в растворах бесцветные. Но хорошо известны синие соли меди, зеленые соли никеля, фиолетовые

соли хрома, розовые соли кобальта и т.д. Металлы, ионы которых содержатся в этих соединениях, принадлежат к d -блоку химических элементов. Его появление в таблице Менделеева объясняется тем, что d -подуровни 4-го, 5-го и 6-го энергетических уровней расположены (в порядке возрастания энергии) между s - и p -подуровнями предшествующего уровня. В четвертом периоде после заполнения $4s$ -подуровня у кальция начинается заполнение $3d$ -подуровня у 10 элементов от скандия до цинка. Это семейство d -элементов 4-го периода. Подобные семейства имеются также в 5-м и 6-м периодах. Размещение d -элементов по группам периодической системы берет начало от работ Д.И. Менделеева по периодическому закону. Первые пять d -элементов каждого периода входят в группы IIIB–VIIB¹. Далее следует необычная группа VIIIB, к которой отнесено по 3 элемента в периоде:

Период	Группа VIIIB			
4	Fe	Co	Ni	Семейство железа
5	Ru	Rh	Pd	Семейство платиновых металлов
6	Os	Ir	Pt	

В этой группе при переходе от железа, рутения и осмия вправо происходит понижение высших степеней окисления. Оставшиеся два d -элемента в каждом периоде проявляют типичные степени окисления +1 и +2 и поэтому входят в группы IB (Cu, Ag, Au) и IIB (Zn, Cd, Hg).



Задание 13.21. Повторите раздел 5.1. Покажите на любом примере, как проявляется действие правила Хунда в структуре атомов d -элементов.

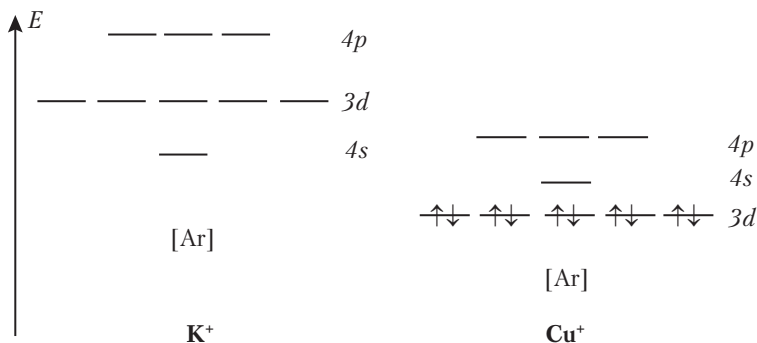
Металлический характер d -элементов объясняется наличием свободных валентных орбиталей: у них не заселен электронами валентный p -подуровень и частично заселен d -подуровень. У скандия, титана, ванадия, хрома и марганца $3d$ -подуровень заселяется в соответствии с правилом Хунда. По мере увеличения заряда ядра атома энергия электронов на d -подуровне пони-

¹ В русской химической литературе группы В часто называют «побочными», а группы «А» — главными.

жается несколько быстрее, чем на *s*-подуровне. Начиная с меди *d*-подуровень расположен ниже, чем *s*-подуровень:



У меди, серебра и золота возникает сходство с электронной структурой щелочных металлов. Но аналогия у них лишь частичная, так как ионы щелочных металлов имеют электронную структуру благородного газа, а у ионов Me^+ группы меди имеется, кроме того, заполненный *d*-подуровень:



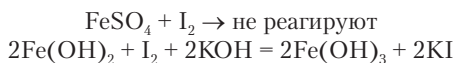
Из элементов *d*-блока в природе наиболее распространено железо. В земной коре по массе оно занимает 4-е место после кислорода, кремния и алюминия. К широко распространенным элементам относятся также титан и марганец. Среди *d*-элементов 5-го и 6-го периодов есть очень редкие благородные (химически стойкие) металлы: серебро, золото, платина и другие платиновые металлы.

d-элементы, имеющие в металлическом состоянии низкую химическую активность (золото, платиновые металлы, серебро, ртуть, медь), встречаются в природе в самородном состоянии. Остальные *d*-элементы образуют различные минералы с кислородом, серой и другими неметаллами.

Несколько *d*-элементов необходимы для жизни. Это марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, а также, возможно, ванадий, хром и никель. Это микроэлементы, содержание которых в живых организмах — менее сотых долей процента. Они входят в состав многих белков, являющихся ферментами. Наличие

d-элементов в этих белках обязательно для проявления каталитической активности.

Наиболее характерное свойство *d*-элементов заключается в наличии у большинства из них переменных степеней окисления в сложных веществах (табл. 13.2). Это служит предпосылкой протекания множества окислительно-восстановительных реакций не только с участием твердых веществ и газов, но и в растворах. Нам встречалось много примеров окислительно-восстановительных реакций с соединениями марганца, хрома, железа. В низких степенях окисления (+2, +3) соединения проявляют преимущественно восстановительные свойства, усиливающиеся в щелочной среде:



В высоких степенях окисления +4, +5, +6, +7 *d*-элементы проявляют окислительные свойства, особенно сильно выраженные в кислой среде:

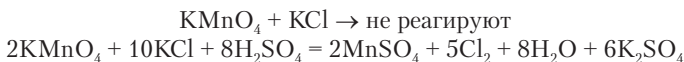


Таблица 13.2

Степени окисления *d*-элементов 4-го периода

Элемент	Электронная структура	Степени окисления
Sc	s^2d^1	0, +3
Ti	s^2d^2	0, +2, <u>+3</u> , <u>+4</u>
V	s^2d^3	0, <u>+2</u> , <u>+3</u> , +4, <u>+5</u>
Cr	s^1d^5	0, +2, <u>+3</u> , <u>+6</u>
Mn	s^2d^5	0, <u>+2</u> , +3, <u>+4</u> , <u>+6</u> , <u>+7</u>
Fe	s^2d^6	0, <u>+2</u> , <u>+3</u> , +6, +8(?)
Co	s^2d^7	0, +1, <u>+2</u> , <u>+3</u> , (+5)
Ni	s^2d^8	0, <u>+2</u> , +3, +4
Cu	$d^{10}s^1$	0, <u>+1</u> , <u>+2</u> , (+3)
Zn	$d^{10}s^2$	0, +2

Высшая степень окисления *d*-элементов равна суммарному числу электронов на *s*- и *d*-подуровнях.

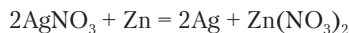


Задание 13.22. Совпадает ли высшая степень окисления хрома и марганца с номером группы? Приведите примеры соединений хрома и марганца в высших степенях окисления.

Почти для всех *d*-элементов характерна степень окисления +2. В этом состоянии атомы лишаются своих внешних электронов *s*-подуровня, а не более высокого по энергии *d*-подуровня. Это связано с особыми свойствами *d*-орбиталей: при определенных условиях они расщепляются на группы орбиталей с пониженной и повышенной энергией.

С железа начинается заселение *d*-орбиталей вторыми электронами. Благодаря увеличению заряда ядра электронная структура достаточно стабилизируется, и возникающие на *d*-подуровне электронные пары, как правило, не являются валентными. С этим и связано понижение высших степеней окисления при переходе от железа к меди.

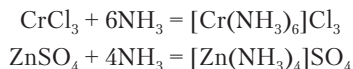
Элементы от кобальта до цинка высоких степеней окисления не имеют, и сильные окислительные свойства для них, как правило, не характерны. Однако соединения металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений правее водорода, все же являются окислителями даже в низких степенях окисления:



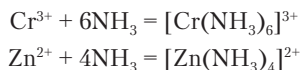
Ионы *d*-элементов особенно интересны как сильные комплексообразователи. Они дают прочные химические связи с разнообразными лигандами. В предыдущих разделах были примеры комплексных соединений *d*-элементов. Устойчивость комплексных соединений возрастает от скандия к цинку. Особенно характерны комплексные соединения для хрома(III), железа(II), железа(III), кобальта(III), никеля(II), меди(I), меди(II), цинка(II). Комплексные соединения тяжелых *d*-элементов (5-й и 6-й периоды) прочнее, чем комплексные соединения *d*-элементов 4-го периода. Чтобы иметь представление о многочисленности и разнообразии комплексных соединений *d*-элементов, следует учитывать, что лигандами могут быть не только неорганические

ионы и молекулы, но и очень многие органические соединения, содержащие азот, кислород и серу. Например, вместо лиганда NH_3 в комплексных соединениях меди, цинка и других элементов могут быть органические амины, т.е. вещества типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ и т.д. Среди комплексных соединений d -элементов найдены эффективные лекарства от многих заболеваний. Например, при анемиях (заболеваниях, связанных с недостатком железа в организме) применяются некоторые комплексные соединения железа.

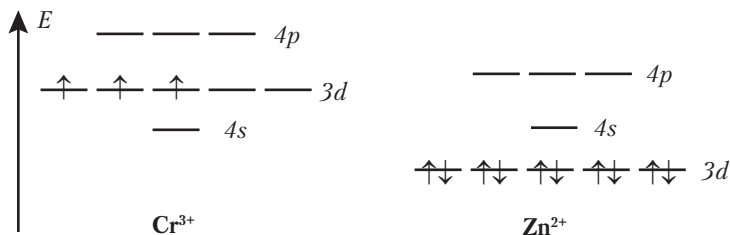
При образовании комплексных соединений атомы (ионы) d -элементов выступают акцепторами электронных пар лигандов; поэтому их координационные числа зависят в первую очередь от наличия свободных валентных орбиталей. Рассмотрим образование комплексных соединений солями хрома и цинка:



Эти же реакции в ионной форме:



Получились продукты реакций с координационными числами 6 и 4. Энергетические диаграммы ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} показывают их свободные орбитали: 6 орбиталей у ионов хрома и 4 орбитали у ионов цинка:

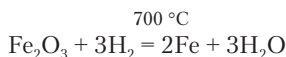


Это совпадает с координационными числами 6 и 4 ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} .

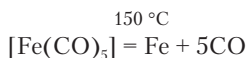
Между центральным атомом и лигандами могут возникать не только донорно-акцепторные σ -связи, но и π -связи, благодаря чему значительно повышается устойчивость комплексных со-

красный цвет. Его главное назначение — связывание кислорода в легких и перенос к клеткам всех остальных тканей и органов. Кроме того, железо содержится в ферментах, осуществляющих поэтапное окисление глюкозы до углекислого газа и воды.

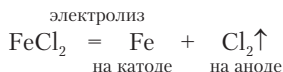
Особо чистое металлическое железо получают из оксида железа(III), восстанавливая его водородом:



Железо образуется также при термическом разложении комплексного соединения пентакарбонилжелезо(0):

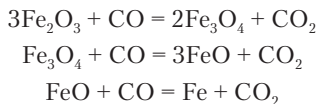


Можно получать и очищать железо электролизом в растворе:

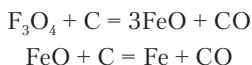


Задание 13.24. Напишите реакцию аллюминотермического получения железа из магнетита.

В промышленности большую часть производимого железа получают восстановлением оксидных руд углеродом в доменных печах (домнах). Это огромные вертикальные печи, построенные из огнеупорного кирпича и укрепленные стальными конструкциями. В домну слоями сверху загружают железную руду, уголь (кокс) и *флюс*, способствующий образованию легкоплавкого шлака с примесями, содержащимися в руде и коксе. В домну снизу нагнетается воздух. Кокс горит, образуя оксид углерода(II). Этот газ проходит через слои руды и постепенно восстанавливает железо:



Часть руды, не успевшая вступить в реакцию с оксидом углерода(II), опускается в более горячую зону домны и начинает восстанавливаться непосредственно углеродом:

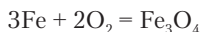


Насыщенное углеродом железо (чугун) скапливается в жидком виде на дне домны, периодически его сливают в специальные формы, где оно затвердевает. Дальнейшая переработка железа заключается в выжигании растворенного углерода продувкой через жидкий чугун воздуха или кислорода. Это делают в специальных устройствах — конверторах. Одновременно для получения заданных марок стали вносят добавки других металлов.

Железо представляет собой серебристо-серый металл с температурой плавления $1538\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плотностью $7,87\text{ г/см}^3$. Это один из немногих металлов, обладающих ферромагнитными свойствами при обычной температуре. Очень чистое железо устойчиво к действию воды и кислорода воздуха, но обычные разновидности стали подвергаются коррозии (ржавлению) при одновременном воздействии воды и кислорода:



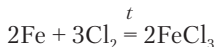
Таким образом, ржавчина, образующаяся на поверхности железа — это частично гидратированный оксид железа(III). При нагревании железо реагирует с кислородом:



Порошок железа сгорает в кислороде яркими искрами.

Элементы-аналоги железа в 5-м и 6-м периодах — рутений и осмий — образуют оксиды в восьмивалентном состоянии. Это соединения с молекулярной структурой: RuO_4 и OsO_4 . Существование аналогичного соединения железа окончательно не доказано.

Железо с хлором образует хлорид железа(III) черного цвета:



В виде кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эта соль имеет оранжевую окраску.

Смесь порошков железа и серы при нагревании превращается в черный сульфид железа(II):



В электрохимическом ряду напряжений железо находится левее водорода. Оно реагирует с разбавленными кислотами, образуя ионы Fe^{2+} .



Задание 13.25. Напишите реакцию железа с соляной кислотой.

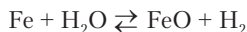
Разбавленная азотная кислота окисляет железо до Fe^{3+} :



Концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют поверхность железа и не реагируют с ним. При нагревании железо начинает реагировать и с концентрированными кислотами:



С жидкой водой чистое железо не реагирует, но при нагревании его в парах воды идет обратимая реакция:



Растворы щелочей на железо не действуют. Оно реагирует с растворами солей металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений правее, переходя в соли железа(II).



Задание 13.26. Напишите реакции, идущие при внесении железа в растворы хлорида олова(II), сульфата цинка и сульфата меди.

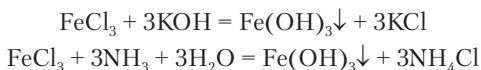
Для железа одинаково характерны степени окисления +2 и +3. Поэтому оно образует два ряда соединений, в которых имеются оксиды, гидроксиды, однотипные соли и комплексные соединения:

Fe(II)	Fe(III)
FeO	Fe_2O_3
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
FeCl_2	FeCl_3
FeSO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Гидроксид железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ белого цвета может выпасть в осадок только из раствора, тщательно защищенного от попадания кислорода. Из растворов, содержащих растворенный кислород воздуха, выпадает осадок серо-зеленого цвета, в котором находится примесь Fe(III). Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и ионы Fe^{2+} в нейтральной и щелочной среде постепенно окисляются

кислородом. Поэтому в растворах солей железа(II) почти всегда имеется примесь ионов Fe^{3+} .

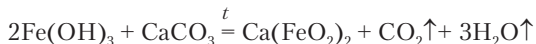
Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ оранжево-коричневого цвета характеризуется крайне малой растворимостью в воде. Он полностью осаждается из растворов уже в кислой среде ($\text{pH} \sim 4$). Из раствора соли его можно получить действием щелочи, аммиака, растворимого карбоната:



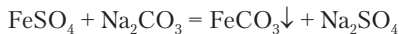
Задание 13.27. Объясните, откуда берутся ионы OH^- при осаждении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в слабокислой среде.

Из-за крайне низкой растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в растворе не образуется комплексное соединение железа с аммиаком. Некоторые другие *d*-элементы, как, например, медь, при действии избытка аммиака на соли образуют комплексные соединения.

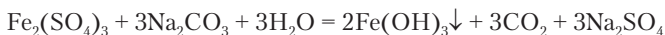
Гидроксиды железа обладают *слабой* амфотерностью, т.е. могут реагировать только с концентрированными растворами щелочей. Этим они отличаются от типичных амфолитов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, растворяющихся в разбавленных растворах щелочей. Оксид и гидроксид железа(III) образуют *ферриты* при сплавлении с оксидами или карбонатами различных металлов:



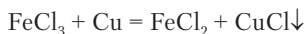
Растворы и кристаллогидраты солей железа(II) имеют светло-зеленую окраску. Комплексные соединения окрашены в разные цвета: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтый (желтая кровяная соль), гемоглобин — красный. Соли железа(III) в твердом состоянии имеют различную окраску, а подкисленные растворы почти бесцветны. Растворы солей железа(III) без добавления кислоты сильно гидролизированы, причем продукты гидролиза имеют желто-бурую окраску. На примере солей железа заметно влияние заряда ионов на степень гидролиза. Ион Fe^{2+} гидролизован незначительно, на протекании химических реакций это не отражается. Из раствора FeSO_4 при добавлении карбоната натрия выпадает белый осадок карбоната железа:



Из раствора сильно гидролизованного сульфата железа(III) вместо карбоната осаждается гидроксид железа:



В кислой среде соли железа(III) проявляют довольно сильное окислительное действие:

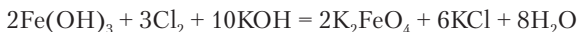


Более сильные окислители, такие как H_2O_2 , HNO_3 , Cl_2 , окисляют железо(II) до железа(III).



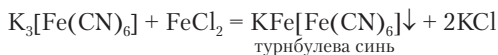
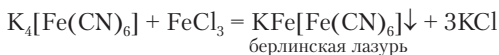
Задание 13.28. Напишите реакции сульфата железа(II) с перечисленными окислителями. Среду выберите сами.

В сильно щелочной среде гидроксид железа(III) окисляется хлором с образованием красного раствора феррата, т.е. соединения железа(VI):



Феррат калия K_2FeO_4 в нейтральной и кислой среде — очень сильный окислитель: он разлагает воду с выделением кислорода.

Железо образует много комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. По материалу этой книги вам уже известны желтая и красная кровяные соли. Эти вещества настолько устойчивы, что сильно ядовитый ион CN^- , входящий в их состав, не проявляет своего действия — он надежно связан. Оба эти вещества участвуют в обменных и окислительно-восстановительных реакциях без нарушения связей железа с цианогруппой:

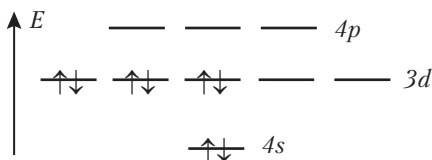


Названия этим темно-синим осадкам даны еще в XVIII в., но в действительности это одно и то же вещество. Обе реакции применяют для обнаружения присутствия ионов железа в растворах.



Задание 13.29. В цветной фотографии черное серебряное изображение на пленке или бумаге удаляют действием красной кровяной соли и бромида калия. Напишите уравнение реакции, учитывая, что нерастворимым продуктом реакции является бромид серебра.

Железо образует комплексные соединения даже в нулевой степени окисления. С оксидом углерода(II) получается летучее соединение $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонилжелезо(0). Это жидкость, кипящая при 102°C и разлагающаяся на железо и угарный газ при более сильном нагревании. При образовании комплекса все электроны железа на $3d$ -подуровне переходят в спаренное состояние, в результате чего у железа оказывается 5 свободных орбиталей:



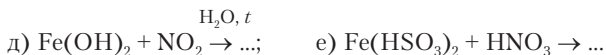
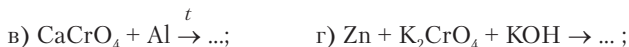
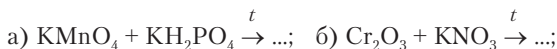
Этим и определяется координационное число железа в соединении с оксидом углерода(II). Донором электронной пары является атом углерода. Следует обратить внимание, что здесь увеличение числа химических связей железа достигается спариванием электронов и понижением валентности. Это своеобразный парадокс.

Краткое рассмотрение химических свойств железа и его соединений показывает, насколько сложна химия *d*-элементов. Они образуют огромное количество обычных и комплексных соединений. На их основе получают много практически важных материалов: сплавы, красители, лекарства, магнитные материалы, сверхпроводники.

Вопросы и задачи

1. Нарисуйте энергетические диаграммы атомов хрома и марганца.
2. Напишите химические реакции, возможные при смешивании раствора сульфата железа(III) с растворами: а) KBr ; б) NaI ; в) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
3. Имеются растворы сульфатов железа(III) и железа(II). Можно ли различить их добавлением: а) KCl ; б) BaCl_2 ; в) NaBr ; г) NaI ?
4. При добавлении раствора Na_2S к сине-фиолетовому раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ выделяется черный осадок. Напишите уравнение реакции.

5. Смешивают следующие подкисленные растворы: а) KMnO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и MnSO_4 . Напишите возможные реакции.
6. К зеленому раствору $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, содержащему гидроксид калия, добавляют: а) перекись водорода; б) избыток серной кислоты. Опишите возможные изменения окраски и составьте уравнения реакций.
7. В раствор сульфата меди опустили стальную и серебряную монеты. Будут ли изменяться поверхности монет?
8. Напишите формулы комплексных соединений, образуемых сульфатом меди с метиламином NH_2CH_3 и этилендиамином $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Учитывайте состав аммиачного комплекса меди.
9. При добавлении йодида калия к раствору сульфата меди выделяется белый осадок CuI и появляется запах йода. Напишите уравнение реакции. Как изменяется окраска раствора?
10. Известны зеленый (А) и фиолетовый (В) хлориды хрома состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. С избытком нитрата серебра 0,1 моль А дает 0,1 моль белого осадка, а 0,1 моль В дает 0,3 моль такого же осадка. Сделайте выводы о строении соединений А и В.
11. В 250 г 20%-го раствора нитрата серебра опустили медную проволоку массой 10 г, которую подняли из раствора в момент, когда массовые доли солей в растворе оказались одинаковыми. Рассчитайте массу проволоки после реакции.
12. Составьте уравнения реакций:



Часть III
Органическая химия

Глава 14

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

14.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В разделах общей и неорганической химии уже встречались примеры некоторых органических соединений и были рассмотрены их свойства: способность гореть, реагировать с кислотами, основаниями, солями. Приступая к изучению органической химии, следует опираться на определения понятий *органическая химия* и *органические соединения*. Первые определения были сформулированы А. Кекуле (1851) и К. Шорлеммером (1889):



Органическая химия — это химия соединений углерода.

Органическая химия — это химия углеводов и их производных.

В современной науке главным признаком органических соединений считается наличие в молекулах связей между атомами углерода. Если связей С–С в молекулах нет, то некоторые из таких соединений принято считать неорганическими (CO_2 , карбонаты, CCl_4 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$), а некоторые другие — органическими (CH_4 , CH_2O_2 , CHCl_3).

На основе органических соединений строится материя жизни. Отсюда и происходят понятия «органические соединения» и «органическая химия». Но для жизни необходимы лишь некоторые классы и типы органических соединений. Поэтому в отдельную отрасль органической химии в 50-х годах прошлого века была выделена биоорганическая химия, или химия жизни.

14.2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Немало органических веществ известно из повседневного опыта. Некоторые примеры приведены в табл. 1.1 (последние пять веществ). Они сразу обращают на себя внимание сложностью химических формул. Органические соединения отличаются от неорганических и по внешним признакам. При обычных условиях многие органические вещества находятся в жидком и газообразном состоянии. Жидкости в индивидуальном виде и в смесях применяются в качестве топлива, растворителей, ароматизаторов и даже как продукты питания. Твердые органические вещества плавятся, как правило, при невысоких температурах и проявляют заметную летучесть, которая обнаруживается по запаху (нафталин, фенол, йодоформ и многие другие). Относительно низкие температуры перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое и газообразное свидетельствуют о *молекулярной структуре* веществ. В этом одно из важнейших отличий органических соединений от неорганических, целые классы которых (оксиды и гидроксиды металлов, соли) имеют каркасные и ионные структуры.

Из этого, однако, не следует делать вывод, что ионная структура вообще не характерна для органических соединений. Можно вспомнить много примеров твердых и не имеющих запаха органических веществ. К ним относится значительное число лекарственных препаратов в виде таблеток. Оказывается, у органических молекул, содержащих кислород, азот и некоторые другие элементы, проявляется способность к присоединению или отдаче протона, в результате чего молекула приобретает электрический заряд. В этом случае в состав вещества должен войти ион, компенсирующий заряд (металл, анион кислоты), и вещество приобретает ионную структуру. Этиламин (газ), присоединяет ион H^+ , а затем ион хлора и превращается в кристаллическое вещество с ионной структурой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$. В таком состоянии вещество более устойчиво, а хранят его уже не в стальном баллоне, а в стеклянной банке. Следует, конечно, учитывать, что ионы органических соединений имеют сложный состав и представляют собой особое состояние молекул.



Задание 14.1. Найдите в разделах 3.2.1 и 3.3.1 примеры органических кислот и оснований. Напишите их реакции с NaOH и HCl. Какую структуру имеют продукты реакций?

Плотность органических соединений в общем не сильно отличается от плотности воды. Только у некоторых соединений, содержащих бром и йод, а также несколько атомов кислорода (сахароза), плотность оказывается больше $1,5 \text{ г/см}^3$.



Задание 14.2. Приведите по своим наблюдениям примеры органических соединений, имеющих плотность больше и меньше, чем 1 г/см^3 .

Свойства органических соединений зависят от величины молекул, т.е. от числа составляющих их атомов. Для характеристики размера молекулы достаточно указывать число атомов углерода (C_n). Известно, что есть газообразные углеводороды (метан, пропан), жидкие (бензин и керосин являются смесями углеводородов C_5-C_{16}) и твердые (парафин, полиэтилен с молекулами C_{17} и более). На примере углеводородов очевидно, что увеличение числа атомов углерода ведет к повышению температур кипения и плавления. С увеличением молекул возрастает и вязкость органических жидкостей. Например, вязкость масел связана с тем, что они имеют разветвленные молекулы с M_r до 900. В некоторых классах органических соединений вещества с небольшими молекулами хорошо растворимы в воде (спирты, кислоты, амины и др.), но при удлинении цепочек углеродных атомов растворимость их уменьшается и падает практически до нуля.



Задание 14.3. Найдите в изученном ранее материале сведения о растворимости органических веществ.

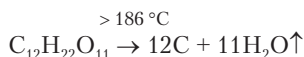
Увеличение размеров органических молекул практически не имеет предела. В связи с этим в органической химии особое значение приобретает классификация веществ на *низкомолекулярные* и *высокомолекулярные*.



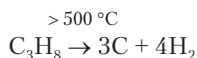
Соединения, состоящие из больших молекул, называют высокомолекулярными. К ним относят вещества, имеющие молекулярные массы $M_z > 10\,000$. Эти вещества называют также полимерами.

Хорошо известные полимеры — каучук, крахмал, целлюлоза, природные и синтетические волокна. Смесями, содержащими полимеры, являются разнообразные пластмассы. К наиболее замечательным высокомолекулярным веществам относятся белки. Именно у белков могут быть огромные молекулы с идеально воспроизводимыми структурами. Тысячи атомов в таких молекулах (например, гемоглобин) занимают строго определенное положение, что редко бывает даже в кристаллах из-за неизбежных дефектов в кристаллической структуре.

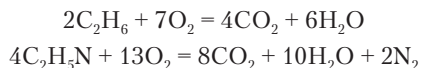
Органические вещества характеризуются сравнительно невысокой термической устойчивостью, отличаясь этим от многих неорганических веществ. Поваренную соль NaCl можно подвергать сильному нагреванию, переводя в жидкое ($t_{\text{пл}}$ 801 °C) и газообразное ($t_{\text{кип}}$ 1465 °C) состояние без разложения. В противоположность этому, сахар, внешне похожий на соль, плавится при довольно низкой температуре и одновременно начинает разлагаться:



Для разложения углеводов требуется более сильное нагревание:



Большинство органических соединений при нагревании на воздухе или в чистом кислороде сгорают с образованием углекислого газа, воды и других продуктов в зависимости от состава:



Сжигание органических соединений и смесей служит одним из важнейших источников энергии, потребляемой для транспорта, освещения, отопления, производства разнообразных промышленных продуктов. Сжигание применяется также для анализа с целью установления состава соединений.



Пример 14.1. При сжигании 0,0671 г вещества образовалось 0,0968 г оксида углерода(IV); 0,0693 г воды и 12,32 мл (нормальные условия) азота. Определите простейшую формулу вещества.

Решение. Результаты анализа показывают, что в составе вещества были углерод, водород и азот, и мог также содержаться кислород. Рассчитаем количество вещества каждого элемента и соотношение между ними (следует представить себе, что последняя колонка таблицы сначала не заполнена):

Величина	CO ₂	C	H ₂ O	H	N ₂	N	O
<i>M</i> , г/моль	44	12	18	1		14	16
<i>V</i> , мл					12,32		
<i>m</i> , г	0,0968 ↓	0,0264 ↑	0,0693 ↓	0,0077 ↑	↓	0,0154 ↑	0,0176 ↓
<i>n</i> , моль	0,0022 →	0,0022	0,00385 →	0,0077	0,00055 →	0,0011	0,0011
		↓		↓		↓	↓
<i>n/n_{min}</i>		2		7		1	1

Найдем массу первых трех элементов в данной пробе вещества:

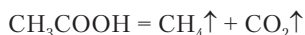
$$\sum_3 m = 0,0264 + 0,0077 + 0,0154 = 0,0495 \text{ г.}$$

Недостающая масса приходится на кислород:

$$m(\text{O}) = 0,0671 - 0,0495 = 0,0176 \text{ г.}$$

Согласно последней строчке в таблице, вещество имеет формулу C₂H₇NO.

Для органических соединений характерна небольшая (но, конечно, различная для соединений разных классов) скорость химических реакций при обычных условиях. С проявлениями этого мы постоянно сталкиваемся в жизни. Сахар может окисляться кислородом, но при его хранении не требуется никакой защиты, так как реакция имеет практически нулевую скорость. Бумага и древесина горят, но без поджигания реакция возникнуть не может. Стерилизованные пищевые продукты могут долго сохраняться в герметичной упаковке. Благодаря относительной инертности органических соединений существуют такие вещества, которые без участия других реагентов могли бы перейти в более устойчивые (с точки зрения запаса энергии) продукты. Например, уксусная кислота менее устойчива, чем смесь метана и углекислого газа. Поэтому могла бы идти реакция



Тем не менее реакция отсутствует по той же причине нулевой скорости. Поведение уксусной кислоты можно противо-

поставить поведению озона. Он непрерывно и довольно быстро превращается в обычный кислород O_2 , молекулы которого устойчивее. Так выясняется, что будь органические вещества столь же активны в химических превращениях, как и неорганические, то число веществ, способных длительно существовать, сильно уменьшилось бы. Благодаря замедленности химических реакций возможна жизнь — замечательное и неопенимое для нас явление, базирующееся на органических соединениях. При более высокой химической активности вещества живых организмов были бы превращены окружающим кислородом в воду, водяной пар, углекислый газ и другие продукты сгорания. Очень важно, что в процессах жизнедеятельности, связанных с превращениями сотен и тысяч органических соединений, участвуют биологические катализаторы — ферменты, обеспечивающие протекание биохимических реакций с необходимой скоростью. В промышленности органических соединений также применяется очень много разнообразных катализаторов, и это является одной из важнейших особенностей органической химии.

14.3. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Необычайная многочисленность соединений углерода и их характерные отличия от соединений других элементов уже в середине XIX в. вызвали необходимость создания теории, которая объяснила бы сущность органических соединений. Важнейший вклад в ее создание внес российский химик А.М. Бутлеров. Работа по теории строения была опубликована им в 1869 г. Ее положения ускорили развитие органической химии и получили полное подтверждение.

Природа и существование органических соединений определяются в первую очередь свойствами атома углерода.

Во всех достаточно устойчивых органических соединениях атом углерода четырехвалентен. Двухвалентный углерод с двумя неспаренными электронами (бирадикал) или со свободной электронной парой возникает только в некоторых химических реакциях в составе молекул *карбенов* — очень активных веществ, существующих короткое время.

Постоянство валентности сочетается у углерода с наличием трех состояний гибридизации, характеризующихся разной направленностью и кратностью связей (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Состояния гибридизации углерода

sp^3 -гибридизация (углерод sp^3)	sp^2 -гибридизация (углерод sp^2)	sp -гибридизация (углерод sp)
4 σ -связи	3 σ -связи + π -связь	2 σ -связи + 2 π -связи
Направленность σ -связей тетраэдрическая	Направленность σ -связей в плоскости под углами 120°	Направленность σ -связей линейная
		$-C\equiv$ $=C=$
Примеры		
CH_4 , C_3H_8	COH_2 , C_2H_4	C_2H_2 , C_3H_4 , CO_2

Из таблицы следует, что в зависимости от типа гибридизации углерод образует одинарные, двойные и тройные связи. Есть также сопряженные двойные связи. Они будут рассмотрены ниже. Соединения, в которых имеются sp^2 - и sp -атомы углерода и, соответственно, кратные связи, называются *ненасыщенными*. Эти соединения проявляют повышенную реакционную способность, так как электронная пара π -связи не зажата между ядрами атомов, поэтому довольно легко смещается от одного из связанных атомов углерода к другому под влиянием окружающих атомов.

В классах органических соединений, которые рассматриваются далее, кроме углерода и водорода встречаются неметаллы кислород, азот, галогены, сера. Из этих элементов водород имеет меньшую электроотрицательность, чем углерод, а остальные — большую. Ковалентные связи углерода с ними в той или иной мере полярны, а на атомах имеются небольшие электрические заряды. Они влияют на реакционную способность соединений.



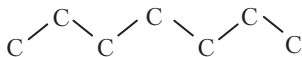
Задание 14.4. Расставьте электрические заряды (+ δ , - δ) на связанных между собой атомах C—C, C—H, C—O, C—N, C—Cl, C—Br.

Атом углерода в органических молекулах часто образует связи сразу с несколькими разными атомами. Это приводит к множеству комбинаций, редко встречающихся в неорганической химии. Сравним углерод и алюминий. Последний образует четыре галогенида (AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3) и гидрид AlH_3 . Углерод же может дать много молекул с одновременным присутствием разных галогенов, а также водорода и других атомов углерода: CHBrClF , $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClFI}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$ и др. В этом также одна из причин разнообразия органических соединений.

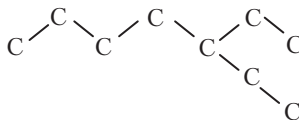
Для органической химии особо важное значение имеет способность атомов углерода соединяться между собой. При этом связи $\text{C}-\text{C}$ значительно превосходят по прочности другие связи между одинаковыми атомами:

Связи	$\text{C}-\text{C}$	$\text{N}-\text{N}$	$\text{O}-\text{O}$	$\text{Si}-\text{Si}$	$\text{P}-\text{P}$	$\text{S}-\text{S}$
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	347	163	146	176	213	226

Прочные связи $\text{C}-\text{C}$ обеспечивают устойчивость разнообразных структур с любым числом атомов углерода. Вот некоторые примеры.



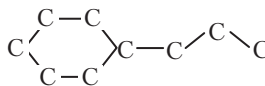
I. Неразветвленная цепь



II. Разветвленная цепь



III. Четырехчленный цикл



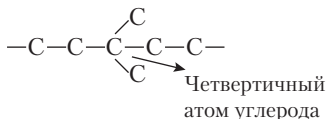
IV. Шестичленный цикл с ответвлением



Связанные между собой атомы углерода называют углеродным скелетом молекулы.

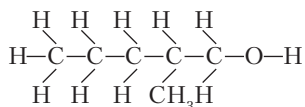
Геометрические характеристики цепей и циклов определяются гибридизацией атомов углерода. Зигзагообразные цепочки на приведенных схемах состоят из sp^3 -атомов углерода. Углерод,

находящийся на конце цепочки, называют *первичным*. Он связан лишь с одним атомом углерода. За ним следуют *вторичные* атомы, связанные с двумя другими атомами углерода. При разветвлении цепи появляется *третичный* атом, связанный с тремя атомами углерода. Наконец, на атоме могут как бы пересекаться две цепи. Тогда он связан с четырьмя другими атомами углерода и называется *четвертичным*:



Пример 14.2. Напишите структурную формулу молекулы, взяв разветвленную цепь типа II и присоединив к углероду один атом кислорода одинарной связью и необходимое число атомов водорода. Возможны ли разновидности получившейся структурной формулы, соответствующие разным молекулам?

Решение. Все атомы углерода четырехвалентны и соединены не только между собой, но и с другими атомами. В данном случае это водород и один атом кислорода. Напишем, например, такую формулу:

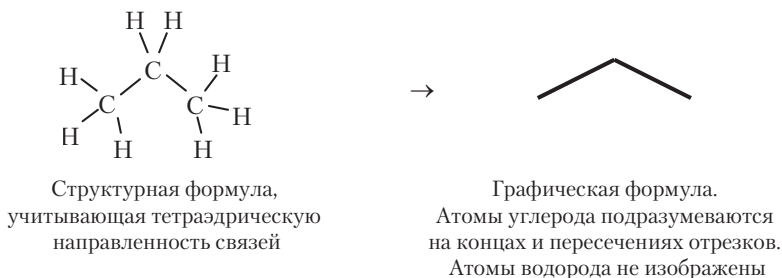


Перемещая кислород к любому из расположенных левее атомов углерода, мы получали бы формулы других молекул с тем же составом. Перемещение кислорода к атому углерода, расположенному в структурной формуле ниже, дало бы ту же молекулу, изображенную в другой проекции.

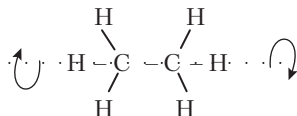


Задание 14.5. Нарисуйте формулы двух молекул с шестичленным циклом IV, содержащих один атом азота и водород. Укажите тип (первичные, вторичные и т.д.) атомов углерода в этой молекуле.

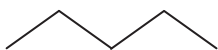
Структурные формулы органических соединений можно изображать с разной степенью конкретизации и приближения к реальной структуре. Рассмотрим несколько разновидностей формул, изображающих молекулу пропана:

Брутто-
формулаПолуструктурная формула.
Показаны только связи
между атомами углеродаСтруктурная формула без
учета пространственного
расположения атомов

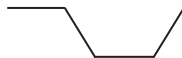
В многоатомных молекулах органических соединений происходит непрерывное вращение атомных групп вокруг осей, совпадающих с направлением одинарных связей С–С (для краткости говорят: вращение вокруг связи С–С). В самом простом случае этана C_2H_6 две группы CH_3 почти беспрепятственно вращаются одна относительно другой, как два колеса, свободно надетые на ось:



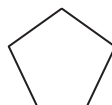
Молекулы с углеродными цепочками из четырех и более атомов в процессе внутреннего вращения изгибаются наподобие гусеницы, создавая всевозможные *конформации* (взаимные положения) атомов как в объеме, так и в плоскости. Цепочка из пяти атомов углерода имеет три плоские конформации и разнообразные объемные переходы между ними:



Ломаная линия



Ковш



Подкова



Задание 14.6. Какая из приведенных трех конформаций структуры C_5 наиболее благоприятна для перехода в циклический углеродный скелет?

В органических молекулах различают отдельные части (фрагменты), отличающиеся по составу. К основной углеродной цепи или циклу могут быть присоединены ответвления, состоящие из углерода и водорода, называемые *радикалами* (углеводородными радикалами). Простейшие радикалы, уже известные нам, — это метил $-CH_3$ и этил $-C_2H_5$. Остальные элементы, кроме углерода и водорода, в молекулах органических соединений образуют *функциональные группы*. Название связано с тем, что химические реакции идут преимущественно на этих дополнительных атомах или на атомах углерода, к которым они присоединены. В уже известных нам органических соединениях CH_3COOH и $C_2H_5NH_2$ имеются функциональные группы $-COOH$ (карбоксил) с кислотными свойствами и $-NH_2$ (аминогруппа) с основными свойствами. Нам также известна еще одна функциональная группа: гидроксил (гидроксогруппа) $-OH$, — присутствующая в *спиртах*. В примере 14.2 структурная формула изображает один из спиртов.



Задание 14.7. С какими радикалами связаны функциональные группы в уксусной кислоте и аминокетане?

14.4. ГОМОЛОГИ И ИЗОМЕРЫ

В молекулах органических соединений часто присутствуют цепочки из атомов углерода, связанных, кроме того, с атомами водорода. Водород является самым обычным партнером углерода при образовании органических соединений. Во всякую углеродную цепь можно «вставить» дополнительное звено CH_2 (метилен), так как в этой группе атомов две свободные валентности. Например, вставляя в простейшую углеводородную цепочку CH_3-CH_3 метиленовую группу, получим молекулу $CH_3-CH_2-CH_3$. Повторяя эту мысленную операцию n раз, получим углеводородную цепь $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$. Получается ряд реально существующих молекул, который называется гомологическим рядом предельных неразветвленных углеводородов.

Аналогично, можно произвести гомологический ряд от уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{--COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--COOH}$ и т.д. Получается гомологический ряд предельных одноосновных органических кислот.



Гомологический ряд — это совокупность соединений с одними и теми же структурными признаками, отличающихся между собой только числом групп CH_2 в углеродной цепи.

Гомологические ряды характеризуются формулой первого члена ряда и общей формулой. В рассмотренном выше ряду углеводов общая формула — $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Первым членом ряда считается метан CH_4 , в котором нет углеродной цепи. В ряду кислот общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, а первый член ряда — муравьиная кислота HCOOH , в которой, как и в метане, только один атом углерода.

Можно задавать разнообразные условия для построения гомологических рядов.



Пример 14.3. Напишите общую формулу и формулу первого члена гомологического ряда предельных углеводов, содержащих один четвертичный атом углерода.

Решение. В молекуле с четвертичным атомом углерода должно быть минимум 5 атомов углерода, что соответствует формуле первого члена ряда $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. Общая формула ряда совпадает с формулой гомологического ряда метана $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, но n имеет минимальное значение 5.

Вещества в гомологических рядах близки по химическим свойствам, а наблюдаемые изменения происходят постепенно по мере увеличения числа метиленовых групп. Об изменении растворимости и других свойств уже было коротко упомянуто выше.

В органической химии почти каждому конкретному составу молекулы соответствует несколько, а при большом числе атомов — много различных структур, отличающихся друг от друга последовательностью соединения атомов и расположением их в пространстве молекулы. Такие разновидности молекул и состоящих из них веществ называются *изомерами*.



Изомеры — это вещества, молекулы которых имеют одинаковый состав, но разное строение.

Распространенность явления изомерии характеризуют следующие примеры. Среди соединений, состоящих из углерода, водорода и кислорода, не имеют изомеров только одноуглеродные соединения CH_3OH (метанол), CH_2O (формальдегид) и HCOOH . Среди углеводородов нет изомеров только у пяти простейших веществ этого класса — метана, этана, пропана, этилена и ацетилена. При изучении неорганической химии мы не затрагивали явление изомерии, так как среди неорганических веществ оно не столь распространено и встречается главным образом у комплексных соединений.

Известно несколько разновидностей изомерии.

Изомерия углеродного скелета. Вещества с простейшими углеродными структурами C_2 и C_3 не имеют скелетных изомеров, но при наличии четырех атомов углерода возможны два варианта (не считая циклических структур) их соединения между собой:



С усложнением углеродной структуры число изомеров возрастает лавинообразно. Структуры C_5 и C_6 имеют соответственно 3 и 5 изомеров, а структура C_{13} — уже более 1000 изомеров.



Задание 14.8. Напишите две структурные формулы изомеров C_4H_{10} .

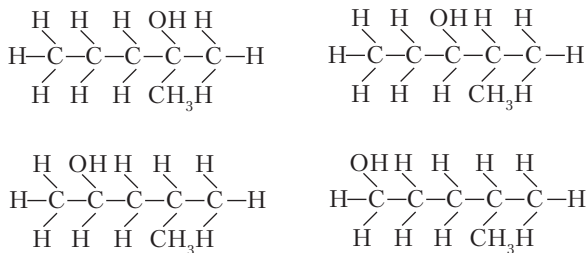
Задание 14.9. Напишите формулы изомерных углеродных структур C_6 (не циклических).

Быстрое возрастание числа изомеров в гомологических рядах наглядно демонстрируется в следующей занимательной задаче: какой предельный углеводород (алкан) будет иметь больше изомеров, чем число нуклонов — $N(p^+) + N(n^0)$ — во вселенной? Последнее число оценивается в $\sim 10^{80}$. Расчет по специальной программе дал следующий результат: $\text{C}_{167}\text{H}_{336}$. Это сравнительно «дальний» гомолог метана, но все же относящийся к низкомолекулярным соединениям ($M_r = 2344$ при вычислении с точными A_r углерода и водорода). Итак, оказалось, что у этого алкана столько изомеров, что всего вещества вселенной не хватило бы на образование по одной молекуле каждого из них.

Изомерия положения. Функциональные группы и кратные связи между атомами углерода могут находиться в разном положении на углеродном скелете молекулы. В простейшей структуре C_3 какая-либо группа X может занимать крайнее или среднее положение. Получаются два изомера:



В примере 14.2 изображена структурная формула молекулы с 6 атомами углерода и гидроксигруппой. При перемещении этой группы к другим атомам углерода получаются еще четыре изомерные молекулы:



Таким образом, с усложнением состава молекулы растет и число изомеров, различающихся положением функциональных групп.

Положение кратной связи может изменяться только начиная со структуры C_4 :



Оба рассмотренные вида изомерии приводят к существованию изомерных веществ, относящихся к одному и тому же классу органических соединений. Такие изомеры, как правило, не очень сильно отличаются по свойствам.

Изомерия функциональных групп. Различие в свойствах изомеров оказывается особенно сильным, когда они содержат разные функциональные группы. В молекуле уксусной кислоты оба атома кислорода связаны с одним атомом углерода. Если атомы кислорода находятся у разных атомов углерода, то получаются две разные функциональные группы:



У этих двух изомеров разные химические свойства. Другие виды изомерии будут рассмотрены вместе с веществами тех классов, где они проявляются.

Явление изомерии сыграло важную роль в развитии органической химии на том этапе, когда не было прямых методов установления строения молекул. На основе числа известных изомеров можно было делать выводы о структуре веществ. Это было использовано А.М. Бутлеровым при разработке теории строения органических соединений.

14.5. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

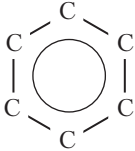
Главный признак, по которому классифицируют органические соединения, — это наличие и природа функциональных групп. Кроме того, в каждом классе различают нециклические (алифатические) и циклические соединения, а также низкомолекулярные и высокомолекулярные. В особые классы выделяют гетероциклические соединения, в которых функциональная группа непосредственно включена в цикл вместе с атомами углерода. Некоторые классы органических соединений показаны на схеме.



Это только те классы, которые предстоит изучать по этой книге. Кроме них известны обширные классы соединений, содержащие все прочие неметаллы (серу, фосфор, кремний, бор и другие), а также металлы. На схеме и в табл. 14.2 охарактеризованы функциональные группы и другие структурные признаки, по которым классифицируют органические соединения.

Таблица 14.2

Характеристика некоторых классов органических соединений

Класс соединений	Функциональная группа, кратная связь, цикл	Суффикс или префикс в названии
Алканы	Только связи C–C и C–H	-ан
Алкены	Связь C=C, а также C–C и C–H	-ен
Алкины	Связь C≡C, а также C–C и C–H	-ин
Диены	Две связи C=C	-диен
Арены (ароматические)		<i>Бензол</i> в качестве названия родоначальной структуры
Галогенпроизводные	–F, –Cl, –Br, –I	фтор-, хлор-, бром-, йод-
Спирты	Группа –OH, связанная с C(sp ³)	-ол, гидрокси-
Фенолы	Группа –OH, связанная с ареном	Фенол, гидрокси-
Альдегиды		-аль, окси-
Кетоны		-он, окси-
Простые эфиры	R–O–R	Метокси-, этокси- и т.д.

Класс соединений	Функциональная группа, кратная связь, цикл	Суффикс или префикс в названии
Кислоты	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	-овая кислота, карбокси-
Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	Как соли тех же кислот
Амины	$-\text{NH}_2 \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}- \\ \diagdown \end{array}$	-амин, amino-
Нитросоединения	$-\text{NO}_2$	нитро-

Названия (номенклатура) органических соединений. Дать названия нескольким миллионам органических соединений — это серьезная задача, без решения которой обойтись невозможно. Сначала, по мере открытия, органическим соединениям присваивали более или менее случайные названия, связанные со способом получения, внешним видом, вкусом, запахом и т.д. Такие названия в настоящее время считают *тривиальными* (традиционными). Их продолжают широко использовать. Но для удобства понимания и присвоения названий новым веществам разработаны *международные номенклатурные правила*. Они позволяют составить систематическое название любого вещества исходя из его структурной формулы. Ясно, что такое название позволяет решить и обратную задачу — написать химическую формулу вещества.

Составными частями названий органических соединений являются: корень — название *родона начального* соединения, суффикс — обозначение кратных связей и функциональных групп, префикс (приставка) — обозначение углеводородных радикалов и функциональных групп, числительные — обозначение числа функциональных групп и радикалов, цифры (локанты), указывающие положение функциональных групп, радикалов и кратных связей в молекуле.

Названия нециклических органических соединений производятся от неразветвленных алканов — предельных углеводов:

метан	CH_4	
этан	C_2H_6	CH_3CH_3
пропан	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
бутан	C_4H_{10}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
гексан	C_6H_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
гептан	C_7H_{16}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
октан	C_8H_{18}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
нонан	C_9H_{20}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$

и т.д.

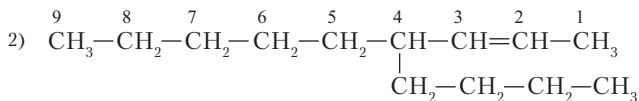
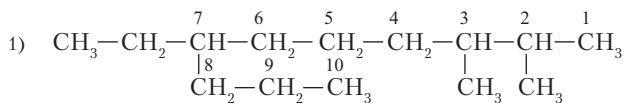
При составлении названия алкана выбирают самую длинную углеродную цепь. Ответвления цепи, называемые радикалами R, рассматриваются как заместители водорода. Вот некоторые часто встречающиеся радикалы:

$-\text{CH}_3$ — метил	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ — <i>втор</i> -бутил
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ — этил	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ — <i>изо</i> -бутил
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — пропил	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ — <i>трет</i> -бутил
CH_3CHCH_3 — <i>изо</i> -пропил 	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ — пентил
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — бутил	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ — винил

Атомы углерода в родоначальной цепи нумеруют от того конца цепи, к которому ближе расположены заместитель или кратная связь. Кратная связь должна войти в родоначальную цепь.



Пример 14.4. Составьте названия углеводородов

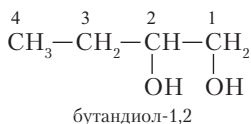




Решение. В задании углеродные цепи пронумерованы для экономии места. В условиях выполнения контрольного задания учащийся сам выбирает правильную нумерацию.

- 1) 2,3-диметил-7-пропилдекан;
- 2) 4-бутилнонен-2.

Функциональная группа также должна содержаться в родоначальной цепи. Тогда цепь может оказаться не самой длинной. Функциональная группа обозначается как суффиксом, так и префиксом (табл. 14.1). Число функциональных групп или радикалов одного вида обозначается числительным (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.):

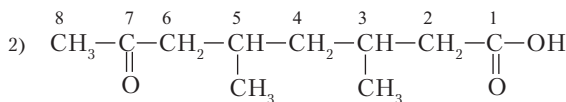
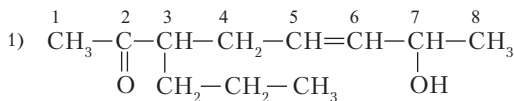


При наличии в соединении разных функциональных групп вступает в силу *условное старшинство* групп. Старшая группа обозначается суффиксом, а остальные — префиксами. В следующем ряду старшинство групп убывает слева направо:

Карбоксильная (–COOH) > альдегидная (–CHO) > кетонная (CO) > спиртовая (–OH) > амино (–NH₂) > нитро (–NO₂) > алкокси (–OR) > галоген (–F, –Cl, –Br, –I).



Пример 14.5. Назовите следующие соединения:



Решение

1. Вещество имеет двойную связь и кетонную группу, которые требуется обозначить суффиксами с локантами. Получается название 7-гидрокси-3-пропилоксен-5-он-2.

2. 7-окси-3,5-диметилоктановая кислота.



Задание 14.10. Напишите структурные формулы соединений:

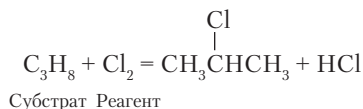
1) 5-окси-2-изопропилпентановая кислота; 2) 6-гидрокси-4,4-диэтилгексанон-2; 3) 2-метокси-3-амино-3-метилбутанол-1.

14.6. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения могут реагировать как между собой, так и с неорганическими веществами — неметаллами, металлами, кислотами, основаниями, солями, водой и др. Поэтому их реакции оказываются очень разнообразными и по природе реагирующих веществ, и по типу происходящих превращений. Есть много *именных* реакций, названных в честь открывших их ученых.



Молекулу органического соединения, участвующую в реакции, называют субстратом. Частицу неорганического вещества (молекулу, ион) в органической реакции называют реагентом.



Химическое превращение может охватить всю молекулу органического соединения. Из таких реакций наиболее широко известно горение, приводящее к превращению вещества в смесь оксидов. Горение имеет большое значение в энергетике, а также при уничтожении отходов и токсичных веществ. С точки зрения как химической науки, так и практики, особенно интересны реакции, ведущие к превращению одних органических веществ в другие. В молекуле всегда имеется один или несколько реакционноспособных участков, на которых идет разрыв и образование связей.



Атом или группа атомов в молекуле, где непосредственно происходит химическое превращение, называется реакционным центром.

В многоэлементных веществах реакционными центрами являются функциональные группы и атомы углерода, с которыми они связаны. В непредельных углеводородах реакционный центр — атомы углерода, связанные кратной связью. В предельных углеводородах реакционным центром служат преимущественно вторичные и третичные атомы углерода.

В молекулах органических соединений часто имеется несколько реакционных центров, проявляющих разную активность. Поэтому, как правило, идут несколько параллельных реакций, дающих разные продукты. Реакция, протекающая с наибольшей скоростью, называется *главной*. Остальные реакции — *побочные*. В получаемой смеси в наибольшем количестве содержится продукт главной реакции, а продукты побочных реакций — это примеси. После проведения реакции почти всегда требуется очистка главного продукта от примесей органических веществ. Отметим, что в неорганической химии вещества обычно приходится очищать от примесей соединений других химических элементов.

Как сказано выше, органические реакции характеризуются относительно небольшими скоростями. Поэтому приходится широко использовать различные средства ускорения реакций — нагревание, облучение, катализ. Катализаторы имеют в органической химии важнейшее значение. Их роль не ограничивается огромной экономией времени при проведении химических процессов. Выбирая подходящие катализаторы, можно целенаправленно ускорять те или иные из параллельно протекающих реакций и получать заданные продукты. За время существования промышленности органических соединений открытие новых катализаторов коренным образом изменяло технологию. Например, этанол долгое время получали только сбраживанием крахмала, а затем перешли на производство его присоединением воды к этилену. Для этого потребовалось найти хорошо действующий катализатор.

Реакции в органической химии классифицируют по характеру превращения субстрата:

- реакции присоединения (символ А) — к органической молекуле присоединяется небольшая молекула (вода, галоген и др.);
- реакции замещения (символ S) — в органической молекуле замещается атом (группа атомов) на другой атом или группу атомов;
- реакции отщепления или элиминирования (символ E) — органическая молекула теряет некоторые фрагменты, образующие, как правило, неорганические вещества;

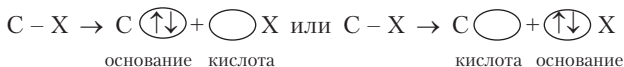
- крекинг — расщепление молекулы на две или несколько частей, также представляющих собой органические соединения;
- разложение — превращение органического соединения в простые вещества и неорганические соединения;
- изомеризация — превращение молекулы в другой изомер;
- полимеризация — образование высокомолекулярного соединения из одного или нескольких низкомолекулярных соединений;
- поликонденсация — образование высокомолекулярного соединения с одновременным выделением вещества, состоящего из небольших молекул (вода, спирт).

В процессах превращения органических соединений рассматривают два вида разрыва химических связей.

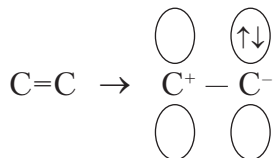
Гомолитический разрыв связи: от электронной пары химической связи у каждого атома остается по одному электрону; образующиеся частицы, имеющие неспаренные электроны, называются *свободными радикалами*. По составу такая частица может представлять собой молекулу или отдельный атом. Реакция называется радикальной (символ R):



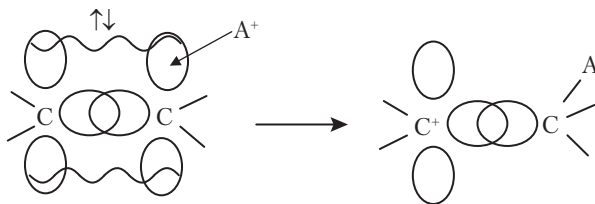
Гетеролитический разрыв связи: в этом случае один атом сохраняет электронную пару и становится основанием; частицу, содержащую этот атом, называют *нуклеофилом*. Другой атом, лишенный электронной пары, имеет свободную орбиталь и становится кислотой; частицу, содержащую этот атом, называют *электрофилом*.



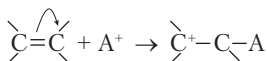
По такому типу особенно легко разрывается π -связь при сохранении σ -связи:



Например, некоторая частица A^+ , притягивая π -электронную пару, сама образует связь с атомом углерода:



Это же взаимодействие изображают следующей схемой:



Если атом углерода в молекуле органического соединения принимает электронную пару, которую затем передает реагенту, то реакция называется электрофильной, а реагент — электрофилом.

Разновидности электрофильных реакций — присоединение A_E и замещение S_E . Следующий этап реакции — образование связи атомом C^+ (у него свободная орбиталь) с другим атомом, имеющим электронную пару.



Если атом углерода в молекуле органического соединения теряет электронную пару, а потом принимает ее от реагента, то реакция называется нуклеофильной, а реагент — нуклеофилом.

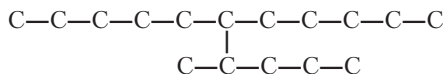
Разновидности нуклеофильных реакций — присоединение A_N и замещение S_N .

Гетеролитический разрыв и образование химических связей фактически представляют собой единый согласованный процесс: постепенный разрыв имевшейся связи сопровождается образованием новой связи. В согласованном процессе энергия активации оказывается меньше.

Вопросы и упражнения

1. При сжигании 0,105 г органического вещества образовалось 0,154 г углекислого газа, 0,126 г воды и 43,29 мл азота (21 °С, 742 мм рт. ст.). Предложите одну из возможных структурных формул вещества.
2. В молекуле C_3H_7X общее число электронов составляет 60. Определите элемент X и напишите формулы возможных изомеров.

12. Напишите структурную формулу соединения $C_2H_xF_xCl_x$ с разными заместителями у каждого из атомов углерода.



Глава 15

УГЛЕВОДОРОДЫ

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводороды относятся к числу важнейших веществ, определяющих уклад жизни современной цивилизации. Они служат источником энергии (энергоносителями) для наземного, воздушного и водного транспорта, для отопления жилищ. Это также сырье для производства сотен продуктов бытовой химии, упаковочных материалов и т.д. Начальным источником всего перечисленного является нефть и природный газ. От наличия их запасов зависит благосостояние государств. Из-за нефти возникали международные кризисы.

В числе наиболее известных углеводородов — метан и пропан, использующиеся в бытовых плитах. Метан транспортируют по трубам, а пропан перевозят и хранят в баллонах красного цвета. Еще один углеводород — *изо*-бутан, газообразный при нормальных условиях, — можно видеть в жидком состоянии в прозрачных зажигалках. Продукты переработки нефти (бензин, керосин, дизельное топливо) представляют собой смеси углеводородов разного состава. Смеси более тяжелых углеводородов — полужидкий вазелин и твердый парафин. К углеводородам относится и хорошо известное вещество, применяемое для защиты шерсти и меха от моли, — нафталин. Главными разновидностями углеводородов с точки зрения состава и строения молекул являются предельные углеводороды — *алканы*, циклические предельные

углеводороды — *циклоалканы*, непредельные углеводороды, т.е. те, которые содержат кратные связи, — *алкены* и *алкины*, циклические *сопряженные* ароматические углеводороды — *арены*. Некоторые гомологические ряды углеводородов охарактеризованы в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Гомологические ряды углеводородов

Название ряда	Общая формула	Первый член ряда	Особенности структуры
Алканы	C_nH_{2n+2}	CH_4	Зигзагообразные цепи. Возможны разветвления цепей
Циклоалканы	C_nH_{2n}	C_3H_6	Наличие циклов из углеродных атомов
Алкены	C_nH_{2n}	C_2H_4	Наличие двойной связи $C=C$
Алкины	C_nH_{2n-2}	C_2H_2	Наличие тройной связи $C\equiv C$
Сопряженные алкадиены	C_nH_{2n-2}	C_4H_6	Наличие двух двойных связей $C=C-C=C$
Арены	C_nH_{2n-6}	C_6H_6	Наличие шестичленных циклов с тремя (формально) двойными связями

15.2. АЛКАНЫ

В главе 14 уже приведены данные о строении, составе, изомерии, названиях и некоторых свойствах алканов. Напомним, что в молекулах алканов атомы углерода образуют тетраэдрически направленные связи с атомами водорода и соседними атомами углерода. В первом соединении этого ряда, метане, углерод связан только с водородом. В молекулах предельных углеводородов идет непрерывное внутреннее вращение концевых групп CH_3 и отдельных участков цепи, в результате чего возникают разные конформации. Для алканов характерна изомерия углеродного скелета. Соединения с неразветвленными молекулами называют *нормальными* или *н-алканами*, а с разветвленными — *изо-алканами*. Данные о названиях и некоторых физических свойствах алканов приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Названия и температуры кипения и плавления нормальных алканов

Алкан	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
Метан	CH_4	-182,47	-161,48
Этан	C_2H_6	-182,79	-88,6
Пропан	C_3H_8	-187,63	-42,1
Бутан	C_4H_{10}	-138,3	-0,5
Пентан	C_5H_{12}	-129,67	36,06
Гексан	C_6H_{14}	-95,35	68,73
Гептан	C_7H_{16}	-90,55	98,4
Октан	C_8H_{18}	-56,82	125,67
Нонан	C_9H_{20}	-53,46	150,82
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,6	174,15
Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	-25,5	195,9
Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	-9,57	216,32
Тридекан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	-5,4	235,47
Тетрадекан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	5,82	253,58
Пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	9,95	270,6
Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	18,12	286,86
Гептадекан	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	22,0	302,0
Октадекан	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28,2	316,3
Нонадекан	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	32,0	329,9
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	36,6	343

В виде индивидуальных веществ в большом количестве используются первые четыре члена ряда алканов — метан, этан, пропан и бутан. Другие индивидуальные алканы применяют в научных исследованиях. Огромное практическое значение имеют смеси алканов, содержащие обычно углеводороды и других гомологических рядов. К числу таких смесей относится бензин. Он характеризуется *температурным интервалом выкипания* 30–205 °С. Другие виды углеводородного топлива также характеризуются интервалами выкипания, так как по мере улетучивания из них легких углеводородов температура кипения повышается. Все алканы практически нерастворимы в воде.



Задание 15.1. Сгруппируйте алканы по признаку агрегатного состояния при 20 °С и нормальном атмосферном давлении (по данным табл. 15.2).

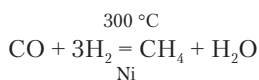
Задание 15.2. Пентан имеет три изомера со следующими температурами кипения (°С):

Название	<i>n</i> -пентан	<i>изо</i> -пентан	<i>нео</i> -пентан
Формула			
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	36	28	9,5

Объясните понижение температур кипения в ряду этих изомеров.

Получение алканов. Практически неограниченным источником любых алканов служит нефть, однако выделение из нее индивидуальных веществ представляет собой довольно сложную задачу. Обычные нефтепродукты — это фракции, полученные при ректификации (дробной перегонке) нефти и состоящие из большого числа углеводородов.

Смесь алканов получается гидрированием угля при температуре ~450 °С и давлении 300 *атм*. Этим способом можно производить бензин, но он пока оказывается дороже, чем бензин из нефти. Метан образуется в смеси оксида углерода(II) и водорода на никелевом катализаторе:

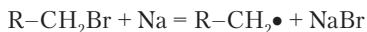


В такой же смеси на катализаторах, содержащих кобальт, получается как смесь углеводородов, так и отдельные углеводороды. Это могут быть не только алканы, но и циклоалканы.

Есть лабораторные методы получения индивидуальных алканов. Карбиды некоторых металлов при гидролизе дают метан:



Галогеналканы реагируют со щелочным металлом, образуя углеводороды с удвоенным числом атомов углерода. Это реакция Вюрца. Она идет через гомолитический разрыв связи между углеродом и галогеном с образованием свободных радикалов:

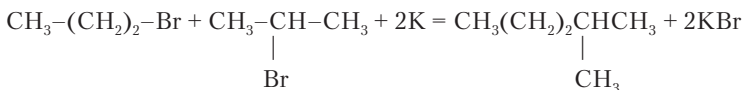
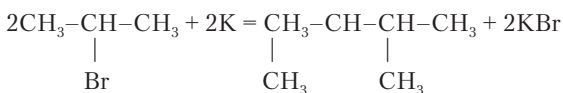
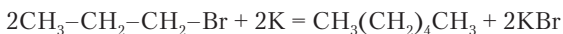


Задание 15.3. Напишите суммарное уравнение данной реакции.

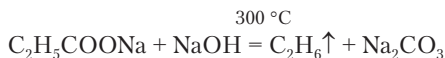


Пример 15.1. В смесь 2-бромпропана и 1-бромпропана внесли калий. Напишите уравнения возможных реакций.

Решение. Радикалы, образующиеся при реакциях бромалканов с калием, могут соединяться между собой в разных комбинациях, в результате чего в смеси получаются три углеводорода. Суммарные уравнения реакций:



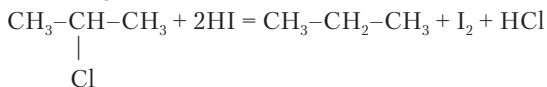
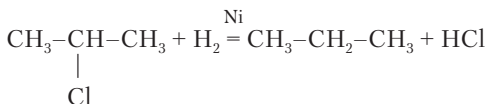
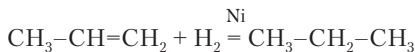
Натриевые соли органических кислот при нагревании со щелочью теряют карбоксильную группу (декарбоксилируются) с образованием алкана:



При электролизе этих же солей происходит декарбоксилирование и соединение остающихся радикалов в одну молекулу:



Алканы образуются при гидрировании непредельных углеводородов и восстановлении соединений, содержащих функциональные группы:

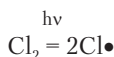


Химические свойства алканов. Предельные углеводороды представляют собой наименее активные органические вещества. Их первоначальное название *парафины* отражает слабое сродство (реакционную способность) по отношению к другим веществам. Они реагируют, как правило, не с обычными молекулами, а лишь со свободными радикалами. Поэтому и реакции алканов идут в условиях образования свободных радикалов — при высокой температуре или облучении. Алканы горят при смешивании с кислородом или воздухом и играют важнейшую роль в качестве топлива.

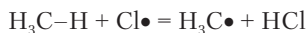


Задание 15.4. Известны значения $\Delta_c H^\circ$ октана и *изо*-октана: $\Delta_c H^\circ(n\text{-октан}) = -5470,1 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_c H^\circ(\text{изо-октан}) = -5465,2 \text{ кДж/моль}$. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 л смеси, состоящей поровну из *n*-октана и *изо*-октана ($\rho = 0,6972 \text{ г/см}^3$)?

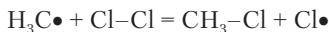
Алканы реагируют с галогенами по радикальному механизму (S_R). Реакция начинается с распада молекулы галогена на два атома или, как часто говорят, на два свободных радикала:



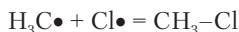
Радикал отнимает атом водорода от алкана (например, от метана):



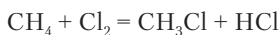
Новый молекулярный радикал метил $\text{H}_3\text{C}\bullet$ реагирует с молекулой хлора, образуя продукт замещения и одновременно новый радикал хлора:



Далее повторяются те же самые стадии этой цепной реакции. Каждый радикал может породить цепь превращений из сотен тысяч звеньев. Возможны и столкновения радикалов между собой, приводящие к обрыву цепей:



Суммарное уравнение цепной реакции:

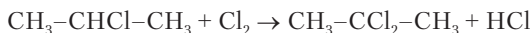




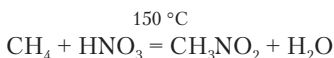
Задание 15.5. При уменьшении объема сосуда, в котором идет цепная реакция, число превращений на 1 радикал (длина цепей) уменьшается. Дайте этому объяснение.

Образующийся хлорметан относится к классу галогензамещенных углеводородов. Как только в газовой смеси появился хлорметан, начинается реакция замещения 2-го атома водорода на хлор, потом третьего и т.д. На третьей стадии образуется хорошо известное вещество хлороформ CHCl_3 , применяемое в медицине для наркоза. Продукт полного замещения водорода на хлор в метане — тетрахлорид углерода CCl_4 — относят и к органическим, и к неорганическим веществам. Практически тетрахлорид углерода получают не из метана, а из сероуглерода.

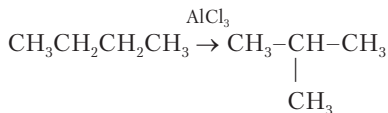
При хлорировании гомологов метана более реакционноспособными оказываются вторичные и третичные атомы углерода. Из пропана получается смесь 1-хлорпропана и 2-хлорпропана с большей долей последнего. Замещение второго атома водорода на галоген идет преимущественно на том же атоме углерода:



Алканы реагируют при нагревании с разбавленной азотной кислотой и оксидом азота(IV), образуя нитроалканы. *Нитрование* также идет по радикальному механизму, и поэтому для его проведения не требуется концентрированная азотная кислота.



Алканы подвергаются различным превращениям при нагревании со специальными катализаторами. Нормальные алканы изомеризуются в *изо*-алканы:



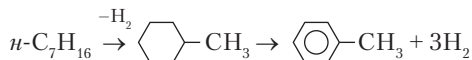
Промышленная изомеризация алканов для улучшения качества моторного топлива называется *риформинг*. Катализатором служит металлическая платина, нанесенная на оксид алюминия. Важное значение для переработки нефти имеет также крекинг,

т.е. расщепление молекулы алкана на две части — алкан и алкен. Расщепление идет преимущественно посередине молекулы:



Катализаторами крекинга служат алюмосиликаты.

Алканы с шестью и более атомами углерода в цепи *циклизуются* на оксидных катализаторах ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), образуя циклоалканы с шестичленным кольцом и арены. Приведем схему циклизации и дегидрогенизации гептана:



Эту реакцию называют *дегидроциклизацией*.

Все большее практическое значение приобретает *функционализация* алканов, т.е. превращение их в соединения, содержащие функциональные группы (как правило, кислородные). Например, бутан окисляется кислородом при участии специального катализатора, образуя уксусную кислоту:



Циклоалканы C_nH_{2n} с пятью и более углеродными атомами в кольце по химическим свойствам очень близки к нециклическим алканам. Для них характерны реакции замещения S_R . Циклопропан C_3H_6 и циклобутан C_4H_8 имеют менее устойчивые молекулы, так как в них углы между связями C—C—C значительно отличаются от нормального тетраэдрического угла $109,5^\circ$, характерного для sp^3 -углерода. Это приводит к уменьшению энергии связи. При действии галогенов происходит разрыв циклов и присоединение на концах цепочки:



При действии водорода на циклобутан образуется нормальный бутан:



Задание 15.6. Можно ли из 1,5-дибромпентана получить циклопентан? Если вы считаете, что можно, то выберите подходящий реагент и напишите уравнение реакции.

15.3. АЛКЕНЫ

Углеводороды, содержащие при одинаковом числе атомов углерода меньше водорода, чем алканы, называют *непредельными*, а также *ненасыщенными*. Уменьшение числа атомов водорода объясняется наличием кратных связей в молекулах. Простейший гомологический ряд непредельных углеводородов — алкены C_nH_{2n} , имеющие одну двойную связь:



Она состоит из σ -связи, образованной парой гибридных sp^2 -орбиталей, и π -связи, образованной парой негибридных p -орбиталей (рис. 15.1). Остаточные валентности атомов углерода насыщены водородом и углеводородными радикалами. Общая энергия двойной связи составляет 606 кДж/моль, причем на σ -связь приходится около 347 кДж/моль, а на π -связь — 259 кДж/моль. Повышенная прочность двойной связи проявляется в уменьшении расстояния между атомами углерода до 133 нм по сравнению с 154 нм для одинарной связи C—C.

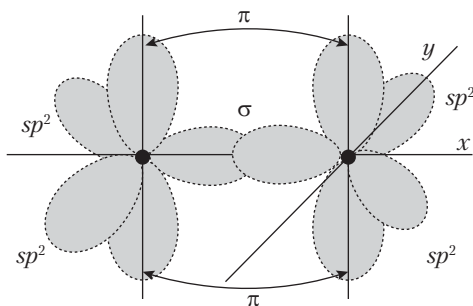


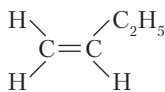
Рис. 15.1. Образование кратной связи между атомами углерода

Первый член ряда алкенов — этен (этилен) C_2H_4 . За ним идут пропен (пропилен) C_3H_6 , бутен (бутилен) C_4H_8 , пентен C_5H_{10} и т.д. Особые названия имеют некоторые радикалы с двойной связью: винил $CH_2=CH-$, аллил $CH_2=CH-CH_2-$.

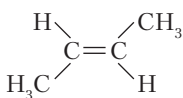
Несмотря на формальную прочность, именно двойная связь в алкенах оказывается главным реакционным центром. Элек-

тронная пара π -связи образует достаточно рассеянное облако, относительно удаленное от атомных ядер, вследствие чего оно подвижно и чувствительно к влиянию других атомов. π -Облако смещается к одному из двух атомов углерода, которым оно принадлежит, под влиянием заместителей в молекуле алкена или под действием атакующей молекулы. Это приводит к высокой химической активности алкенов по сравнению с алканами. Смесь газообразных алканов не реагирует с бромной водой (желтая окраска), но при наличии примеси алкенов происходит ее обесцвечивание. Эта проба используется для обнаружения алкенов.

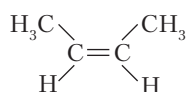
У алкенов появляются дополнительные виды изомерии, отсутствующие у алканов: изомерия положения двойной связи и пространственная *цис-транс*-изомерия. Последний вид изомерии обусловлен особой симметрией π -связи. Она препятствует внутреннему вращению в молекуле и стабилизирует расположение 4 заместителей у атомов $C=C$ в одной плоскости. Если имеются две пары разных заместителей, то при диагональном расположении заместителей каждой пары получается *транс*-изомер, а при смежном расположении — *цис*-изомер. У этена и пропена изомеров нет, а у бутена имеются оба вида изомеров:



бутен-1
 $t_{\text{кип}} = -6,26^\circ\text{C}$



транс-бутен-2
 $3,71^\circ\text{C}$



цис-бутен-2
 $0,88^\circ\text{C}$



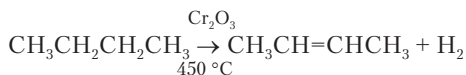
Задание 15.7. Все алкены имеют одинаковый элементный состав как по массе (85,63% углерода и 14,37% водорода), так и по отношению числа атомов $N(\text{C}) : N(\text{H}) = 1:2$. Можно ли считать, что каждый алкен является изомером по отношению к другим алкенам?

Задание 15.8. Возможны ли пространственные изомеры при наличии трех и четырех разных заместителей у sp^2 -атомов углерода?

Задание 15.9. Напишите структурные формулы изомеров пентена.

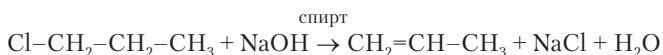
Получение алкенов. Выше уже сказано, что алканы могут превращаться в непредельные соединения. Это происходит в ре-

зультате отнятия водорода (дегидрирования) и крекинга. Дегидрирование бутана дает преимущественно бутен-2:



Задание 15.10. Напишите реакцию крекинга *n*-алкана $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$.

Для проведения дегидрирования и крекинга требуется довольно высокая температура. При обычных условиях или не сильном нагревании алкены образуются из галогенпроизводных. Хлор- и бромалканы реагируют со щелочью в спиртовом растворе, отщепляя галоген и водород от двух соседних атомов углерода:



Это реакция элиминирования. Если к двум соседним атомам углерода присоединено разное число атомов водорода, то элиминирование идет по правилу Зайцева.

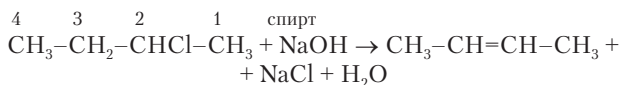


Правило Зайцева: в реакции элиминирования водород преимущественно отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода.

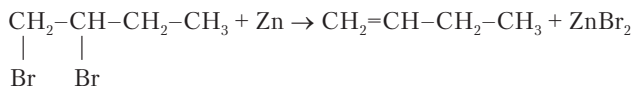


Пример 15.2. Напишите реакцию элиминирования 2-хлорбутана.

Решение. В этой молекуле у атома C3 водорода меньше, чем у C1. Элиминирование пойдет следующим образом:

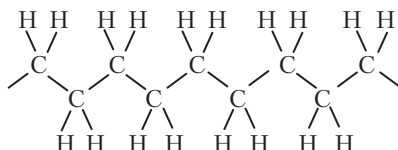


При действии металлов цинка и магния на дигалогеналканы с соседним положением галогенов также образуются алкены:



Химические свойства алкенов. Алкены могут как разлагаться при высокой температуре до простых веществ, так и полимеризоваться, превращаясь в высокомолекулярные вещества. Этилен полимеризуется при очень высоком давлении (~1500 атм) с добавкой небольшого количества кислорода в качестве иници-

атора, дающего свободные радикалы. Из жидкого в этих условиях этилена получается белая гибкая масса, прозрачная в тонком слое, — *полиэтилен*. Это хорошо знакомый всем материал. Полимер состоит из очень длинных молекул

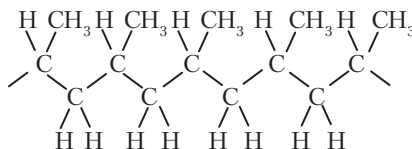


Его молекулярная масса 20–40 *тыс. а.е.м.* По структуре это предельный углеводород, но на концах молекул могут находиться атомы кислорода. При большой молекулярной массе доля концевых групп очень мала, и установить их природу трудно.



Задание 15.11. Сколько молекул этилена вошло в состав одной молекулы полиэтилена с $M_r = 28\,000$?

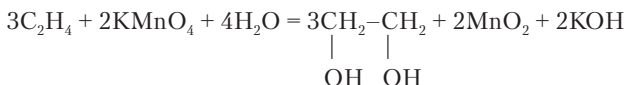
Полимеризация этилена происходит также при небольшом давлении в присутствии особых катализаторов Циглера—Натта. Это смеси TiCl_4 и алюминийорганических соединений $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, где R — алкил. Полиэтилен, получаемый при каталитической полимеризации, лучше по механическим свойствам, но быстрее стареет, т.е. разрушается под действием света и других факторов. Производство полиэтилена началось около 1955 г. Этот материал существенно повлиял на быт, так как из него стали изготавливать упаковочные пакеты вместо бумажных пакетов. Из других полимеров алкенов наиболее важен полипропилен. Из него получается более жесткая и менее прозрачная пленка, чем из полиэтилена. Полимеризацию пропилена проводят с катализатором Циглера—Натта. Получаемый полимер имеет правильную *изотактическую* структуру



При полимеризации под высоким давлением получается *атактический* полипропилен со случайным расположением ра-

дикалов CH_3 . Этот вид полипропилена начинает размягчаться уже при 30°C .

Реакции окисления. Алкены в обычных условиях окисляются по двойной связи при контакте с растворами перманганата калия и других окислителей. В слабощелочной среде образуются *гликоли*, т.е. *двухатомные* спирты:



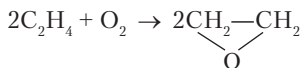
В кислой среде при нагревании алкены окисляются с полным разрывом молекулы по двойной связи:



Задание 15.12. Напишите уравнение этой реакции.

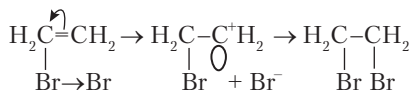
Задание 15.13. Напишите уравнения реакций окисления бутена-1 и бутена-2 перманганатом калия в кислой среде.

Этилен окисляется кислородом на катализаторе $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, образуя циклическое кислородсодержащее вещество — окись этилена или оксиран:

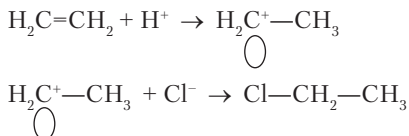


Это очень важный продукт химической промышленности, получаемый ежегодно в количестве миллионов тонн. Он используется для производства полимеров и моющих средств.

Реакции электрофильного присоединения. К алкенам по двойной связи присоединяются молекулы галогенов, галогеноводородов, воды и многие другие. Рассмотрим механизм присоединения на примере брома. При атаке молекулы Br_2 на один из атомов углерода ненасыщенного центра электронная пара π -связи смещается к последнему и далее к бром. Таким образом, бром действует как электрофильный реагент. Образуется связь брома с углеродом и одновременно рвется связь между атомами брома. На завершающей стадии ион брома присоединяется к молекуле, передавая свою электронную пару на свободную орбиталь атома углерода:



Присоединение галогеноводородов идет через стадию атаки протона на ненасыщенный углерод. Далее, как в реакции с бромом, присоединяется ион галогена:



В случае присоединения воды протонов оказывается мало (вода — слабый электролит), и реакция идет в присутствии кислоты в качестве катализатора. Присоединение к гомологам этилена идет по правилу Марковникова:



Правило Марковникова: в реакциях электрофильного присоединения галогеноводородов и воды к непредельным углеводородам водород преимущественно образует связь с наиболее гидрогенизированным атомом углерода.

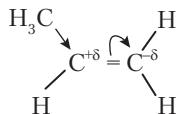


Пример 15.3. Напишите реакцию присоединения бромоводорода к пропену.

Решение. По правилу Марковникова атом H присоединяется к C₁:



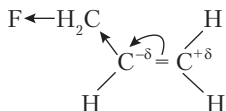
Сущность правила Марковникова заключается в том, что углеводородные радикалы представляют собой менее электроотрицательные (более электронодонорные) заместители, чем атом водорода. Поэтому подвижные π-электроны смещаются к *sp*²-углероду, не связанному с радикалом или связанному с меньшим числом радикалов:



Естественно, что водород H⁺ атакует атом углерода с отрицательным зарядом. Он и является более гидрогенизированным.

В функциональных производных алкенов замещение может идти против правила Марковникова, однако при рассмотрении

смещения электронной плотности в конкретных молекулах всегда оказывается, что водород присоединяется к атому углерода, на котором имеется повышенная электронная плотность. Рассмотрим распределение зарядов в 3-фторпропене-1. Электроотрицательный атом фтора действует как акцептор электронной плотности. В цепочке σ -связей электронные пары смещаются к атому фтора, а подвижные π -электроны смещаются от крайнего к среднему атому углерода:



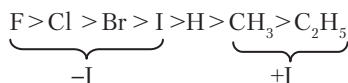
В результате этого присоединение идет против правила Марковникова:



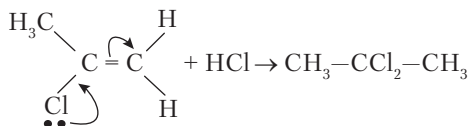
Здесь действует один из основных механизмов взаимного влияния атомов в молекулах — *индуктивный эффект*.



Индуктивный эффект ($\pm I$) — это смещение электронных пар в цепочке σ -связей под действием атома (группы атомов) с повышенной ($-I$) или пониженной ($+I$) электроотрицательностью относительно водорода:



Иное влияние оказывает атом галогена, если он находится у атома углерода с двойной связью (sp^2). Тогда присоединение идет по правилу Марковникова в результате действия *мезомерного* эффекта. Неподеленная электронная пара атома хлора (у хлора 3 неподделенных пары) смещается к атому углерода, как бы повышая кратность связи $\text{C}-\text{Cl}$. Вследствие этого электроны π -связи углерода смещаются к следующему атому углерода, создавая на нем избыток электронной плотности. В ходе реакции к нему и присоединяется протон:



Затем, как видно из схемы, ион хлора присоединяется к тому атому углерода, с которым уже был связан хлор. Мезомерный эффект возникает только при условии, что неподеленная пара электронов *сопряжена* с π -связью, т.е. их разделяет только одна одинарная связь. При удалении галогена от двойной связи (как в 3-фторпропене-1) мезомерный эффект исчезает. Индуктивный эффект действует во всех галогенпроизводных, но в случае 2-хлорпропена мезомерный эффект сильнее, чем индуктивный.



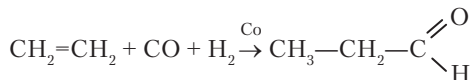
Мезомерным ($\pm M$) эффектом называется смещение π -электронов в цепочке sp^2 -атомов углерода при возможном участии неподеленной электронной пары функциональной группы.

Мезомерный эффект может быть как положительным (+M), так и отрицательным (–M). У атомов галогенов — положительный мезомерный эффект и одновременно отрицательный индуктивный эффект. Отрицательный мезомерный эффект имеют функциональные группы с двойными связями у атомов кислорода (см. ниже).



Задание 15.14. Напишите структурную формулу продукта реакции присоединения хлороводорода к 1-хлорбутену-1.

Оксосинтез. Важное промышленное значение имеет реакция алкенов с оксидом углерода(II) и водородом. Она проводится при повышенной температуре под давлением более 100 атм. Катализатором служит металлический кобальт, который присоединяет молекулы CO, далее реагирующие с углеводородом. Продуктом реакции является альдегид, содержащий на один атом углерода больше, чем исходный алкен:



15.4. АЛКАДИЕНЫ

Углеводороды с двумя двойными связями называют *алкадиенами*, а также более коротко — *диенами*. Общая формула диенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Существуют три основных гомологических ряда диеновых углеводородов (табл. 15.3).

Таблица 15.3

Диеновые углеводороды

Название	Первый член ряда
Кумулированные диены	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
Сопряженные диены	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Несопряженные диены	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



Задание 15.15. Укажите, в каких гибридных состояниях находятся атомы углерода в диенах, приведенных в таблице.

Наибольшее значение имеют сопряженные диеновые углеводороды, так как они служат сырьем для получения различных видов каучука и резины. Несопряженные диены имеют обычные свойства алкенов. Из приведенной таблицы видно, что в сопряженных диенах имеются 4 расположенных подряд sp^2 -атома углерода. Они находятся в одной плоскости, а их негибридные p -орбитали ориентированы перпендикулярно этой плоскости (рис. 15.2). Поэтому происходит перекрывание между всеми соседними p -орбиталями, и π -связи образуются не только между первым и вторым и третьим и четвертым атомами углерода, но и между вторым и третьим атомами. В то же время электроны должны образовать два двухэлектронных облака. Возникает наложение (резонанс) разных состояний π -электронов с промежуточной кратностью связи между одинарной и двойной:

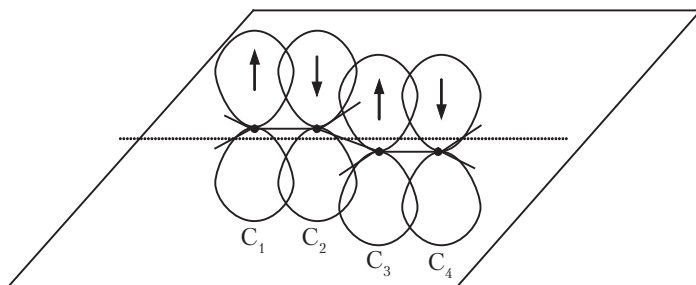
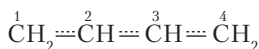
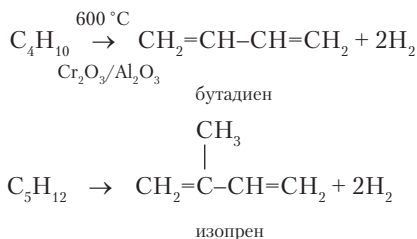


Рис. 15.2. Перекрывание p -орбиталей в молекуле диена

Такие связи называются *сопряженными*. Связь между 2-м и 3-м атомами углерода оказывается укороченной по сравнению с обычной одинарной связью, чем подтверждается ее увеличенная кратность. При низкой температуре сопряженные диены ведут себя преимущественно как соединения с двумя двойными связями, а при повышенной температуре — как соединения с сопряженными связями.

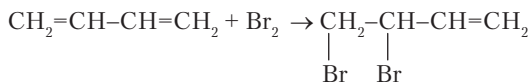
Два важнейшие диена — бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) — получают из *бутановой* и *пентановой* фракций, являющихся продуктами переработки природного газа.



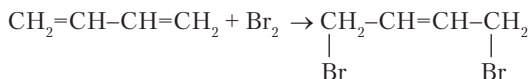
Бутадиен получается также по методу Лебедева из спирта:



Реакции электрофильного присоединения в сопряженных диенах идут своеобразно. Бутадиен при охлаждении до -80°C присоединяет первую молекулу брома в крайнее положение. Получается 3,4-дихлорбутен-2:



Этот продукт образуется с выходом 80%. Остальные 20% приходятся на продукт 1,4-присоединения (1,4-дихлорбутен-2):



При повышении температуры до 40°C продукты по выходу меняются местами — преобладающим становится 1,4-дихлорбу-

тен-2. В этом и проявляется эффект сопряжения, который более выражен при повышенной температуре.



Задание 15.16. Напишите продукты последовательного присоединения брома и хлора к изопрену при повышенной температуре.

Бутадиен и изопрен легко полимеризуются с образованием различных каучуков. Катализаторами полимеризации могут служить щелочные металлы, органические соединения щелочных металлов, катализаторы Циглера—Натта. Полимеризация идет по типу 1,4-присоединения. Молекулы каучуков по своему строению относятся к несопряженным полиенам, т.е. углеводородам с большим числом двойных связей. Это гибкие молекулы, способные как растягиваться, так и сворачиваться в клубки. На двойных связях в каучуках возникает как *цис*-, так и *транс*-расположение атомов водорода и радикалов. Наилучшими свойствами обладают *цис*-бутадиеновый и *цис*-изопреновый (природный) каучуки. Их структура показана на рис. 15.3.

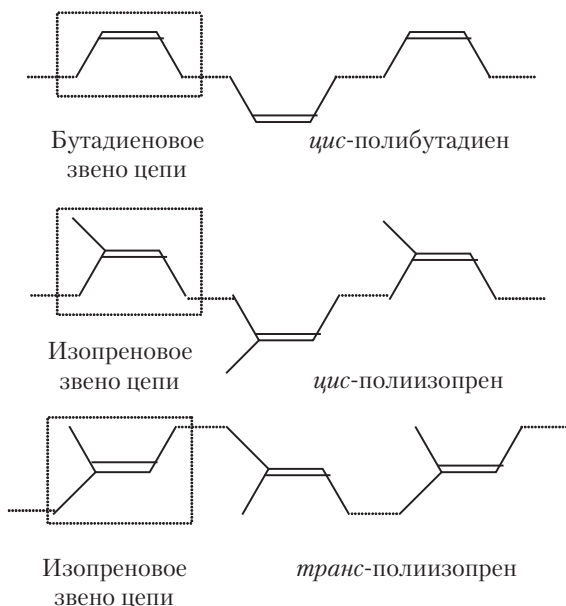


Рис. 15.3. Структура молекул некоторых каучуков

В природе встречается также *транс*-полиизопрен (гуттаперча). На приведенных формулах каучуков вокруг связей, изображенных пунктиром, возможно внутреннее вращение. Каучуки, в молекулах которых при двойных связях имеется как *цис*-, так и *транс*-конфигурация, называются *нерегулярными*. По свойствам они уступают регулярным каучукам.



Задание 15.17. Нарисуйте структуру транс-полибутадиена.

Задание 15.18. Известно хлорпроизводное бутадиена хлорпрен (2-хлорбутаден-1,3), из которого получают хлорпреновый каучук. Напишите структурную формулу *цис*-хлорпренового каучука.

Из каучуков производится резина, практическое применение которой необычайно широко. Наибольшее количество ее идет на изготовление колесных покрышек. Для получения резины каучук смешивают с серой и нагревают. Атомы серы присоединяются по двойным связям, создавая между молекулами каучука множество мостиков. Образуется пространственная сетка связей, объединяющая практически в одну молекулу все имеющиеся молекулы каучука. В то время как каучук растворяется в углеводородах, резина способна только набухать, вбирая растворитель в пустые ячейки между участками углеводородных цепей и серными мостиками.

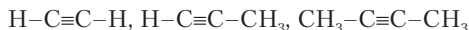
15.5. АЛКИНЫ

Еще один гомологический ряд составляют *алкины* — углеводороды с тройной связью между атомами углерода:



Общая формула этого ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ такая же, как для гомологического ряда диенов. Первым членом ряда является ацетилен C_2H_2 или, по систематической номенклатуре, этин. Следующие члены ряда пропин C_3H_4 , бутин C_4H_6 , пентин C_5H_8 и т.д. Подобно алкенам и диенам, это тоже ненасыщенные углеводороды, но в данном ряду атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Их гибридные орбитали направлены в противоположные стороны под углом 180° и создают

линейную группировку, включающую водород или углеродные атомы радикалов:



Задание 15.19. Напишите структурные формулы пропина и бутина. Имеют ли они изомеры?

Задание 15.20. Рассмотрите схему перекрывания орбиталей в молекуле ацетилена (с. 188). Какими орбиталями образованы π -связи между атомами углерода?

Тройная связь в алкенах характеризуется энергией $E_{\text{св}} = 828 \text{ кДж/моль}$. Это на 222 кДж/моль больше, чем энергия двойной связи в алкенах. Расстояние $\text{C}\equiv\text{C}$ уменьшается до 120 пм . Несмотря на наличие такой прочной связи, ацетилен неустойчив и может разлагаться со взрывом на метан и уголь:



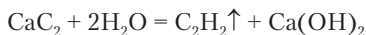
Это свойство объясняется тем, что в продуктах разложения уменьшается число менее прочных π -связей, вместо которых создаются σ -связи в метане и графите. С неустойчивостью ацетилена связано большое выделение энергии при его сгорании. Температура пламени достигает 3150°C . Это достаточно для резки и сварки стали. Ацетилен хранят и перевозят в баллонах белого цвета, в которых он находится в ацетоновом растворе под давлением $\sim 10 \text{ атм}$.

Алкины проявляют изомерию углеродного скелета и положения кратной связи. Пространственная *цис-транс* изомерия отсутствует.



Задание 15.21. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров C_5H_8 , имеющих тройную связь.

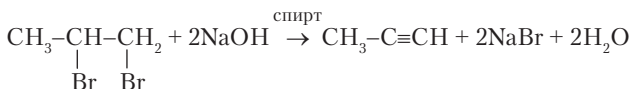
Получение алкинов. Ацетилен образуется при гидролизе карбида кальция:



Другой практически важный способ получения ацетилена основан на быстром нагревании метана до $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$. При этом метан разлагается и одновременно образуется до 15% ацетилена.

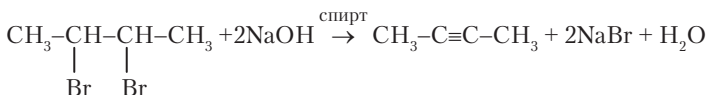
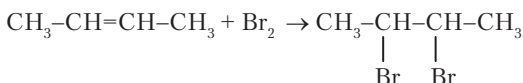
Смесь газов быстро охлаждают. Ацетилен отделяют растворением в воде под давлением. Объемный коэффициент растворимости ацетилена больше, чем у других углеводородов: $K_V = 1,15$ (15°C).

Алкины образуются при *двойном* элиминировании дигалогенпроизводных:

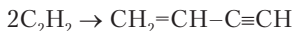


Пример 15.4. Получите бутин-2 из бутена-1 в четыре стадии.

Решение

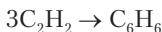


Химические свойства алкинов. Ацетилен взрывается при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ или под давлением больше 20 атм , разлагаясь на уголь (сажу) и водород с примесью метана. Молекулы ацетилена могут также соединяться между собой. В присутствии CuCl происходит димеризация с образованием винилацетилена:

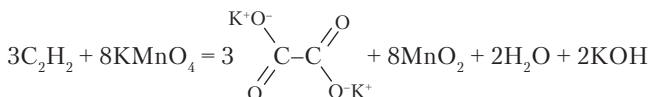


Задание 15.22. Назовите винилацетилен по систематической номенклатуре.

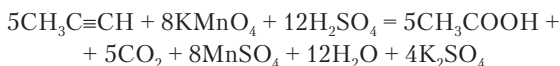
При пропускании над нагретым углем ацетилен тримеризуется, образуя бензол:



Перманганат калия в слабощелочной среде окисляет алкины с сохранением σ -связи между атомами углерода:

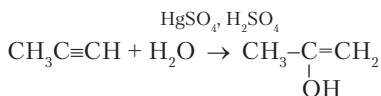


В данном примере продуктом реакции является оксалат калия — соль щавелевой кислоты. Окисление перманганатом калия в кислой среде приводит к полному разрыву тройной связи:

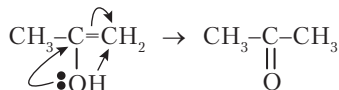


Задание 15.23. Составьте уравнение реакции окисления бутина-2 перманганатом калия в слабощелочной среде.

Несмотря на большую ненасыщенность молекул, реакции электрофильного присоединения у алкинов идут труднее (медленнее), чем у алкенов. Алкины последовательно присоединяют две молекулы галогена. Присоединение галогеноводородов и воды идет по правилу Марковникова. Для присоединения воды необходим катализатор — сульфат ртути в кислой среде (реакция Кучерова):



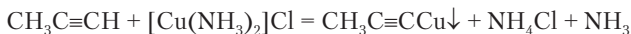
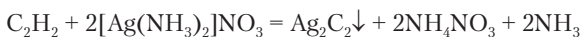
Гидроксогруппа, связанная с sp^2 -углеродом, неустойчива. Электронная пара смещается от кислорода к ближайшему атому углерода, а протон переходит к следующему атому углерода:



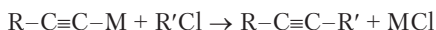
Таким образом, конечным продуктом реакции пропина с водой оказывается оксосоединение — ацетон.

Реакции замещения водорода. Углерод в состоянии sp -гибридизации характеризуется несколько большей электроотрицательностью, чем в состояниях sp^2 и sp^3 . Поэтому в алкинах полярность связи С–Н повышена и водород становится относительно подвижным. Алкины реагируют с растворами солей тяжелых

металлов, образуя продукты замещения. В случае ацетилена эти продукты называются ацетиленидами.



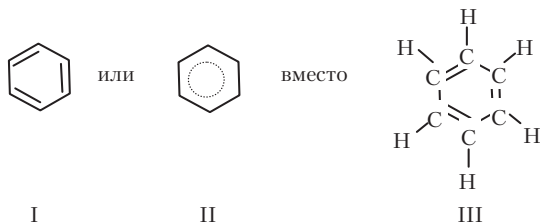
Ацетиленидом является и карбид кальция. Следует отметить, что ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов полностью гидролизуются. Ацетилениды реагируют с галогенпроизводными углеводородов с образованием различных гомологов ацетилена:



15.6. АРЕНЫ, ИЛИ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

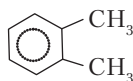
Среди гомологических рядов углеводородов арены занимают особое место, так как содержат очень устойчивый плоский углеводородный цикл C_6 , входящий в состав не только углеводородов, но и огромного количества их производных с галогенами, кислородом, азотом, серой и другими элементами. Первым членом этого гомологического ряда является бензол C_6H_6 , а общая формула его гомологов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Из гомологов бензола наиболее часто используются толуол (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ксилолы (изомерные диметилбензолы) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, кумол (изопропилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

В бензольном цикле атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Электроны на негибридных p -орбиталях формально образуют три π -связи. Бензол принято обозначать графическими формулами

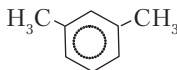


π -Связи в молекуле бензола сопряжены, причем сопряжение в замкнутой циклической системе оказывается *полным*. Связи между всеми соседними атомами углерода одинаковы. Это выражено в формуле II. Расстояния С–С составляют 139 нм, что меньше среднего арифметического из длин одинарной (154 нм) и двойной (133 нм) связей атомов углерода. Это указывает на дополнительную стабилизацию бензольного кольца за счет сопряжения π -связей.

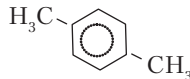
В аренах появляется особая разновидность изомерии положения заместителей. Бензол с одним заместителем изомеров не имеет. Для сравнения укажем, что в обычной цепочке из шести атомов углерода заместитель имеет два разных положения. Два заместителя в кольце, например метильные группы в ксилолах, могут быть размещены тремя способами:



орто-ксилол
(*о*-ксилол)



мета-ксилол
(*м*-ксилол)

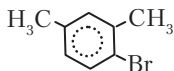


пара-ксилол
(*р*-ксилол)

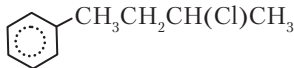
Из формул ксилолов видно, что положение двух заместителей у соседних атомов углерода обозначается приставкой *орто*, через один атом углерода — *мета*, по диаметру кольца — *пара*. При составлении систематических названий аренов и их производных бензол рассматривается в качестве родоначальной структуры. Атомы углерода в кольце нумеруются от старшего заместителя в направлении ближайшего второго заместителя. Следует обратить внимание на названия ароматических радикалов: C_6H_5 — фенил, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — бензил.



Пример 15.5. Составьте названия веществ по систематической номенклатуре:



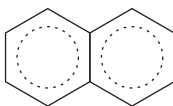
I



II

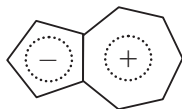
Решение: I — 1-бром-2,4-диметилбензол; II — 2-хлор-4-фенилбутан.

Первоначально название «*ароматические углеводороды*» было дано бензолу и его производным по вполне обычной причине — наличию приятного запаха у многих из этих веществ. В дальнейшем понятием *ароматичность* стали обозначать характерные особенности строения и химических свойств соответствующих веществ: наличие плоского цикла с системой π -электронов, число которых соответствует формуле $2+4n$ (у бензола и его замещенных производных $n = 1$, а число π -электронов — 6). Характерный признак ароматичности в химических свойствах заключается в трудности реакций присоединения и разнообразии реакций замещения по механизму S_E (см. ниже). К ароматическим углеводородам принадлежит и хорошо известное вещество нафталин $C_{10}H_8$, состоящее из двух соединенных по ребру бензольных колец:



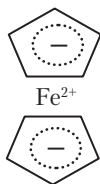
Задание 15.24. Проверьте, удовлетворяет ли число π -электронов в молекуле нафталина формуле ароматичности.

Свойства ароматичности имеют и некоторые *небензюидные* соединения, т.е. такие, которые не содержат циклов C_6 . Интересными примерами таких соединений являются азулен и ферроцен. Азулен $C_{10}H_8$ — синее кристаллическое вещество. По составу это изомер нафталина, но в нем соединены между собой 5- и 7-членные кольца:



Лишний 7-й электрон из правого кольца переносится в левое, в результате чего возникает ароматическая структура. Молекула азулена плоская и сильно полярная, но полярность поддерживается не разностью электроотрицательностей атомов, как обычно, а выигрышем энергии при возникновении устойчивой ароматической системы.

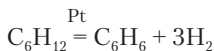
В ферроцене $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ железо(+2) заключено между двумя плоскими кольцами C_5H_5^- :



Оба кольца представляют собой ароматические системы с шестью π -электронами, так как к пяти электронам атомов углерода добавлено по одному электрону от атома железа. Электроны π -связи соединяют железо со всеми атомами углерода в циклах. Это один из примеров, когда число связей между атомами совершенно не соответствует валентности. Ферроцен — удивительно устойчивое оранжевое летучее соединение. Он иногда образуется самопроизвольно в железных трубах, по которым отводят газобразные отходы химических производств. Азулен и ферроцен реагируют по механизму S_{E} и образуют множество замещенных производных.

Получение аренов. Бензол, толуол и другие арены образуются при сухой перегонке (нагревании без доступа воздуха) каменного угля. В 1 м^3 получаемого газа содержится $\sim 30 \text{ г}$ бензола и 10 г толуола.

Бензол получается из циклогексана дегидрированием с платиновым катализатором:

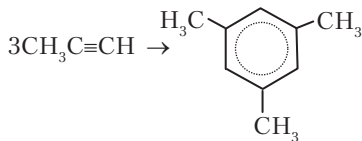


Бензол и его гомологи получают также дегидроциклизацией алканов и циклотримеризацией алкинов (см. выше).



Пример 15.6. При нагревании пропена в присутствии концентрированной серной кислоты происходит его циклотримеризация. Напишите уравнение реакции.

Решение





Задание 15.25. Выберите два вещества, которые можно использовать для получения бензола в одну стадию: CaCl_2 , NaOH , CH_3COONa , H_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, C_7H_{16} . Напишите уравнение реакции.

Химические свойства аренов. Бензол горит коптящим пламенем, так как повышенное относительное содержание углерода в молекуле способствует неполному сгоранию и образованию частиц сажи. При пропускании смеси паров бензола с кислородом над катализатором V_2O_5 происходит окисление с образованием maleиновой кислоты:



В гомологах бензола происходит окисление углеводородных радикалов. Метил окисляется до карбоксильной группы:

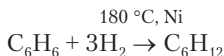


В других радикалах окисление сопровождается разрывом связи между первым и вторым атомами углерода:



Задание 15.26. Составьте уравнения двух последних реакций.

В смеси с избытком водорода бензол гидрируется до циклогексана:

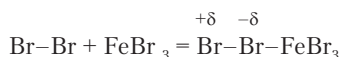


Другие реакции присоединения к бензолу идут труднее, чем присоединение по двойным связям у алкенов. Хлор реагирует с бензолом при воздействии ультрафиолетовых лучей с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана или *гексахлорана*. Это белое кристаллическое вещество, осаждение которого из бензольного раствора хлора впервые наблюдал М. Фарадей (1826). Гексахлоран — активный инсектицид, однако он имеет серьезный недостаток: разлагается очень медленно и надолго загрязняет почву. Применение его прекращено.

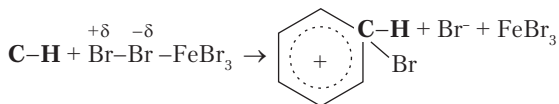


Задание 15.27. Напишите уравнение реакции хлорирования бензола.

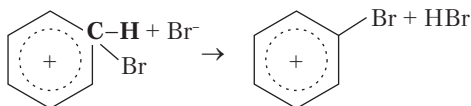
Наиболее важны реакции замещения водорода в бензоле и его производных, так как они ведут к получению очень большого количества соединений, применяющихся в качестве красителей, лекарств, дезинфицирующих средств, химикатов для сельского хозяйства. Водород замещается на атом галогена в присутствии катализатора, обладающего свойствами кислоты Льюиса, т.е. акцептора электронной пары. При реакции бензола с бромом таким катализатором может служить FeBr_3 . Молекула брома поляризуется, присоединяясь к катализатору:



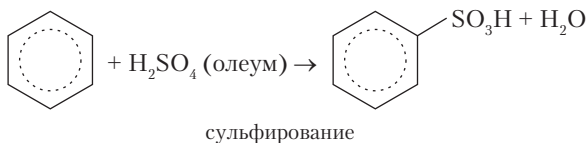
Затем частица Br^+ переносится к бензолу. Связь создается электронной парой, входящей в сопряженную систему π -электронов бензола. Вследствие этого сопряженная система нарушается, и атом углерода, присоединивший бром, переходит в состояние sp^3 -гибридизации (на схеме выделен один из атомов углерода в бензоле, на котором идет замещение):

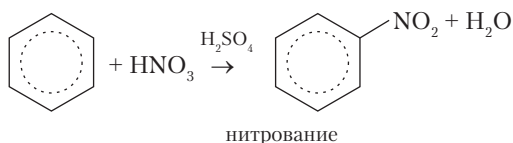


Далее протон H^+ переносится к любой частице в среде (например, Br^-), сопряженная π -электронная система восстанавливается, и образуется продукт замещения водорода на бром:



Очевидно, что реагент Br_2 использует электронную пару ароматического кольца, поэтому реакция представляет собой электрофильное замещение S_E . Практически важными реакциями бензола являются сульфирование и нитрование:



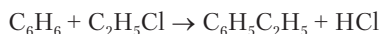


Серная кислота в последней реакции действует как катализатор, способствующий образованию электрофильных частиц NO_2^+ . Продукты этих реакций называются бензолсульфокислота и нитробензол.



Задание 15.28. Напишите реакцию бензолсульфокислоты с гидрокарбонатом натрия.

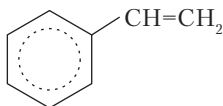
Бензол реагирует с галогеналканами в присутствии безводного AlCl_3 с образованием различных гомологов (реакция Фриделя—Крафтса):



Эта реакция также идет по механизму S_E . Хлорид алюминия способствует образованию карбокатионов C_2H_5^+ .



Задание 15.29. При дегидрировании этилбензола образуется винилбензол, называемый также стирол:



Напишите общую формулу для гомологов стирола.

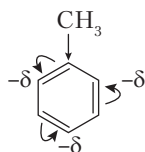
Задание 15.30. Укажите вещества, необходимые для получения кумола: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, AlCl_3 , $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$, NaOH , C_3H_8 , C_6H_6 . Напишите уравнения реакций.

Реакции электрофильного замещения в гомологах и производных бензола идут с образованием разных изомеров и отличаются от замещения в самом бензоле повышенной или пониженной скоростью. Влияние имеющихся заместителей на характер замещения определяется их индуктивным и мезомерным эффектами. Различаются две группы заместителей.

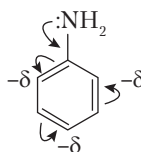
1. Заместители с преобладающими донорными свойствами: алкилы (+I); галогены, гидроксогруппа, амин NH_2 (+M, -I). Они повышают электронную плотность в бензольном кольце и увеличивают скорость замещения по сравнению с бензолом. За счет перераспределения π -электронов в сопряженной системе наибольший отрицательный заряд создается в *о*- и *р*-положениях, в результате чего в реакции замещения получается смесь с преобладанием *о*- и *р*-изомеров.



Задание 15.31. Для уяснения влияния заместителей рассмотрите схемы перераспределения π -электронов в бензольном кольце:

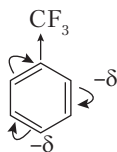


+I-эффект заместителя

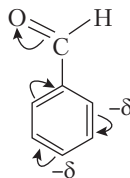


+M-эффект заместителя

2. Вторая группа включает в себя заместители с преобладающими акцепторными свойствами. Они замедляют реакции замещения, так как понижают электронную плотность в кольце. Эти заместители проявляют отрицательный индуктивный и/или мезомерный эффект. К ним относятся нитрогруппа NO_2 , сульфогруппа SO_3H , карбоксил COOH , альдегидная группа CHO , аммонийная группа NH_3^+ , трихлорметил CCl_3 , трифторметил CF_3 . Перераспределение π -электронов в кольце приводит к относительному повышению электронной плотности (при общем ее уменьшении) в *мета*-положении:



+I-эффект заместителя



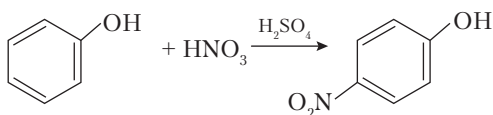
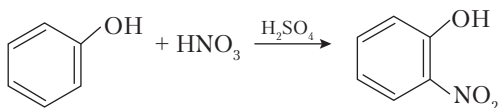
+M-эффект заместителя

При наличии этих заместителей реакции замещения идут медленнее, чем в бензоле, с образованием *м*-изомеров.

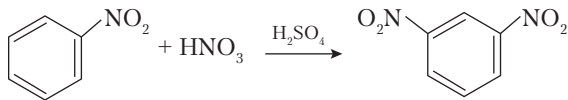


Пример 15.7. Какие изомеры образуются при нитровании C_6H_5OH и $C_6H_5NO_2$? Какая реакция идет быстрее?

Решение. В первом веществе (феноле) заместитель OH дает положительный мезомерный эффект. Замещение пойдет в *o*- и *p*-положениях быстро.



Во втором веществе (нитробензоле) заместитель NO_2 дает отрицательный мезомерный эффект. Замещение пойдет в *m*-положение медленно.



Вопросы и задачи

1. Напишите общую формулу гомологического ряда углеводов, содержащих одну двойную и одну тройную связи.
2. Алкан, содержащий 16,67% водорода, образует лишь одно монохлорзамещенное производное. Напишите его структурную формулу.
3. Какое вещество более реакционноспособно: *n*-пентан или 2-метилбутан?
4. Какое вещество вы взяли бы для получения 2,3-диметилбутана?



Напишите уравнение реакции.

5. Напишите формулу и название углеводорода, имеющего 5 первичных атомов углерода и изомерного 2,3-диметилпентану.
6. Какой объем воздуха требуется для сжигания 200 г гептана?
7. Приведите реакции получения 2,3-диметилгексана из бутана в две стадии.
8. Напишите формулы всех изомеров C_5H_{10} , являющихся гомологами циклопропана.
9. Предложите реакции для превращения ацетилен $\rightarrow$ этилбензол.

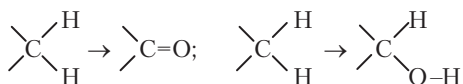
10. Напишите структурную формулу углеводорода C_4H_6 , реагирующего с комплексным соединением $[Ag(NH_3)_2]OH$.
11. Как из циклопентана в две стадии получить углеводород $C_{10}H_{18}$?
12. Укажите приблизительно минимальное число атомов углерода в цикле, содержащем тройную связь $C\equiv C$.
13. Непредельный углеводород при реакции с HCl дает продукт симметричного строения, содержащий 42,6% углерода и 7,1% водорода. Определите исходное вещество.

Глава 16

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

16.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Из названия главы понятно, что кислородсодержащие органические вещества — это соединения, в которых кроме углерода и водорода содержится кислород. Двухвалентный кислород или замещает два атома водорода, или внедряется между углеродом и водородом:



В то время как важнейшая роль углеводов заключается в их использовании как энергоносителей для приведения в движение всевозможных технических средств, кислородсодержащие органические вещества приводят в движение все живое.

В повседневной жизни приходится постоянно использовать многие кислородсодержащие вещества:

- пищевые продукты — сахар, глюкоза, ксилоза, крахмал, жиры, спирт (этанол), уксусная кислота, лимонная кислота;
- растворители, антифризы, консерванты — ацетон, этиленгликоль, медицинский эфир, формальдегид (формалин);
- моющие средства, волокна (полиэфиры).

Изучая органические соединения, содержащие кислород, следует учитывать, что кислород двухвалентен, имеет две валентные электронные пары и характеризуется высокой электроотрицательностью ($\chi = 3,5$). Между атомами углерода и кислорода образуются прочные химические связи, что видно уже на примере молекул CO_2 . Одинарная связь $\text{C}-\text{O}$ ($E_{\text{св}} = 344 \text{ кДж/моль}$) почти так же прочна, как связь $\text{C}-\text{C}$ ($E_{\text{св}} = 348 \text{ кДж/моль}$), а двойная связь $\text{C}=\text{O}$ ($E_{\text{св}} = 708 \text{ кДж/моль}$) существенно прочнее, чем связь $\text{C}=\text{C}$ ($E_{\text{св}} = 620 \text{ кДж/моль}$). Поэтому в кислородсодержащих веществах обычны превращения, ведущие к образованию двойных связей $\text{C}=\text{O}$. По этой же причине неустойчива угольная кислота.



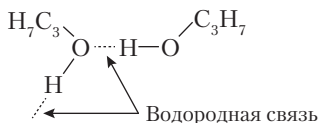
Группа ОН в органических соединениях называется гидроксогруппа. Группа $\text{C}=\text{O}$ в органических соединениях называется карбонил.

Присутствие кислорода в молекулах органических веществ придает им полярность, способность образовывать дополнительные водородные связи, а также кислотность и основность. Насколько сильно выражены эти свойства, зависит от многих особенностей строения молекул.

Полярность молекул приводит к усилению притяжения между ними. У веществ значительно повышаются температуры кипения и плавления. Сравним вещества с приблизительно одинаковой молекулярной массой:

Формула	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}^{-\delta}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{O}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}^{-\delta}\text{H}^{+\delta}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$
Название	изо-бутан	ацетон	пропанол-2
Состояние	газ	жидкость	жидкость
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-159,4	-94,7	-87,9
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-11,73	56,05	82,3

Температуры плавления и кипения ацетона повышены по сравнению с углеводородом вследствие полярности молекулы. Между молекулами пропанола-2 возникают еще и водородные связи, аналогичные связям между молекулами воды. Поэтому температуры плавления и кипения еще более повышаются.



Пример 16.1. Почему не образуются водородные связи между молекулами ацетона?

Решение. В молекулах ацетона нет атомов водорода, связанных с кислородом. Водородные связи образоваться не могут.



Задание 16.1. Можно ли ожидать, что кислородсодержащие органические вещества лучше растворяются в воде, чем углеводороды?

Кислотность кислородсодержащих органических соединений связана с подвижностью протона в полярной гидроксогруппе. Кислотные свойства проявляют не только вещества, относимые к классу кислот, но и спирты, фенолы и др. Сила кислотных свойств зависит от влияния имеющихся в молекуле атомов на группу ОН. Основность кислородсодержащих соединений определяется наличием свободных электронных пар у кислорода. Однако электроотрицательный кислород оказывается плохим донором электронной пары, и основность кислородсодержащих веществ выражена значительно слабее, чем кислотность.

Кислородсодержащие органические вещества классифицируются по числу и характеру связей между атомами углерода и кислорода. В зависимости от этого возникают разные функциональные группы, важнейшие из которых перечислены в табл. 14.1. К данным таблицы добавим, что в органических веществах может присутствовать не только отдельный атом кислорода, но и перекисная группа $-\text{O}-\text{O}-$. Соответствующие вещества называются перекисями (пероксидами):

Общая формула	Название
$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	Спирт
$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	Гидроперекись
$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	Простой эфир
$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$	Перекись

Перекиси — неустойчивые, взрывчатые вещества, более или менее безопасные только в разбавленных растворах. Иногда перекиси образуются в органических жидкостях при действии атмосферного кислорода. Особенно это характерно для простых эфиров. В медицинском эфире (этоксигетане) $C_2H_5OC_2H_5$ постепенно накапливается примесь перекиси, и поэтому длительное хранение его запрещено.

Кислородсодержащие органические соединения различаются не только по природе, но и по числу функциональных групп.



*Соединения, содержащие только одну функциональную группу, называются **монофункциональными**. Они составляют основу каждого класса веществ.*

*Соединения, содержащие две или несколько одинаковых функциональных групп, называются **полифункциональными**.*

*Соединения, содержащие две или несколько разных функциональных групп, называются **гетерофункциональными**.*



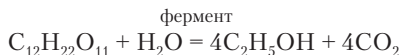
Задание 16.2. Среди следующих соединений укажите моно-, поли- и гетерофункциональные: пропантриол, 3-метоксипентановая кислота, пентанон-3, бутандиовая кислота, 2-гидроксипропановая кислота, 3-метилбутанол-1. Напишите их структурные формулы.

16.2. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Название целого класса органических веществ (лат.: *spiritus* — дух) происходит от «действующего начала» смеси, получающейся при сбраживании плодовых соков и других систем, содержащих сахар. Это действующее начало (винный спирт, этанол C_2H_5OH) выделяется в виде жидкости при перегонке смеси. Другое название спирта — *алкоголь* — арабского происхождения.



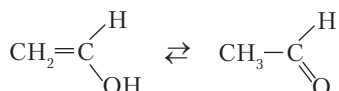
Задание 16.3. Как установил Гей-Люссак, сахар при брожении дает 54,34% спирта и 48,66% углекислого газа. Объясните эти цифры на основе уравнения для реакции брожения:



Спиртами называются органические соединения, в которых имеется гидроксогруппа, связанная с sp^3 -атомом углерода углеводородного радикала. Спирты можно также рассматривать как

продукты замещения одного атома водорода в воде на углеводородный радикал.

Гидроксогруппа при ненасыщенных атомах углерода неустойчива, так как превращается в карбонильную группу (см. выше). Виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ находится в ничтожном количестве в равновесии с альдегидом:



Есть вещества, в которых гидроксогруппа связана с sp^2 -углеродом ароматического кольца, но они рассматриваются в качестве особого класса соединений — фенолов.

Спирты образуют гомологические ряды (табл. 16.1), различающиеся по природе радикалов и числу гидроксогрупп.

Таблица 16.1

Некоторые гомологические ряды спиртов

Название	Общая формула	Первый член ряда
Предельные спирты	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	CH_3OH
Непредельные спирты	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
Ароматические спирты	$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$
Дифункциональные (двухатомные) спирты — гликоли*	$\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$	$\begin{array}{cc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$
Трифункциональные спирты — глицерины*	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ & & & & \\ \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$

* Гликолями и глицеринами называются полифункциональные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода.



Задание 16.4. Назовите первые члены гомологических рядов в табл. 16.1 по систематической номенклатуре.

Задание 16.5. Нарисуйте структурные формулы двух изомерных гликолей с четырьмя атомами углерода в цепи.

В гомологических рядах спиртов возможна изомерия углеродного скелета и положения функциональной группы. У непре-

дельных спиртов возникает также изомерия положения кратной связи и пространственная изомерия. Изомерны спиртам соединения класса простых эфиров. Среди спиртов различают разновидности, называемые *первичными*, *вторичными* и *третичными* спиртами. Это связано с характером углеродного атома, при котором находится функциональная группа.

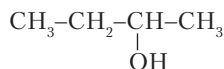


Пример 16.2. Напишите формулы всех изомерных бутанолов, а также изомерных им простых эфиров.

Решение



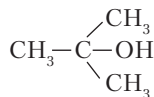
бутанол-1, первичный



бутанол-2, вторичный

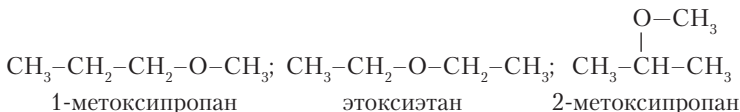


2-метилпропанол-1, первичный



2-метилпропанол-2, третичный

Изомерные простые эфиры:



1-метоксипропан

этоксизтан

2-метоксипропан

Рассмотрим подробнее гомологический ряд предельных спиртов. Первые 12 членов этого ряда представляют собой жидкости. Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой в любых соотношениях, вследствие структурного сходства с водой. Далее по гомологическому ряду растворимость спиртов уменьшается, так как большие (по числу атомов) углеводородные радикалы все сильнее вытесняются из водной среды, подобно углеводородам. Это свойство называют *гидрофобностью*. В противоположность радикалу гидроксогруппа притягивается к воде, образует связь с водой, т.е. проявляет *гидрофильность*. У *высших* спиртов (5 и более атомов углерода) появляется свойство *поверхностной активности* — способность концентрироваться у поверхности воды за счет выталкивания гидрофобного радикала (рис. 16.1). Поверхностно-активные вещества обволакивают

капли жидкостей и способствуют образованию устойчивых эмульсий. На этом основано действие *моющих средств*. Поверхностную активность могут проявлять не только спирты, но и вещества других классов.

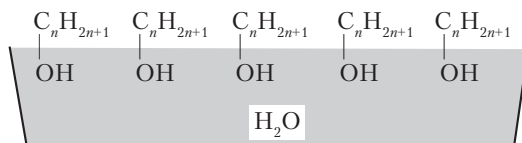
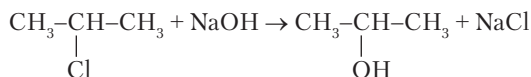


Рис. 16.1. Концентрирование поверхностно-активного вещества на поверхности

Большинство растворимых в воде спиртов ядовиты. К наименее ядовитым относятся этанол и глицерин. Но, как известно, этанол опасен распространенной способностью человека привыкать к его употреблению. Простейший из спиртов метанол похож на этанол по запаху, но крайне ядовит. Известно множество случаев отравления людей в результате ошибочного приема внутрь метанола вместо этанола. Этому способствует и огромный объем промышленного применения метанола. Простейший двухатомный спирт этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ в большом количестве используется для производства полимерных волокон. Раствор его (тосол) применяется в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей.

Получение спиртов. Рассмотрим несколько общих способов.

1. *Гидролиз галогенпроизводных углеводов.* Реакции проводятся в щелочной среде.



Задание 16.6. Напишите реакции получения этиленгликоля методом гидролиза галогенпроизводных, взяв исходное вещество этилен.

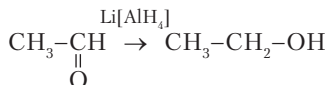
2. *Присоединение воды к алкенам.* Реакция достаточно быстро идет при высокой температуре, но при этом равновесие сильно смещается влево и понижается выход спирта. Поэтому необходимо создание высокого давления и применение катализатора, позволяющего достичь той же скорости процесса при бо-

лее низкой температуре (подобно условиям синтеза аммиака). Этанол получают гидратацией этилена при $\sim 300^\circ\text{C}$ и давлении 60–70 атм. Катализатором служит фосфорная кислота, нанесенная на оксид алюминия.

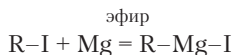


Задание 16.7. Напишите реакцию получения бутанола гидратацией бутена-1. Применяйте правило Марковникова.

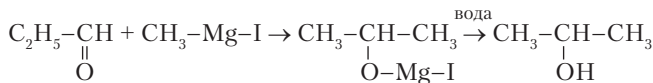
3. *Восстановление карбонильных соединений.* Альдегиды и кетоны присоединяют водород при нагревании и наличии никелевого катализатора. Восстановление можно проводить и в растворах комплексными гидридами:



Еще один метод превращения карбонильных соединений в спирты связан с применением очень важных в органическом синтезе *реактивов Гриньяра*. Это магнийорганические соединения, получающиеся при реакции магния с галогеналкилами:



Магнийиодалкил присоединяется к альдегиду с образованием вторичного спирта, а к кетону — с образованием третичного спирта:



Из уравнения реакции следует, что алкил из реактива Гриньяра присоединяется к углероду, удлиняя цепь. Остаток MgI , присоединившийся к кислороду, удаляется в результате гидролиза, и образуется спирт.



Задание 16.8. Напишите реакцию получения 3-метилпентанола-3 из бутанона-2 с использованием реактива Гриньяра.

4. *Имеются особые способы получения этанола и метанола.* Первый получается широко известным способом брожения

сахара и глюкозы, а также более сложных веществ (крахмал и др.), которые расщепляются до глюкозы. Метанол получают синтетическим путем из неорганических веществ:



Реакцию проводят при 200–300 °С и давлении 40–150 атм с применением сложного катализатора $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Важность этого промышленного процесса понятна из того, что ежегодно производится более 14 млн тонн метанола. Он используется главным образом в органическом синтезе для *метиляции* органических веществ. Приблизительно в таком же количестве производится и этанол.

Химические свойства спиртов. Спирты, как и углеводороды, при поджигании горят на воздухе. Смесь этилового спирта с углеводородами иногда используется в качестве горючего для автомобилей. Спирты также окисляются кислородом в промышленных процессах и различными окислителями в растворах. Окисление сводится к дегидрированию. Из первичного спирта получается альдегид:



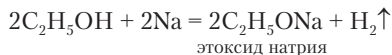
При избытке окислителя альдегид сразу же окисляется до органической кислоты. Вторичные спирты окисляются до кетонов. Третичные спирты могут окисляться только в жестких условиях с частичным разрушением углеродного скелета.



Задание 16.9. Составьте уравнение написанной выше реакции, а также суммарное уравнение реакции окисления этанола до уксусной кислоты.

Задание 16.10. Напишите уравнение реакции окисления бутанола-2 перманганатом калия в кислой среде.

Кислотные свойства. Спирты реагируют с активными металлами с выделением водорода и образованием производных с общим названием алкоксиды (метоксиды, этоксиды и т.д.):



Реакция идет более спокойно, чем аналогичная реакция с водой. Выделяющийся водород не загорается. Этим способом уничтожают остатки натрия после химических экспериментов. Реакция такого рода означает, что спирты проявляют кислотные свойства. Это следствие полярности связи О–Н. Однако спирт практически не реагирует со щелочью. Данный факт позволяет уточнить силу кислотных свойств спиртов: это более слабые кислоты, чем вода. Этоксид натрия практически полностью гидролизует. Несколько сильнее кислотные свойства глицерин и глицеринов вследствие взаимного индуктивного эффекта ОН-групп.

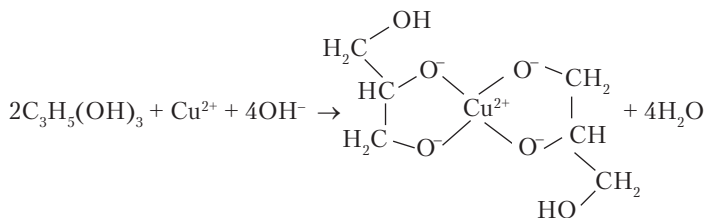


Задание 16.11. Напишите реакцию гидролиза метоксида кальция.

У многоатомных спиртов проявляется повышенное сродство к ионам некоторых *d*-элементов. В щелочной среде последние замещают сразу два иона водорода в молекуле спирта с образованием устойчивых комплексных соединений.

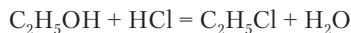


Опыт 16.1. К водному раствору глицерина добавляют раствор сульфата меди и раствор гидроксида натрия. При этом появляется интенсивная синяя окраска комплексного соединения:



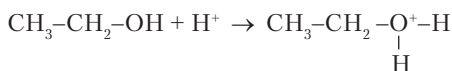
При повышении концентрации ионов H^+ (для этого добавляют кислоту) равновесие смещается влево, и окраска исчезает.

Реакции замещения гидроксигруппы. Спирты реагируют с хлороводородом и другими галогеноводородами:

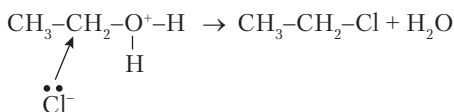


Реакция идет по механизму S_N и катализируется ионом водорода. Сначала H^+ присоединяется к кислороду в качестве

акцептора его электронной пары. В этом проявляются основные свойства спирта:

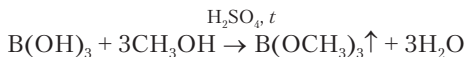


Образующийся ион неустойчив. Он не может быть выделен из раствора в составе твердой соли, подобно иону аммония. Присоединение H^+ вызывает дополнительное смещение электронной пары от углерода к кислороду, что облегчает атаку нуклеофильной частицы на углерод:

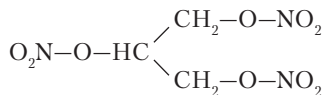


Связь углерода с хлорид-ионом усиливается по мере разрыва связи углерода с кислородом. Реакция заканчивается освобождением молекулы воды. Однако реакция обратима, и при нейтрализации хлороводорода равновесие смещается влево. Происходит гидролиз.

Спирты реагируют также с кислородсодержащими кислотами, образуя *эфиры кислот*:

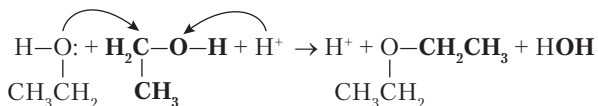


В приведенной реакции образуется летучий эфир борной кислоты. При поджигании паров над жидкостью появляется зеленое пламя, что означает наличие бора. Веществом этого типа является и нитрат глицерина (*нитроглицерин*):

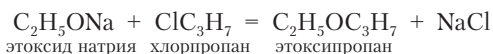


Это бесцветная маслянистая жидкость, образующаяся при действии смеси азотной и серной кислот на глицерин. Препараты нитрата глицерина широко применяются как сосудорасширяющее при заболеваниях сердца.

По механизму нуклеофильного замещения идет и образование простого эфира при нагревании спирта с серной кислотой:

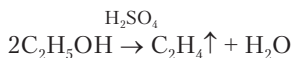


На схеме выделены некоторые атомы, чтобы легче было проследить их переход в продукты реакции. Одна молекула спирта сначала присоединяет катализатор — ион H^+ , а кислородный атом другой молекулы передает электронную пару углероду. После отщепления воды и диссоциации H^+ получается молекула простого эфира. Эту реакцию называют еще межмолекулярной дегидратацией спирта. Есть также метод получения простых эфиров с разными радикалами:



Простые эфиры — более летучие вещества, чем спирты, так как между их молекулами не образуются водородные связи. Этанол кипит при 78°C , а его изомер эфир CH_3OCH_3 — при $-24,8^\circ\text{C}$. Простые эфиры не гидролизуются до спиртов при кипячении с растворами щелочей.

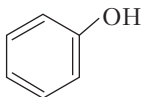
Дегидратация спиртов. Спирты могут разлагаться с отщеплением воды так же, как разлагаются галогенпроизводные углеводов с отщеплением галогеноводорода. В получении спиртов из алкена и воды (см. выше) присутствует и обратная реакция элиминирования воды. Разница в условиях присоединения и отщепления воды заключается в том, что присоединение идет под давлением при избытке паров воды относительно алкена, а отщепление происходит от отдельно взятого спирта. Такая дегидратация называется внутримолекулярной. Она идет также в смеси спирта с серной кислотой при $\sim 150^\circ\text{C}$:



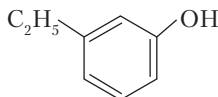
16.3. ФЕНОЛЫ

Вещества, содержащие гидроксогруппу в качестве заместителя в ароматическом кольце, называются *фенолами*. По составу (наличие группы OH) они близки к спиртам, но по свойствам сильно отличаются от них и рассматриваются в качестве особо-

го класса органических соединений. Название *фенол* относится и к классу веществ, и к родоначальному соединению C_6H_5OH



Пример 16.3. Назовите по систематической номенклатуре соединение



В каком отношении оно находится к фенолу?

Решение. 3-этилфенол. Это гомолог фенола.

Фенолы могут иметь две, три и более функциональные группы. Такие фенолы называются *многоатомными*. Фенолы и их многочисленные замещенные производные находят разнообразное практическое применение.

Фенол представляет собой белое кристаллическое вещество ($t_{пл} 40,9\text{ }^{\circ}\text{C}$) с характерным запахом *карболки* (более старое название фенола — карболовая кислота). При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворимость фенола лишь $8,2\text{ г}$ на 100 г воды, но начиная с $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ фенол смешивается с водой в любых соотношениях.

Электронная пара кислорода в феноле участвует в сопряжении с π -электронной системой ароматического кольца, вследствие чего значительно усиливаются кислотные свойства гидроксогруппы. В ряду относительной силы кислот фенол находится после ортокремниевой кислоты. При увеличении системы сопряженных связей в молекулах фенолов их кислотные свойства усиливаются. Производное фенола — *пикриновая кислота*, 2,4,6-тринитрофенол — оказывается довольно сильной кислотой вследствие отрицательного мезомерного эффекта ($-M$) трех нитрогрупп.



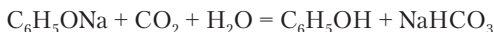
Задание 16.12. Следует ли ожидать, что этанол и фенол по-разному реагируют с натрием и гидроксидом натрия? Напишите уравнения реакций.

Задание 16.13. Напишите структурную формулу пикриновой кислоты.

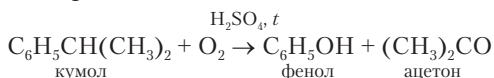
Получение фенолов. Простейшая реакция получения фенола — это гидролиз хлорбензола. Однако ароматические галогензамещенные гидролизуются очень медленно. Реакцию замещения хлора проводят действием щелочи при 300 °С под давлением. Образуется соль фенола:



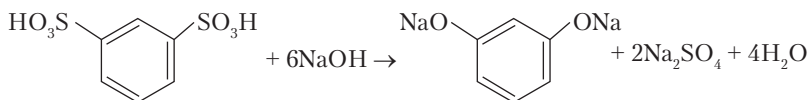
Далее вытесняют фенол углекислым газом:



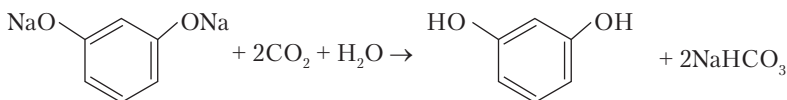
Более дешевый метод получения фенола основан на окислении кумола кислородом:



Многоатомные фенолы получают при щелочном разложении бензолсульфокислот:

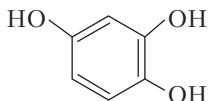


Далее выделяют двухатомный фенол *резорцин* углекислым газом:

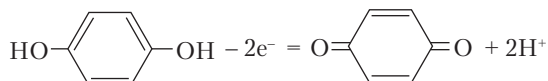


Химические свойства фенолов. Фенолы как слабые кислоты участвуют в реакции нейтрализации. Их соли обычно называют фенолятами. С солями некоторых *d*-элементов фенолы образуют окрашенные комплексные соединения. С хлоридом железа(III) появляется фиолетовое окрашивание. Эта реакция применяется для обнаружения фенола.

Фенол в обычных условиях постепенно окисляется кислородом, в результате чего вещество розовеет. Очень быстро окисляется трехатомный фенол пирогаллол:



Раствор пирогаллола применяется для количественного определения кислорода в газовых смесях. Наиболее простая и при этом обратимая реакция окисления идет с двухатомным фенолом *гидрохиноном*:



Продукт реакции называется 1,4-бензохинон, или просто *хинон*. По окислительным свойствам хинон немного слабее, чем ион Fe^{3+} .



Задание 16.14. Напишите реакцию окисления гидрохинона хлоридом серебра в щелочной среде.

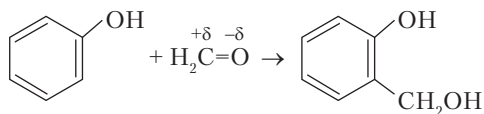
Реакции электрофильного замещения. Фенолы участвуют в реакциях замещения с теми же реагентами, как и ароматические углеводороды, но реакции идут намного быстрее. Направляющее действие гидроксила в ароматических соединениях нам известно — это *о*- и *р*-положение (+М-эффект, с. 469). Фенол обесцвечивает бромную воду с образованием осадка трибромфенола. Эта реакция также используется для качественного обнаружения фенола.



Задание 16.15. Напишите структурную формулу продукта реакции фенола с бромом.

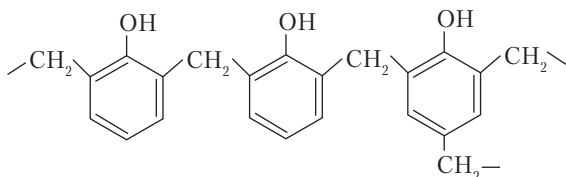
Задание 16.16. Напишите реакцию нитрования фенола до динитрофенола.

Фенол реагирует и со слабыми электрофильными реагентами, как, например, формальдегид CH_2O :



Поскольку в этой реакции участвуют два органических вещества, ее можно назвать электрофильной в отношении фенола и нуклеофильной в отношении формальдегида. Образовавшиеся как *орто*-, так и *пара*-гидроксиметилфенолы реагируют далее

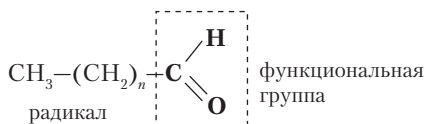
с фенолом, образуя высокомолекулярные соединения — фенол-формальдегидные смолы, которые широко используются для производства пластмасс:



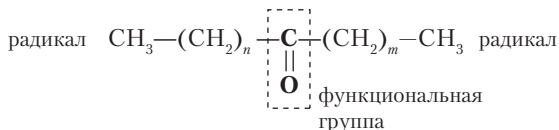
16.4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЯ — АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу $C=O$. В альдегидах карбонил находится на конце углеродной цепи, поэтому он соединен также с водородом.

Группу $-CHO$ в целом рассматривают как функциональную группу альдегидов:



В единственном из альдегидов формальдегиде (метанале) функциональная группа связана не с углеводородным радикалом, а только с атомом водорода. В кетонах функциональная группа $C=O$ связана с двумя углеводородными радикалами, например:



Альдегиды и кетоны с предельными радикалами имеют одну и ту же общую формулу $C_nH_{2n}O$, но первый член в гомологическом ряду альдегидов — метаналь ($n = 1$), а в гомологическом ряду кетонов — пропанон ($n = 3$). Наиболее широко известные оксосоединения — формальдегид и ацетон. Водный 37%-й раствор формальдегида называют *формалин*. Он имеет характерный

раздражающий запах. Формалин применяется в качестве консерванта анатомических препаратов. В разбавленном виде используется для дезинфекции кожных покровов. Ацетон служит растворителем красок, лаков, жиров, полимерных смол. Его мировое производство — более 3 млн тонн в год.



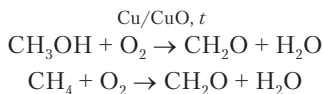
Задание 16.17. Напишите структурные формулы и названия всех изомерных альдегидов и кетонов при $n = 4$.

Альдегиды и кетоны более летучие соединения, чем спирты с тем же углеродным скелетом, так как не образуют водородных связей. Метаналь при обычных условиях газ, этаналь — вещество с температурой кипения 20 °С. Его можно назвать как очень летучей жидкостью, так и легко сжижающимся газом. Низшие альдегиды хорошо растворимы в воде. Физические и химические свойства веществ этих классов определяются наличием полярной группы $C=O$.

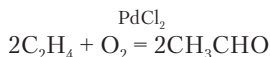


Смещение электронной пары π -связи к кислороду позволяет атому углерода принимать электронную пару реагента. Поэтому для альдегидов и кетонов особенно характерны реакции нуклеофильного присоединения (A_N), дающие очень много практически важных органических веществ разных классов. По реакционной способности оксосоединения располагаются в следующий ряд: формальдегид >> остальные альдегиды >> кетоны.

Получение альдегидов и кетонов. Формальдегид получают в больших количествах каталитическим окислением метанола, а также метана:



Не менее практически важен этаналь, чаще называемый ацетальдегид. Его получают гидратацией ацетилена и каталитическим окислением этилена:



Альдегиды и кетоны образуются при окислении первичных и вторичных спиртов. К общим методам получения альдегидов и кетонов относится также гидролиз галогенпроизводных углеводородов с двумя атомами галогена у одного атома углерода.

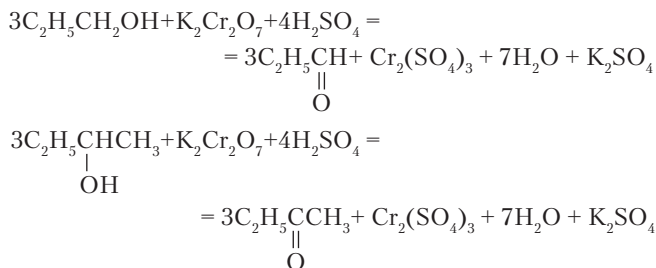


Задание 16.18. Напишите реакции получения пропанона и пропаналя из хлорпроизводных.



Пример 16.4. Из следующего набора веществ возьмите те, с применением которых можно получить пропаналь и бутанон в одну стадию: а) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; е) H_2SO_4 ; ж) H_2O ; з) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Напишите уравнения реакций.

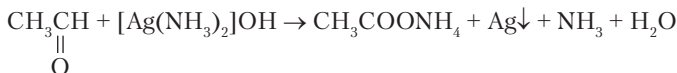
Решение. Пропаналь можно получить окислением пропанола-1 (б), бутанон — окислением бутанола-2 (г). Реакции проводят в водной кислой среде. В качестве окислителя можно взять дихромат калия.



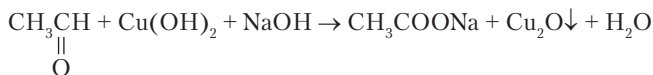
Химические свойства альдегидов и кетонов. Оксосоединения проявляют обычное свойство органических веществ — способность гореть. Альдегиды к тому же — активные восстановители, окисляющиеся до кислот:



Характерными изменениями сопровождаются реакции окисления альдегидов комплексом диамминсеребра(I) и гидроксидом меди(II). В первом случае на хорошо отмытой стенке сосуда оседает зеркальный слой серебра:

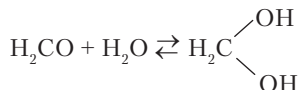


Во второй реакции выпадает оранжево-красный осадок оксида меди(I):



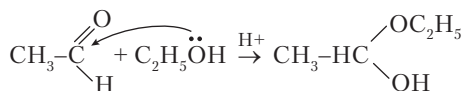
Задание 16.19. Составьте уравнения двух последних реакций. Что представляют собой продукты окисления этанала?

Реакции присоединения. Альдегиды и кетоны присоединяют молекулы многих неорганических и органических веществ по механизму A_N , так как на атоме углерода в карбонильной группе имеется положительный заряд. Почти весь формальдегид в водном растворе гидратирован и находится в виде гидроксильного производного, подобного угольной кислоте:

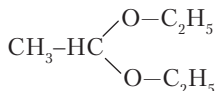


При разделении воды и формальдегида продукт присоединения полностью распадается и в индивидуальном состоянии не существует. Другие альдегиды гидратируются в меньшей степени, чем H_2CO , а кетоны не гидратируются.

Альдегиды присоединяют молекулы спиртов, образуя *полуацетали*:

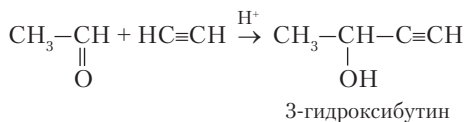


При избытке спирта в полуацетале замещается гидроксогруппа, и образуется еще более устойчивый ацеталь:



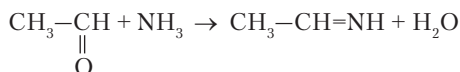
Ацетали и полуацетали отличаются от изученных ранее веществ тем, что в них к sp^3 -атому углерода присоединены два атома кислорода. Бóльшая устойчивость полуацеталей и ацеталей по сравнению с веществами типа угольной кислоты и гидратированного формальдегида объясняется тем, что в них имеются углеводородные радикалы вместо очень подвижных протонов.

К оксосоединениям присоединяются по механизму A_N и многие другие молекулы. Среди них магнийиодалкилы (см. выше), аммиак, ацетилен, гидросульфиты. При присоединении ацетилена удлиняется цепь атомов углерода:

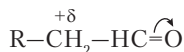


Задание 16.20. Предложите реакции для превращения 3-гидроксibuтина в бутadiен.

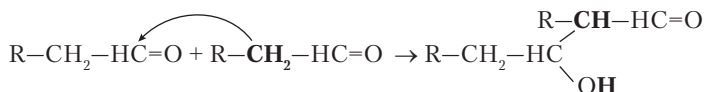
Аммиак присоединяется к оксосоединениям, образуя аминoгруппу, но при последующем отщеплении воды получается *имин*:



В альдегидах под влиянием кислорода проявляется положительный заряд на α -углеродном атоме (соседнем с карбонильной группой), и его водород приобретает некоторую подвижность:



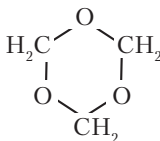
Поэтому молекула альдегида сама может выступать в роли электрофильного реагента относительно другой молекулы. В щелочной среде идет реакция, называемая *альдольной конденсацией*, так как продукт реакции представляет собой одновременно альдегид и спирт:



Задание 16.21. Напишите реакцию альдольной конденсации пропаналя. Назовите продукт реакции.

В разделе 16.2 рассмотрено образование полимерного вещества из фенола и формальдегида. Очень активный формальдегид и без участия других веществ постепенно полимеризуется

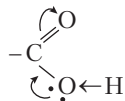
в растворах. В водной среде образуется циклический продукт триоксан:



При упаривании водного раствора формальдегида в вакууме образуется белый порошок *параформ*, $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Он применяется в горючих смесях, называемых *сухой спирт*. При нагревании параформ деполимеризуется, выделяя формальдегид. При наличии извести полимеризация формальдегида приводит к образованию углеводов.

16.5. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

При добавлении еще одной связи атома углерода с кислородом возникает новая функциональная группа *карбоксил* $-\text{COOH}$, которая проявляет кислотные свойства. Вещества, содержащие эту группу, называют органическими или карбоновыми кислотами. Даже наиболее слабые из органических кислот — предельные одноосновные кислоты — по силе лишь немного уступают плавиковой кислоте и сильнее сероводорода. При наличии в молекуле кислоты кратных связей и других функциональных групп кислотные свойства усиливаются. Свойства карбоксильной группы связаны с мезомерным эффектом двух атомов кислорода. Карбонильный кислород оттягивает на себя электроны π -связи, а кислород гидроксигруппы передает свободную электронную пару на образование связи с углеродом. Это приводит к смещению электронов σ -связи от водорода к кислороду:



Однако увеличение полярности связи $\text{O}-\text{H}$ — не главная причина усиления кислотных свойств карбоксила. Мезомерный эффект обеспечивает дальнейший отток электронной плотности

от кислорода гидроксogруппы при потере протона. В ионизированной карбоксильной группе π -связь и избыточный заряд де-локализуются, за счет чего уменьшается возможность обратного присоединения протона:



Наличие гидроксogруппы в составе карбоксильной группы препятствует реакциям нуклеофильного присоединения водородсодержащих молекул по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ (как в альдегидах), так как за стадией присоединения следует отщепление молекулы воды. Вместо реакций присоединения кислотам свойственны реакции нуклеофильного замещения, S_N .

Органические кислоты способны превращаться в различные *функциональные производные* как в результате замещения водорода (соли), так и в результате замещения гидроксogруппы (сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды).

Практическое применение органических кислот и их производных еще шире, чем применение спиртов и оксосоединений. Очень велико биологическое значение кислот, в особенности гетерофункциональных кислот.



Задание 16.22. Приведите примеры использования органических кислот в домашнем хозяйстве.

В качестве основы класса карбоновых кислот можно рассматривать гомологический ряд предельных одноосновных (монокарбоновых) кислот с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$:

- $n = 1$, HCOOH — муравьиная кислота (метановая кислота);
- $n = 2$, CH_3COOH — уксусная кислота (этановая кислота);
- $n = 3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ — пропионовая кислота;
- $n = 4$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ — масляная кислота;
- $n = 5$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ — валериановая кислота;
- $n = 6$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ — капроновая кислота;
- ...
- $n = 14$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ — миристиновая кислота;
- $n = 16$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ — пальмитиновая кислота;
- $n = 18$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — стеариновая кислота.

Почти каждое название кислоты в приведенном списке кажется знакомым. Три последние кислоты с большими углеводородными радикалами относят к *вышшим* карбоновым кислотам.

Задание 16.23. Напишите названия по систематической номенклатуре для кислот с n равным 3, 4, 5 и 6.

Задание 16.24. Рассмотрите возможность существования изомерных кислот, содержащих 3 и 4 атома углерода. Напишите их структурные формулы.

Есть также гомологические ряды двухосновных кислот, непредельных кислот, ароматических кислот и др. Некоторые из них — также хорошо известные вещества, содержащиеся в листьях растений, участвующие в процессах превращения веществ в клетках живых организмов, применяемые для производства полимеров и в качестве лекарств (табл. 16.2).

Таблица 16.2

Некоторые гомологические ряды органических кислот

Ряд	Примеры	Формула
Двухосновные (дикарбоновые) предельные	Щавелевая	HOOC-COOH
	Малоновая	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
	Янтарная	$\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$
	Глутаровая	$\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-COOH}$
Одноосновные непредельные	Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$
	Метакриловая	$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-COOH}$
	Олеиновая	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH=CH(CH}_2)_7\text{-COOH}$
	Линолевая	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$
	Линоленовая	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$
Ароматические	Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$
	Фталевые кислоты (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$



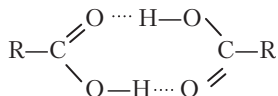
Задание 16.25. Известны maleиновая и фумаровая кислоты с формулой HOOC-CH=CH-COOH . Какой здесь возможен тип изомерии?

Некоторые двухосновные и непредельные кислоты значительно сильнее, чем уксусная кислота и ее гомологи. Из кислот

в табл. 16.2 самая сильная — щавелевая кислота. Двойные связи карбоксильных групп здесь сопряжены, и этим обеспечивается более сильная делокализация отрицательного заряда в остатке кислоты после диссоциации иона водорода.

Первые члены гомологических рядов кислот хорошо растворимы в воде. Некоторые кислоты (укусная, муравьиная) неограниченно смешиваются с водой. Укусную кислоту используют для консервирования пищевых продуктов и как приправу. Но это не означает, что органическая кислота безвредна и безопасна. Безводная («ледяная») укусовая кислота при попадании на кожный покров быстро проникает вглубь и оставляет на коже долго не заживающие язвы. Она опаснее, чем серная кислота.

Карбоксильная группа образует водородные связи как с водой, так и с другой карбоксильной группой:



При переходе к высшим членам гомологических рядов растворимость кислот постепенно уменьшается и появляется свойство поверхностной активности.

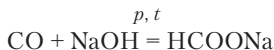
Получение карбоновых кислот. При изучении свойств углеводородов и альдегидов уже встречались некоторые реакции образования кислот. Это каталитическое окисление бутана, окисление алкинов и альдегидов.



Задание 16.26. Напишите по одному уравнению перечисленных реакций.

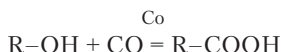
Во всем мире ежегодно производится до 4 млн тонн уксусной кислоты. В этом производстве наибольшее значение имеет окисление бутана (и пентана) и ацетальдегида. Пищевую уксусную кислоту получают *уксуснокислым* брожением этанола.

Натриевая соль муравьиной кислоты получается из неорганических веществ:



Затем выделяют муравьиную кислоту перегонкой с H_2SO_4 . При наличии готовых солей из них получают и другие кислоты.

Общим методом получения кислот является *оксосинтез* — присоединение оксида углерода(II) к спиртам в присутствии кобальта:



Уже известные нам реактивы Гриньяра могут быть применены и для получения кислот:



Высшие карбоновые кислоты получают гидролизом жиров (см. ниже).



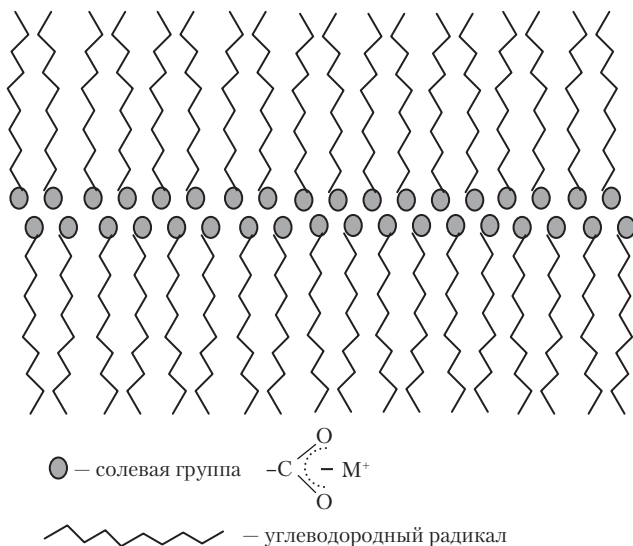
Задание 16.27. Напишите реакцию гидролиза хлорпроизводного $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_3$. Сделайте вывод о возможном применении хлорпроизводных этого типа.

Задание 16.28. Напишите 4 уравнения реакций для получения масляной кислоты.

Химические свойства органических кислот. Карбоновые кислоты обратимо диссоциируют в растворах и проявляют все общие свойства кислот. В реакциях с основаниями, основными оксидами, карбонатами и подобными им солями образуются соли карбоновых кислот. Соли низших членов гомологических рядов представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде. У солей гексановой и следующих за ней кислот появляется свойство поверхностной активности. Кроме того, длинный углеводородный радикал препятствует кристаллизации вещества, и оно находится в особом состоянии — в виде *слоистых мицелл*. Это состояние мы встречаем на примере мыла. В мыле имеются двойные слои, объединяющие солевые группы -COOM ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) и углеводородные радикалы (рис. 16.2). Соли органических кислот имеют названия, часто не совпадающие с русскими названиями кислот:

Кислота	Название солей
Муравьиная	Формиаты
Уксусная	Ацетаты

Кислота	Название солей
Пропионовая	Пропионаты
Масляная	Бутираты
Щавелевая	Оксалаты
Янтарная	Сукцинаты

**Рис. 16.2.** Двойные слои (мицеллы) мыла

Ионы многоосновных органических кислот и металлов с зарядом +2 и более образуют комплексные соединения:



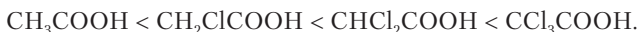
Вещество триоксалатоферрат(III) калия выделяется из насыщенного раствора в виде салатно-зеленых кристаллов, темнеющих под действием света.



Задание 16.29. Напишите четыре химические реакции, характеризующие кислотные свойства уксусной кислоты.

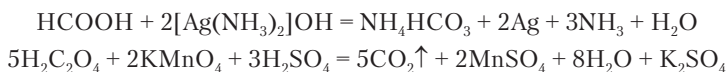
Задание 16.30. Найдите в разделе 15.1 химическую реакцию, характеризующую свойства солей карбоновых кислот.

Галогенозамещенные кислоты проявляют более сильные кислотные свойства, чем исходные карбоновые кислоты, например:

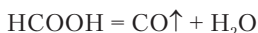


Задание 16.31. Объясните влияние атомов хлора на кислотные свойства веществ в приведенном ряду.

Муравьиная и щавелевая кислоты отличаются от других карбоновых кислот отсутствием углеводородных радикалов. Они проявляют восстановительные свойства:

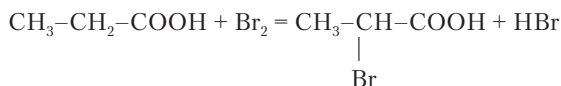


Муравьиная кислота неустойчива сама по себе и медленно разлагается по реакции:



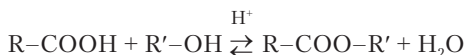
При наличии концентрированной серной кислоты эта реакция идет быстро и применяется для получения оксида углерода(II) в лаборатории.

Радикалы карбоновых кислот также могут участвовать в химических реакциях. В радикалах предельных кислот наиболее реакционноспособен углеродный атом под номером 2, или α -углерод, соседний с карбоксильной группой. Хлор или бром замещают водород в α -положении при наличии красного фосфора:



Задание 16.32. Напишите реакцию присоединения хлороводорода к акриловой кислоте. Учитывайте влияние карбоксильной группы.

Реакции нуклеофильного замещения S_N . Карбоновые кислоты реагируют со спиртами в присутствии сильной кислоты (H_2SO_4):



Это реакция *этерификации*, продукт которой — сложный эфир. Сложные эфиры, сочетающие остатки разных кислот

и спиртов, — это летучие вещества, многие из которых имеют приятный запах. Их применяют в качестве *эссенций* в пищевой промышленности. Так, сложный эфир масляной кислоты и этанола (этилбутират) имеет запах ананаса, а еще лучше сказать — придает ананасу запах ананаса. Используются разные системы названий сложных эфиров. По систематической номенклатуре они составляются подобно названию соли с обозначением углеводородного радикала R' в виде приставки. По традиционной системе берутся названия кислоты и спирта с добавлением слова *эфир*.



Пример 16.5. Как может быть назван сложный эфир HCOOC_3H_7 ?

Решение: 1) пропилформат; 2) муравьинопропиловый эфир.

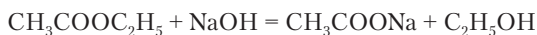
Общие формулы гомологических рядов сложных эфиров и карбоновых кислот совпадают. Поэтому при одинаковом числе атомов углерода кислота и сложный эфир оказываются изомерами. Так, этилацетат и масляная кислота — изомеры с формулой $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. На этой паре веществ можно сравнить летучесть кислот и эфиров:

	Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Масляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	77,1	163,5



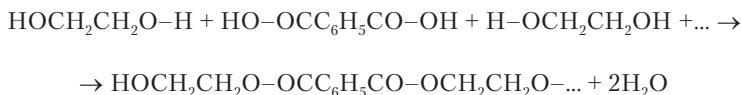
Задание 16.33. Объясните более низкую температуру кипения сложного эфира по сравнению с кислотой.

Своей летучестью сложные эфиры похожи на простые эфиры. Поэтому оба класса веществ и получили близкие названия. Но сложные эфиры отличаются более выраженной обратимостью реакции этерификации и быстрым гидролизом при наличии щелочи. Реакцию сложного эфира со щелочью называют *омылением*:



Этерификация может приводить к образованию полимеров, называемых *полиэфирами*. Для получения полиэфира берут двухосновную кислоту и двухатомный спирт. Большое распро-

странение получил полимер *p*-фталевой (терефталевой) кислоты с этиленгликолем:

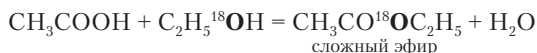


Волокно, изготовленное на его основе, называют лавсаном¹.



Задание 16.34. Напишите структурную формулу для участка цепи полиэфира, записанного в уравнении реакции.

Исследователей интересовал вопрос, в каком веществе идет замещение гидроксогруппы при этерификации — в кислоте или спирте? Это удалось установить, когда был поставлен опыт по этерификации кислоты спиртом, обогащенным стабильным изотопом кислорода ¹⁸O:

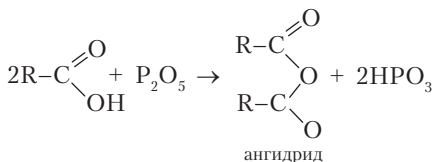
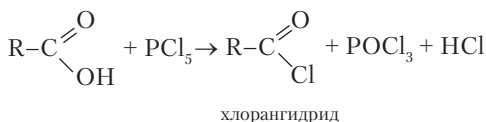


Оказалось, что «меченый» атом кислорода переходит в состав эфира. Очевидно, что гидроксогруппа замещается в кислоте. Таким образом, этерификация — это реакция нуклеофильного замещения на атоме углерода карбоксильной группы:



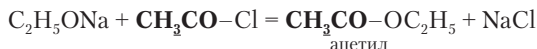
Сложные эфиры относят к *функциональным производным* карбоновых кислот. Еще две разновидности функциональных производных получают при реакциях карбоновых кислот с галогенидами и оксидом фосфора(V). В обоих случаях в карбоксильной группе замещается гидроксогруппа:

¹ *Лавсан* — это сокращение от «лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук».

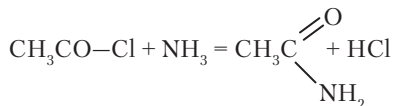


Остаток уксусной кислоты без гидроксогруппы называется *ацетил*, остаток муравьиной кислоты — *формил*. Общее название остатка органической кислоты после отнятия гидроксогруппы — *ацил*.

Ангидриды и галогенангидриды очень реакционноспособные вещества, позволяющие *ацилировать* разнообразные молекулы. Взяв этилат натрия и ацетилхлорид (хлорангидрид уксусной кислоты), получим сложный эфир:



При реакции хлорангидридов кислот с аммиаком получается еще одна разновидность функциональных производных — *амиды* кислот:



Задание 16.35. Напишите реакцию получения этилбутирата с применением ангидрида кислоты.

Задание 16.36. Перечислите продукты, образующиеся при действии оксида фосфора(V) на смесь уксусной и пропионовой кислот. Напишите уравнения реакций.

16.6. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Функциональные группы в гетерофункциональных веществах могут находиться в любых сочетаниях, образуя спиртоальдегиды,

альдегидокетоны и т.д. Если гетерофункциональное соединение содержит карбоксильную группу, то его называют кислотой. Наличие кислотной группы почти всегда обнаруживается в первую очередь по pH раствора, окрашиванию индикатора, и естественно следует отнести такое вещество именно к кислотам.

Несколько гетерофункциональных кислот играют важную роль в процессе окисления глюкозы в клетках живых организмов. Их целесообразно привести в качестве примеров таких веществ (табл. 16.3). Из формул в таблице видно, что это кетокислоты и спиртокислоты. В таблице имеется и пример трехосновой кислоты — лимонная кислота.

Таблица 16.3

Природные гетерофункциональные кислоты

Кислота	Формула	Название аниона и солей
Пировиноградная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Пируваты
Молочная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Лактаты
Щавелевоуксусная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Оксалоацетаты
Яблочная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Малаты
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Цитраты

Дополнительные функциональные группы влияют на карбоксильную группу, усиливая кислотные свойства. Об этом можно судить по резкому кислому вкусу лимонов, кислых яблок и др. В условиях слабощелочной внутренней среды клеток в организме человека все эти кислоты ионизированы и присутствуют в виде солей, диссоциированных на ионы.

Для гетерофункциональных кислот характерен еще один вид изомерии, который мы пока не рассматривали, хотя он и возможен у веществ всех классов. Это *энантиомерия* — существование асимметричных объектов в виде *правой* и *левой* разновидностей. Такие объекты часто встречаются в жизни. Не будем напрягать память. Достаточно посмотреть на свои руки: правая и левая рука являются именно интересующими нас асимметричными объектами. Характерное свойство правых и левых объектов состоит в том, что *правое* выглядит в зеркале как *левое*, а левое как *правое*.

Правые и левые разновидности имеют и асимметричные молекулы. Они называются энантиомерами. Асимметрия в органических молекулах возникает при условии, что имеется хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями. В табл. 16.3 имеются примеры таких веществ — это молочная и яблочная кислоты. Рассмотрим энантиомеры молочной кислоты (рис. 16.3). Асимметрический атом углерода обозначен точкой в центре воображаемого тетраэдра (пунктирные линии). Сплошными линиями показаны связи углерода с заместителями. Рассматривая эту схему, желательно понять, что ни при каких поворотах в пространстве одного из тетраэдров все 4 заместителя не расположатся так же, как в другом тетраэдре¹. Это и означает, что перед нами две разные молекулы, относящиеся одна к другой как предмет и его отражение в зеркале.

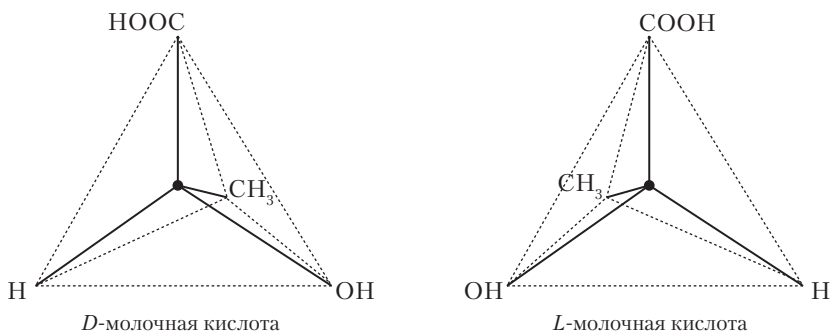
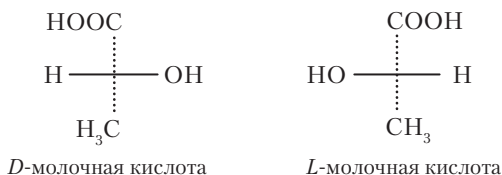


Рис. 16.3. Энантиомеры молочной кислоты

¹ Проще это сделать на моделях из четырех разных пластилиновых шариков на палочках, воткнутых в один центральный шарик.

Если представить себе, что тетраэдры (см. рис. 16.3) немного поворачивают и в результате этого расположенные спереди ребра Н–ОН и НО–Н проектируются на середину заслоненного ребра НООС–СН₃, то получаются *проекционные* формулы энантиомеров, в которых обозначают только эти два ребра и заместители:



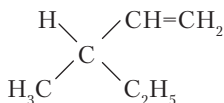
По множеству свойств два энантиомера почти неотличимы один от другого. При обычных химических реакциях они получаются в равном количестве. Имеется лишь одно различие в физических свойствах: правый и левый изомеры вращают в противоположные стороны плоскость поляризованного луча света, проходящего через раствор вещества. Только такое оптическое исследование позволяет констатировать, что это разные вещества. Поэтому энантиомерию называют еще *оптической* изомерией. Различие двух энантиомеров по химическим свойствам начинает проявляться при взаимодействии их с энантиомерами других веществ. Это понятно из следующего примера. Правая и левая перчатки в паре очень похожи, так как это энантиомеры. Однако, когда их надевают на руки, проявляется различие между перчатками, поскольку руки тоже энантиомеры.

Энантиомерия могла бы считаться далеким от жизни химическим явлением, если бы в живых организмах левые и правые изомеры выполняли совершенно одинаковую роль в силу своего естественного сходства. На самом деле в клетках синтезируются только определенные энантиомеры в каждом классе биологически необходимых веществ. Например, белки строятся только из левых энантиомеров аминокислот, а глюкоза, образующаяся в листьях растений, — правый энантиомер. Биологический смысл и происхождение избирательности жизни к энантиомерам не ясны.



Пример 16.6. Напишите формулу простейшего алкена, имеющего энантиомеры.

Решение. Напишем асимметрический атом углерода **C**, присоединим к нему простейшую ненасыщенную группу винил $\text{CH}=\text{CH}_2$, а далее — водород и алкилы в порядке усложнения:



Этот углеводород называется 3-метилпентен-1. Наличие в нем атома с четырьмя разными заместителями означает, что он существует в виде правого и левого энантимеров.

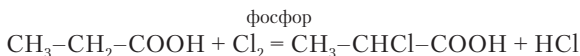
Вернемся к гетерофункциональным кислотам. Они получают разными способами. Например, превратив альдегид в альдоль, можно далее окислить альдегидную группу и получить спиртокислоту. Чаще гетерофункциональные кислоты получают через галогенпроизводные.



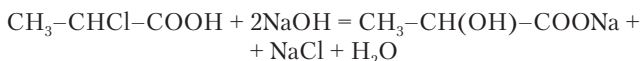
Пример 16.7. Как получить α -гидроксипропионовую кислоту из пропионовой кислоты?

Решение

1. Хлорируют пропионовую кислоту:



2. Гидролизуют α -хлорпропионовую кислоту, получая соль α -гидроксипропионовой кислоты:



В кислой среде анион соли перейдет в кислоту:

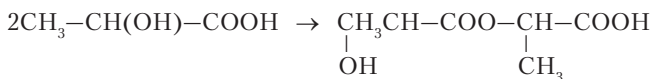


Свойства конкретных гетерофункциональных кислот определяются имеющимися функциональными группами.

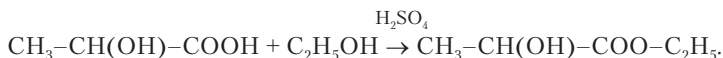


Пример 16.8. Какие реакции возможны при нагревании молочной кислоты с серной кислотой и при добавлении к этой смеси этанола?

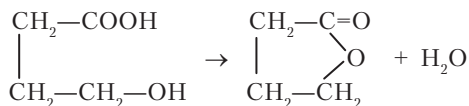
Решение. В первом случае возможна димеризация молочной кислоты за счет образования эфирных связей:



Во втором случае будет этерифицироваться карбоксильная группа спиртом:



У гетерофункциональных соединений возможны различные внутримолекулярные превращения. Например, при внутримолекулярной этерификации 4-гидроксипутановой кислоты образуются молекулы циклического продукта *лактона*:



Вопросы и задачи

1. Какие изомеры $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ могут вступать в реакцию с калием? Напишите уравнения реакций.
2. Какую реакцию используют для качественного определения фенола?
3. С каким веществом реагируют и спирты, и фенолы? Напишите уравнения реакций в общем виде для обоих классов.
4. Напишите реакции, соответствующие превращению бутанола-1 в бутанон.
5. Предложите реакции для превращения пропаналя в пропин.
6. Какие реакции могут протекать между этанолом, HCl , NaOH и CuO попарно?
7. При дегидратации первичного спирта $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ с разветвленным углеродным скелетом выделился алкен, который смешали с равным объемом азота. Плотность полученной газовой смеси оказалась равной плотности пропана. Установите строение спирта.
8. Из какого вещества в результате последовательных реакций гидролиза и дегидратации можно получить диизопропиловый эфир? Напишите уравнения реакций.
9. Имеются 1-хлорбутан, пропен, вода KMnO_4 и серная кислота. Получите в 3 стадии изопропиловый эфир масляной кислоты.
10. К какому классу циклических соединений, содержащих только одну функциональную группу, могут относиться вещества $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$? Напишите структурные формулы двух соединений, относящихся к этому классу.
11. Напишите структурную формулу 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.
12. Какой из изомеров $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ способен реагировать с аммиачным раствором оксида серебра? Напишите уравнение реакции.

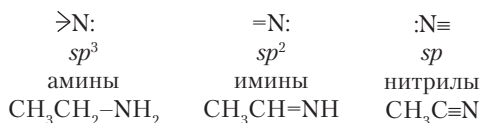
13. К водному раствору насыщенной монокарбоновой кислоты с неразветвленным скелетом добавили смесь Na_2CO_3 и K_2CO_3 до прекращения выделения газа, которого образовалось 1,12 л (н.у.). Суммарная масса солей оказалась 12 г. Установите структуру кислоты.
14. В каком направлении смещено равновесие реакции между пропионовой кислотой и монохлорацетатом натрия?
15. Какие изомеры $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ могут гидролизаться? Напишите уравнения реакций.
16. Напишите структурные формулы кислот и сложных эфиров с брутто формулой $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
17. Напишите формулу простейшего предельного спирта, имеющего энантиомеры.

Глава 17

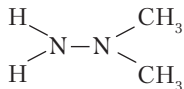
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Еще один химический элемент, часто входящий в состав органических соединений и играющий важнейшую роль в веществах живых организмов, — это азот. Соединения, содержащие азот, отличаются бóльшим разнообразием, чем кислородсодержащие. Это связано с тем, что азот трехвалентен и при этом имеет три гибридных состояния подобно атому углерода:



Есть также классы органических соединений, в которых атомы азота соединены между собой. Интересный пример — диметилгидразин, который применяется как топливо в космических ракетах:



Важное отличие азота от кислорода заключается в том, что азот может входить в органические соединения как в восстановленном, так и в окисленном состоянии. Электроотрицательность азота ($\chi = 3,0$) выше, чем у углерода ($\chi = 2,5$), и ниже, чем у кис-

лорода ($\chi = 3,5$). В приведенных выше примерах соединений азот связан с углеродом и водородом, и его $CO -3$. В соединениях, содержащих нитрогруппу, азот связан одновременно с кислородом и углеродом и находится в $CO +3$. Органические соединения с окисленным азотом содержат как бы внутренний запас окислителя. При наличии нескольких нитрогрупп в молекуле соединение становится взрывчатым. К веществам такого типа принадлежит 2,4,6-тринитротолуол (тротил).



Задание 17.1. Найдите в изученном материале примеры органических соединений, содержащих окисленный и восстановленный азот.

Восстановленный азот придает органическим соединениям те же, в принципе, свойства, как и кислород: полярность, кислотность и основность, способность образовывать водородные связи. Однако полярность азотсодержащих соединений меньше, а водородные связи слабее, чем у кислородсодержащих. Поэтому по некоторым физическим свойствам амины оказываются между углеводородами и спиртами. В то время как все спирты при обычных условиях — жидкости, некоторые амины — газообразные вещества (табл. 17.1).

Таблица 17.1

Соединение	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
Этан	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	–182,8	–88,6
Метиламин	$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	–93,5	–6,3
Метанол	$\text{CH}_3\text{—OH}$	–97,5	64,6



Задание 17.2. Объясните, почему триметиламин $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ при обычных условиях — газообразное вещество ($t_{кип} 2,9 ^\circ\text{C}$), а изомерный ему пропиламин $\text{NH}_2\text{—C}_3\text{H}_7$ — жидкость ($t_{кип} 47,2 ^\circ\text{C}$)?

Азот в состоянии sp^3 -гибридизации — хороший донор электронной пары. Поэтому, как известно, амины проявляют довольно сильные основные (донорные) свойства. В меньшей мере донорные свойства выражены у азота в состоянии sp^2 -гибридизации. Азотсодержащие органические вещества проявляют и кислотные свойства, но гораздо более слабые, чем кислородсодержащие.

Но при участии электронов азота в сопряжении с π -электронами углерода кислотные свойства усиливаются.

17.2. АМИНЫ

Аминами называются азотсодержащие органические вещества, в которых атом азота соединен с углеводородными радикалами (от одного до трех) и соответствующим числом атомов водорода. В зависимости от числа радикалов различают:

- первичные амины RNH_2 ;
- вторичные амины $\text{RR}'\text{NH}$;
- третичные амины $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$.



Задание 17.3. Сравните первичные, вторичные и третичные амины с аналогичными разновидностями спиртов. Одинаков ли смысл этой классификации?

Задание 17.4. Напишите формулы пяти вторичных аминов $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$.

Различают гомологические ряды предельных, непредельных, ароматических аминов. Следует заметить, что здесь также имеется различие в терминологии, если сравнивать спирты и амины. В ароматических спиртах гидроксогруппа должна быть связана с углеродом радикала, а не ароматического кольца. В случае азотсодержащих соединений вещество с группой NH_2 , связанной с ароматическим кольцом, тоже считается амином.



Задание 17.5. Напишите формулу амина, который можно считать веществом, аналогичным этандиолу (этиленгликолю). Назовите его по систематической номенклатуре.



Пример 17.1. Газообразная смесь вторичного предельного и непредельного амина с одинаковым числом атомов водорода имеет плотность, как у третьего члена гомологического ряда ацетилена. Установите формулы аминов и их возможные изомеры.

Решение. Установим среднюю молярную массу смеси. Третий член гомологического ряда ацетилена — это бутин C_4H_6 . Следовательно, $\bar{M} = 54$ г/моль. Простейший непредельный амин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $M = 58$, а простейший вторичный предельный амин $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $M = 45$. Они содержат по 7 атомов водорода. Судя по значению $\bar{M}$, это и есть искомые вещества. Возможен один изомер

|| диметиламина — этиламин $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, а изомер аминопропена — циклопропиламин.

Амины с небольшой молекулярной массой представляют собой жидкие или газообразные вещества, хорошо растворимые в воде. Они имеют неприятный запах, напоминающий запах аммиака. Специфический запах рыбы также связан с присутствием аминов. У высших аминов появляются те же особенности, какие отмечались у спиртов и кислот, — растворимость в воде уменьшается и появляется поверхностная активность.

Получение аминов. Один из способов получения аминов аналогичен получению спиртов. Это реакции галогенпроизводных углеводородов с аммиаком, идущие по механизму нуклеофильного замещения:



Амин здесь не может оказаться непосредственным продуктом реакции, так как образующийся хлороводород реагирует с ним как с основанием, давая соль амина. Для выделения *свободного* амина полученную соль обрабатывают щелочью:

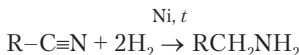
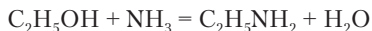


Галогенпроизводное углеводорода реагирует не только с аммиаком, но и с первичным амином. При этом образуется вторичный амин, а на следующей стадии — третичный амин.



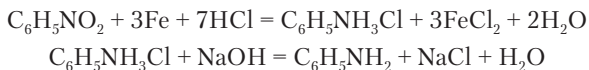
Задание 17.6. Напишите реакции метиламина и диметиламина с хлорметаном, а также реакции образующихся солей со щелочью.

Различные амины получают в результате реакций спиртов с аммиаком при $300\text{ }^\circ\text{C}$; катализатором служит Al_2O_3 . Амины получают также гидрогенизацией нитрилов.



Ароматические амины получают восстановлением нитросоединений. В качестве восстановителей используются металлы

в кислой среде. При восстановлении нитробензола образуется анилин:



Реакция восстановления нитросоединений открыта Н.Н. Зининым в 1842 г. В промышленности нитробензол восстанавливают водородом на никелевом катализаторе при $\sim 300^\circ\text{C}$. Анилин стал очень важным промежуточным продуктом (*полупродуктом*) химической промышленности, применяемым для производства красителей, полимеров, лекарств и др. Мировое производство анилина — свыше 1 млн тонн в год.

Химические свойства аминов. Амины относятся к числу веществ, способных гореть с образованием оксидов (CO_2 и H_2O) и азота N_2 .

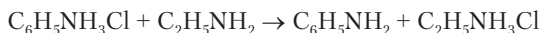
О том, что амины являются основаниями, уже говорилось в разделе 3.4. В этом отношении они сохраняют свойство аммиака, от которого производятся замещением водорода на углеводородные радикалы. Последние влияют на силу оснований. Воздействие индуктивного и мезомерного эффектов на основные свойства в целом противоположно их воздействию на кислотные свойства. Если предельные спирты по кислотным свойствам слабее воды, то предельные амины по основным — сильнее аммиака; если фенолы по кислотным свойствам значительно сильнее спиртов, то анилин по основным свойствам слабее предельных аминов.

В предельных аминах +I-эффект радикала повышает электронную плотность на азоте; поэтому увеличивается способность азота отдавать электронную пару для образования донорно-акцепторной связи. В анилине электронная пара азота участвует в сопряжении с ароматическими π -электронами и становится менее доступной для образования донорно-акцепторной связи. Поэтому вещества располагаются в следующий ряд по ослаблению основных свойств: предельные амины $> \text{NH}_3 >$ ароматические амины.



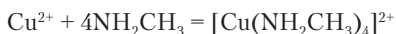
Пример 17.2. В каком направлении смещено равновесие реакции между этиламином и гидрохлоридом анилина?

Решение. Этиламин более сильное основание, чем анилин. Поэтому равновесие смещено в сторону образования анилина:



Задание 17.7. Напишите химические реакции, характеризующие основные свойства аминов: с водой, с кислотой, с солью, с кислой солью.

Амины в качестве оснований реагируют и с ионами металлов, образуя комплексные соединения. Ион металла выступает акцептором электронной пары азота, как и в случае реакций с аммиаком. Известно много комплексных соединений металлов *d*-блока с разнообразными аминами. При смешивании растворов сульфата меди и метиламина образуется интенсивно окрашенный раствор более чистого синего оттенка, чем в случае реакции с аммиаком.

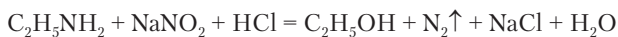


Диамины типа $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ дают более прочные комплексы, чем моноамины, так как каждая молекула имеет два донорных атома азота и присоединяется двумя донорно-акцепторными связями.

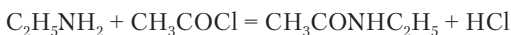


Задание 17.8. Напишите реакцию иона цинка с 1,2-диаминоэтаном. Координационное число цинка такое же, как у меди. Для продукта реакции напишите структурную формулу.

Первичные амины под действием азотистой кислоты (или нитрита натрия в кислой среде) *дезаминируются*, превращаясь в спирты:



В первичных и вторичных аминах водород аминогруппы замещается на углеводородные радикалы при реакциях с галогенпроизводными (см. получение аминов). Амин с галогенангидридом дает *замещенный* амид, в котором имеется радикал, связанный с азотом:

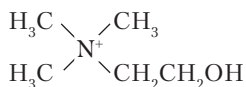



Задание 17.9. Напишите структурную формулу этого амида.

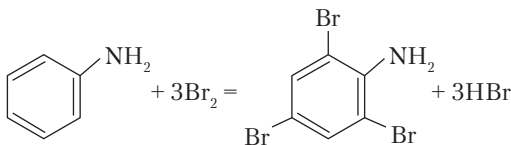
Третичные амины присоединяют галогенпроизводные углеводородов с образованием четырехзамещенных (четвертичных) солей аммония:



Это кристаллические, хорошо растворимые в воде вещества. В отличие от обычных солей аммония они не гидролизуются и не разлагаются щелочами. Катион этого типа *холин* играет важную роль в передаче нервного импульса:



В анилине и других ароматических аминах группа NH_2 проявляет положительный мезомерный эффект, ускоряя реакции электрофильного замещения в ароматическом радикале. Анилин обесцвечивает бромную воду, образуя при этом белый осадок триброманилина:



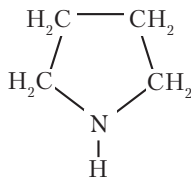
17.3. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Замкнутые структуры циклических органических соединений строятся не только из атомов углерода. В них могут находиться и другие атомы, как неметаллы, так и металлы. Вспомним уже имевшиеся примеры. На с. 506 приведена формула лактона с циклом, состоящим из 4 атомов углерода и одного атома кислорода. В комплексе меди с глицерином (с. 481) имеются два цикла с двумя атомами углерода и кислорода и с атомом меди, общим для обоих циклов. Очень часто в органических циклах присутствует азот. Соединения с циклами без сопряженных связей имеют вполне обычные свойства, характерные для соответствующего класса веществ.

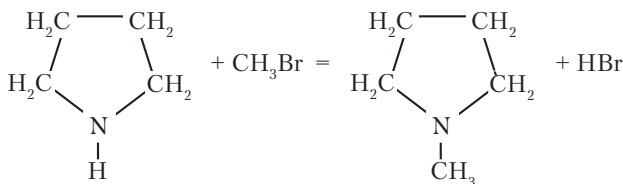


Пример 17.3. Пирролидин C_4H_9N имеет пятичленное кольцо из азота и 4 атомов углерода. Охарактеризуйте это соединение. Напишите пример химической реакции.

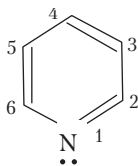
Решение. Нарисуем структурную формулу, из которой видно, что это циклический вторичный амин:



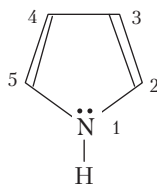
Напишем реакцию с бромметаном:



Особые свойства возникают у гетероциклических соединений с ароматической системой π -связей. Вещества именно этого типа играют исключительно важную роль в биологии: они обеспечивают хранение и передачу наследственной информации, синтез сложных молекул белков, поглощение кислорода воздуха в легких и др. Простейшие ароматические гетероциклы, содержащие азот, — пиридин C_5H_5N и пиррол C_4H_5N :



пиридин



пиррол

Эти вещества представляют собой жидкости с температурой кипения выше, чем у воды. У пиррола небольшая растворимость, а пиридин неограниченно смешивается с водой. Запах пиррола напоминает хлороформ, а у пиридина своеобразный, очень неприятный запах.

В обоих гетероциклах азот находится в состоянии sp^2 -гибридизации. В пиридине он дает в сопряженную систему электронов один электрон и сохраняет свободную пару электронов. Вещество имеет основные свойства, однако значительно ослабленные влиянием ароматического кольца. Азот такого типа в гетероциклах называют *пиридиновым*. В пирроле 4 атома углерода имеют по одному электрону на негибридных p -орбиталях, и до ароматического комплекта недостает уже двух электронов. Этот недостаток восполняет азот, но при этом у него не остается свободной электронной пары. Такой атом азота называют *пиррольным*. Он не придает веществу основных свойств. Водород, связанный с пиррольным азотом, приобретает способность к замещению на атом металла, т.е. соединение становится кислотой, хотя и крайне слабой — приблизительно как этанол. При сильном нагревании его с твердым гидроксидом калия происходит замещение водорода и образуется C_4H_4NK . При действии кислот пиррол превращается в смолу неопределенного состава.

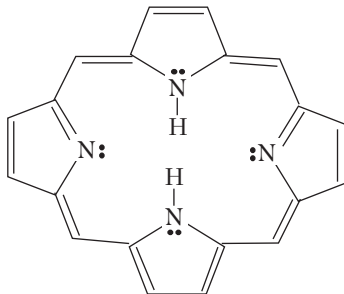
Пиридин и пиррол легко вступают в реакции электрофильного замещения и образуют многочисленные производные. У пиридина замещение идет преимущественно на атомах углерода 3 и 5 (β -положение относительно азота), а у пиррола — на атомах 2 и 5 (α -положение относительно азота).



Задание 17.10. Напишите реакции пиридина и пиррола с хлорэтаном в присутствии хлорида алюминия.

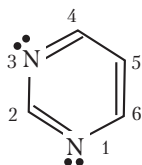


Пример 17.4. Четыре пиррольных кольца, соединенных группами CH , образуют порфин, производные которого входят в состав гемоглобина. Определите, является ли порфин ароматической системой?

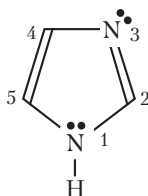


Решение. Рассматривая структурную формулу порфина, приходим к выводу, что все 11 π -связей и две электронные пары азота сопряжены между собой. В сумме это дает 26 электронов, что соответствует формуле ароматичности $4n + 2$. Следовательно, порфин — ароматическое гетероциклическое соединение. Для данной молекулы $n = 6$.

В ароматических гетероциклах может содержаться два и более атомов азота. К таким структурам относятся пиримидин $C_4H_4N_2$ и имидазол $C_3H_4N_2$:



пиримидин



имидазол

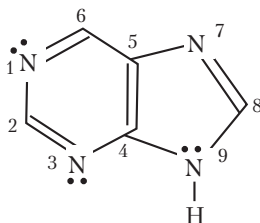
Имидазол и пиримидин также дают биологически важные производные.

Известен гетероцикл тетразол CH_2N_4 , в котором 4 атома азота и лишь один атом углерода. Циклические молекулы, состоящие только из атомов азота, не известны. Они неустойчивы и, что самое главное, имеют небольшие энергии активации в реакциях разложения.



Задание 17.11. Определите, какого типа атомы азота имеются в пиримидине и имидазоле.

Известны и многоядерные гетероциклические соединения, наиболее важным из которых является пурин $C_5H_4N_4$:



Рассматривая формулу пурина, можно заметить, что он сочетает кольца пиримидина и имидазола, причем у них имеются общие атомы углерода ^4C и ^5C .



Задание 17.12. Нарисуйте структурную формулу 6-аминопурина.

Вещество, изображенное при выполнении последнего задания, называется аденин. Аденин и другие замещенные производные пиримидина и пурина, называемые азотистыми основаниями, имеют фундаментальное значение в биологии. Чередованием их в составе нуклеиновых кислот создается генетический код.

Вопросы и упражнения

1. Какие вещества называются аминами. Приведите формулы и названия двух аминов.
2. Напишите структурные формулы первичного, вторичного и третичного амина с суммарной формулой $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$.
3. Напишите возможные структурные формулы (не менее 3) $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$. Назовите написанные вещества.
4. Приведите уравнение реакции получения третичного амина.
5. Напишите структурные формулы гомоциклического и гетероциклического соединений $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$.
6. Какие ионы образуются при растворении этандиамина в воде? Напишите уравнение реакции.
7. Напишите уравнение реакции анилина с уксусной кислотой в растворе.
8. Приведите пример двух органических солей, состоящих из 4 элементов, в одной из которых нет кислорода.
9. Напишите уравнения реакций получения третичного амина с разными радикалами.
10. Приведите структурные формулы всех третичных изомеров гексиламина с неразветвленными радикалами.
11. Приведите формулу простейшего амина, имеющего *цис*- и *транс*-изомеры.
12. Напишите реакцию между метиламином и одним из следующих веществ: пропанол-2, этаналь, диэтиловый эфир.
13. Смеси неона с метиламином и азота с хлороводородом имеют одинаковую плотность $1,2 \text{ г/л}$ (20°C , 100 кПа). Смеси объединили, получив новую смесь двух газов. Найдите ее плотность при тех же условиях.

Глава 18

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

18.1. ХИМИЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Химические процессы и отдельные реакции можно условно разделить на три категории.

1. Процессы в неживой природе, протекающие главным образом в атмосфере и гидросфере. Это относительно немногочисленные реакции при участии воды, углекислого газа, азота, углеводородов, медленно выходящих из недр Земли, продуктов вулканических выбросов. На безжизненных планетах (Марс) такие процессы протекают в «чистом» виде. С некоторыми оговорками сюда можно добавить и реакции кислорода, так как он в основном является продуктом фотосинтеза в клетках, имеющих хлорофилл. На Земле процессы минеральной природы множеством путей переплетаются с жизнедеятельностью живых организмов.

2. Технологические процессы и лабораторные эксперименты, планируемые, создаваемые и проводимые человеком. В предыдущих главах данного пособия рассказано преимущественно о таких процессах. Вся эта химия лишь в незначительной части осуществляется в природе. Своей деятельностью человек очень обогатил химию, синтезировал миллионы веществ, разработал теории, основанные на огромном материале экспериментов. Технологические процессы не изолированы от всего, что и до них происходило в природе. К сожалению, влияние химической технологии и ее продуктов, используемых миллиардами людей, на

состояние окружающей среды отрицательно. Среда загрязняется, и возникают новые, неконтролируемые химические процессы, которые до начала массового использования химических продуктов не могли возникнуть.

3. Наибольшее число химических превращений происходит в живых организмах. Растения, поглощая определенную долю солнечного излучения, в глобальном масштабе синтезируют глюкозу. В этом процессе объединено не только получение необходимого вещества, но и накопление энергии, без которой невозможна жизнедеятельность. Далее растения превращают глюкозу в другие необходимые для жизни низкомолекулярные вещества. В этих реакциях участвуют также соединения азота, фосфора и серы. Из низкомолекулярных органических веществ синтезируются биополимеры — белки, полинуклеотиды, полисахариды.

Химические реакции в клетках живых организмов протекают согласованно, давая строго необходимое количество продуктов. Они не нуждаются в сильных физических воздействиях и регулируются почти только химическими факторами — очень эффективными катализаторами (ферментами). Любой сложный клеточный процесс обслуживается десятками ферментов. Редко кто не изумится тому, как молекула ДНК в ядре клетки в ходе реакции превращается в две такие же молекулы, чем обеспечивается последующее деление клетки. Эти и многие другие особенности химических превращений в клетках обусловили изучение их специальной наукой *биохимией*, которую, как в математике, уместно было бы называть высшей химией.

Известно, что вещества образуются из химических элементов, число которых в природе не так уж велико, около 100. Сложные биологические вещества тоже строятся из стандартных частей («биологических элементов»), единых для всего живого мира Земли. Белки растений, животных и человека синтезируются из 20 одинаковых для всех аминокислот, в молекулярных цепочках дезоксирибонуклеиновых кислот чередуются всего четыре разных азотистых гетероцикла, жиры образуются из глицерина и приблизительно дюжины карбоновых кислот и т.д.

Эта глава не представляет собой краткие сведения по биохимии. На основе материала, содержащегося в 14–17 главах посо-

бия, рассматриваются лишь наиболее типичные вещества живых организмов.

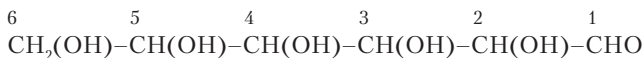
18.2. УГЛЕВОДЫ

18.2.1. Строение молекул углеводов

Есть несколько веществ, названия и кое-какие свойства которых уясняются с детского возраста. Среди них сахар (сахароза) $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$. Почти так же хорошо известны и такие вещества, как фруктоза и целлюлоза. Глюкозе принадлежит бесспорное первенство среди всех биологических веществ, так как она синтезируется в листьях растений, а затем разнообразные цепочки превращений продуктов ее расщепления приводят к образованию в живых клетках всех других необходимых для жизни органических веществ. Некоторые растения накапливают большие запасы сахарозы, крахмала и других углеводов. Они в конечном счете питают весь животный мир Земли.

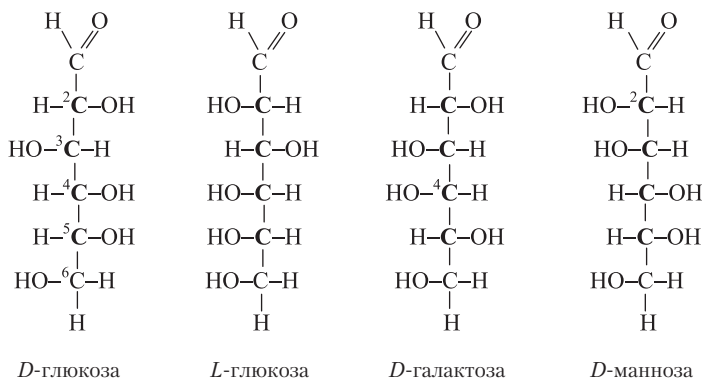
Углеводы не получают синтетическим путем из более простых веществ. Все используемые для питания и в разных отраслях промышленности углеводы имеют растительное происхождение. Однако еще А.М. Бутлеров установил, что формальдегид в присутствии гидроксида кальция превращается в смесь углеводов, содержащую, в частности, и глюкозу.

Глюкоза и другие перечисленные выше вещества относятся к обширному классу углеводов. Название *углеводы* объясняется тем, что состав большинства веществ этого класса можно представить как сочетание атомов углерода и молекул воды: глюкоза — $6C \cdot 6H_2O$, сахароза — $12C \cdot 11H_2O$ и т.д. На самом деле, молекулы воды не являются структурными частями молекул углеводов. Атомы углерода в неразветвленных цепочках углеводов связаны с гидроксогруппами, а один атом углерода образует с кислородом карбонил. Получаются формулы типа



Первая формула изображает вещество, являющееся многоатомным спиртом и, одновременно, альдегидом. Такие вещества называются альдозами. К ним относится глюкоза. Вторая формула соответствует многоатомному спирту, содержащему еще кетонную группу. Общее название этих веществ — *кетозы*. К ним принадлежит фруктоза. В природе наиболее распространены углеводы с 5 и 6 атомами углерода в молекуле. Название первых — пентозы, а вторых — гексозы. Таким образом, глюкоза представляет собой *альдогексозу*.

При внимательном рассмотрении формул углеводов можно заметить, что они содержат асимметрические атомы углерода. В молекуле альдогексозы каждый из атомов углерода под номерами 2, 3, 4 и 5 имеет 4 разных заместителя. То же самое относится к атомам ^3C , ^4C и ^5C в молекуле кетогексозы. Эти атомы обуславливают энантимерию углеводов. Как уже было отмечено, в природе синтезируется только *D*-глюкоза. Отнесение энантиомеров гексоз к *D*- и *L*-рядам основано на конфигурации атома ^5C . Но в их молекулах есть еще 2 (в кетозах) или 3 (в альдозах) асимметрических атома. К чему ведет изменение конфигурации этих атомов? Взяв молекулу *D*-глюкозы и изменив конфигурацию на всех асимметрических атомах, получим энантиомер, т.е. молекулу *L*-глюкозы. Если же менять конфигурацию только некоторых из имеющихся асимметрических атомов, то получаются молекулы, не представляющие собой энантиомеры. Это разные вещества, называемые диастереоизомерами. Будучи изомерными альдогексозами, они проявляют между собой большое сходство, но все же различаются сильнее, чем два энантиомера. При наличии четырех асимметрических атомов, как у глюкозы, общее число разных конфигураций на них равно 2^4 , т.е. существует 16 изомерных молекул. Они составляют 8 пар энантиомеров, которым даны разные названия. Среди них известная нам глюкоза. В состав молочного сахара входит остаток *D*-галактозы, отличающейся от глюкозы конфигурацией на атоме ^4C . Еще один диастереоизомер глюкозы манноза (отличается от глюкозы конфигурацией ^2C) интересен тем, что глюкоза способна в него превращаться. Эти альдогексозы представлены на следующих проекционных формулах:



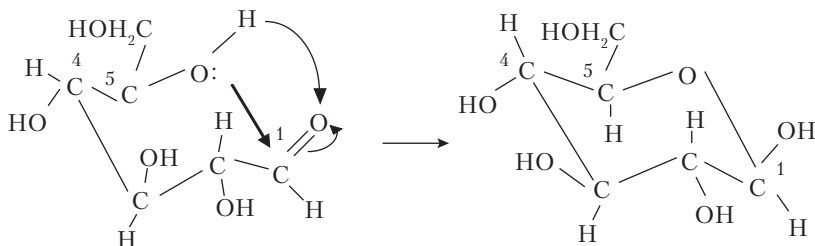
Задание 18.1. Нарисуйте проекционную формулу *L*-галактозы.

Углеродные цепочки в молекулах углеводов, так же как и углеводов, изгибаются в результате внутреннего вращения и принимают разные конформации. Это оказывается благоприятным условием для проявления одного из химических свойств гексоз и пентоз (в частности, глюкозы) — способности к внутримолекулярному нуклеофильному присоединению по карбонильной группе.



Задание 18.2. Вспомните, какие вещества образуются при нуклеофильном присоединении спиртов к альдегидам. Как они называются?

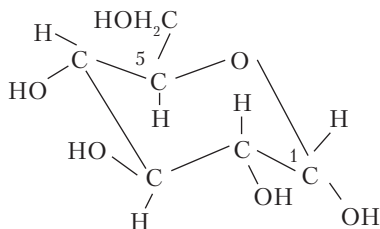
Гидроксигруппа при атоме ^5C глюкозы реагирует по механизму A_N с карбонильной группой, замыкая шестичленный цикл:



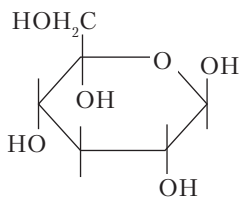
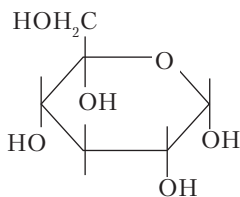
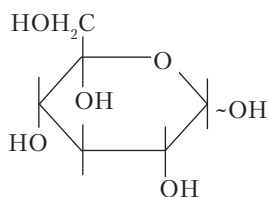
Переход глюкозы в циклическую форму

Циклическая β -*D*-глюкоза

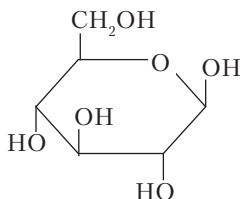
Получается циклическая молекула с атомом кислорода в кольце. Это кольцо не плоское. Атом ^4C немного сдвинут вверх от средней плоскости, а атом ^1C опущен. При замыкании цикла альдегидная группа может быть повернута атомом кислорода как вверх относительно образующегося кольца (показано в формуле), так и вниз. В первом случае циклическая молекула обозначается как β -D-глюкоза. Если кислород был повернут вниз, то образуется α -D-глюкоза:

Циклическая α -D-глюкоза

Сложные формулы молекул принято давать в графической форме. При изображении α - и β -глюкозы пишут только кислород в цикле, гидроксогруппы и всю группировку ^6C . Сам цикл представляют плоским шестиугольником:

 β -D-глюкоза α -D-глюкозаОбобщенное изображение β - и α -D-глюкозы

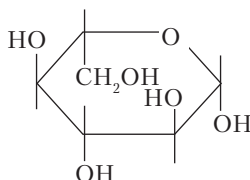
Штрихи, указывающие положение атомов водорода, изображают не всегда. Тогда формула β -D-глюкозы принимает вид





Пример 18.1. Нарисуйте циклическую формулу β -*L*-глюкозы.

Решение. В энантиомере меняется конфигурация на всех асимметрических атомах, включая и ^1C , который в результате циклизации тоже становится асимметрическим. Получается формула



Циклы, включающие в себя 5 атомов углерода и 1 атом кислорода, называются *пиранозными* (от гетероциклического соединения пиран $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$). Поэтому соответствующие циклические разновидности глюкозы имеют следующие более полные названия: β -*D*-глюкопираноза и α -*D*-глюкопираноза. Кроме того, изомеры этого типа называют *аномерами*.

Глюкоза в α -форме кристаллизуется из водного раствора. Из раствора глюкозы в пиридине выделяется β -глюкоза. В самих растворах устанавливается равновесие между открытой (нециклической) формой глюкозы и циклическими молекулами:



Почти 64% растворенной в воде глюкозы находится в β -форме, почти 36% — в α -форме и менее 1% в нециклической форме, а также в виде менее характерных для глюкозы молекул с пятичленными циклами.



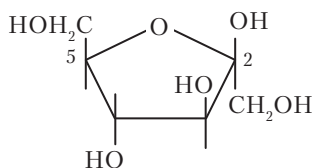
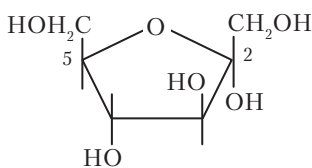
Задание 18.3. Какая циклическая форма глюкозы — α или β — менее растворима в воде? Данные для ответа в тексте выше.

На примере глюкозы обнаруживается особый случай образования изомеров, когда между двумя или несколькими изомерами устанавливается равновесие, вследствие чего они одновременно присутствуют в системе. Это явление называется таутомерия.



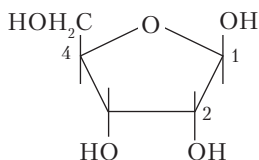
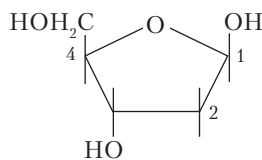
Таутомерия — обратимое внутримолекулярное превращение вещества.

Другие углеводы также существуют в открытых и циклических формах. У фруктозы замыкается пятичленный цикл от атома ^2C к кислороду, связанному с атомом ^5C :

 β -D-фруктоза α -D-фруктоза

Цикл из 4 атомов углерода и атома кислорода называют *фуранозным* (от гетероциклического соединения фуран C_4H_4O).

В биологии очень важную роль играют также две альдопентозы — *D*-рибоза и *D*-дезоксирибоза — в качестве звеньев в полимерных цепочках ДНК и РНК. В этих молекулах и рибоза, и дезоксирибоза находятся в циклических β -формах:

 β -D-рибоза β -D-дезоксирибоза

В дезоксирибозе $C_5H_{10}O_4$ нет гидроксогруппы у атома 2C , и по составу она не соответствует общей для углеводов формуле $C_n(H_2O)_m$. Однако по строению молекулы это типичный углевод.

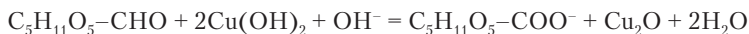


Задание 18.4. Известен углевод ксилоза, отличающийся от рибозы конфигурацией на атоме 3C . Напишите структурные формулы α - и β -ксилозы.

18.2.2. Химические свойства глюкозы

Глюкоза плавится при $146^\circ C$. При более сильном нагревании она начинает разлагаться на уголь и водяной пар. Глюкоза на воздухе не горит, но в живых клетках идет многостадийный процесс окисления глюкозы при участии ферментов. При добавлении к раствору глюкозы сульфата меди и щелочи появляется интенсивное синее окрашивание, характерное для соединений меди с многоатомными спиртами. При нагревании полученного раствора появляется красный осадок оксида меди(II). Это реакция

альдегидной группы. В ней участвуют молекулы глюкозы в открытой форме, так как в циклических α - и β -глюкозе альдегидных групп нет и восстановительные свойства ослабевают. При окислении образуется анион глюконовой кислоты с примесью других продуктов.

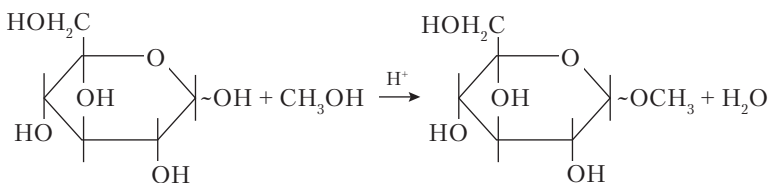


Наиболее высокий выход глюконовой кислоты достигается при окислении глюкозы бромом. Глюкоза может также восстановиться, превращаясь в шестиатомный спирт *сорбит*.

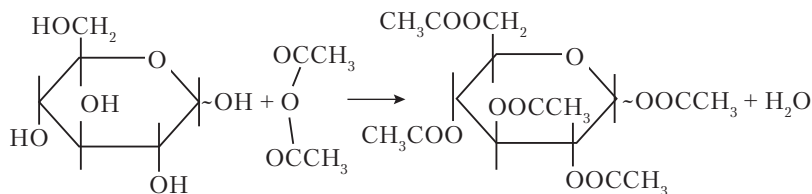


Задание 18.5. Напишите уравнения реакций окисления глюкозы бромом и восстановления цинком в кислой среде.

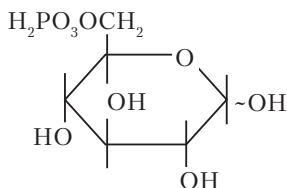
Глюкоза в циклической форме имеет 5 гидроксигрупп, одна из которых при атоме ^1C не спиртовая, а полуацетальная (присоединена к атому ^1C , с которым связан еще один атом кислорода). Эта группа замещается в нуклеофильных реакциях, что не характерно для спиртовых гидроксигрупп. Например, со спиртами в присутствии HCl глюкоза образует *гликозиды*, представляющие собой разновидность ацеталей.



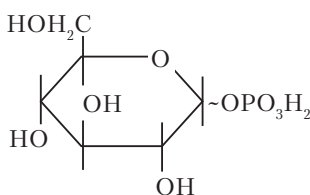
Гликозид не может участвовать в таутомерном превращении, характерном для глюкозы, по уже известной причине: группа CH_3 отличается от протона тем, что не способна к переносу от одного атома к другому. Поэтому гликозид утрачивает сильные восстановительные свойства альдегидов, имеющиеся у глюкозы в нециклической форме. Полуацетальная гидроксигруппа может также замещаться на атомы галогенов, на азот гетероциклических соединений и т.д. Остальные гидроксигруппы глюкозы участвуют в обычных реакциях этерификации. С уксусной кислотой, а также с ее ангидридом образуется пентаацетилглюкоза:



Глюкоза образует сложные эфиры и с неорганическими кислотами. В биохимических превращениях важную роль играют глюкоза-1-фосфат и глюкоза-6-фосфат:



Глюкоза-6-фосфат

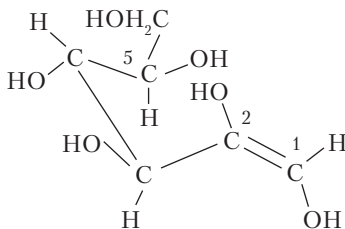


Глюкоза-1-фосфат



Задание 18.6. Кроме двух названных фосфатов глюкозы, известен еще глюкоза-1,6-дифосфат. Напишите его структурную формулу.

В щелочной среде происходит превращение глюкозы в маннозу и фруктозу. Между ними устанавливается равновесие через образование *ендиола* — молекулы, в которой есть группировка с двумя гидроксогруппами у двойной связи:



Если двойная связь переместится к кислороду у атома ^2C , то возникает фруктоза, а если к кислороду у атома ^1C , то получается или исходная глюкоза, или манноза.

В клетках, прежде чем начнется цепочка реакций окисления, из глюкозы образуется фруктоза при участии фермента. Таким

образом, оказывается, что непосредственно глюкоза в организме не окисляется, но все атомы углерода в молекулах CO_2 , образующихся в клетках, происходят из глюкозы.

В дрожжевых клетках идет ферментативное превращение глюкозы в этанол и углекислый газ:



Молочнокислые бактерии расщепляют глюкозу на две молекулы молочной кислоты:



Известно еще ферментативное превращение глюкозы в масляную кислоту:

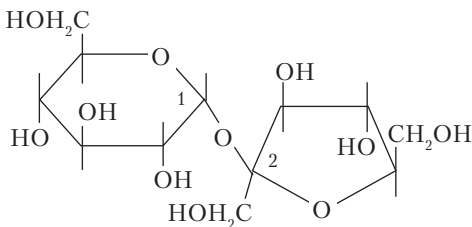


Эти процессы называют *брожением*. Реакции брожения глюкозы применяются в пищевой промышленности.

18.2.3. Дисахариды и полисахариды

Глюкозу, фруктозу и другие рассмотренные выше углеводы называют моносахаридами, так как эти молекулы участвуют в реакциях конденсации, т.е. реагируют между собой с выделением молекул воды и образованием дисахаридов, трисахаридов и т.д.

Сахароза представляет собой дисахарид, состоящий из остатков молекул α -глюкозы и β -фруктозы. Для изображения структурной формулы сахарозы молекулу фруктозы приходится нарисовать повернутой в плоскости на 180° :

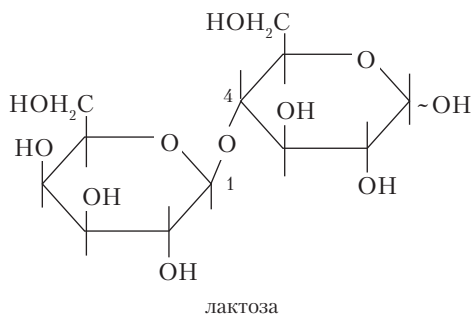


В реакции конденсации участвуют полуацетальные гидроксогруппы обеих молекул, и поэтому сахароза является гликозидом как со стороны глюкозы, так и со стороны фруктозы. Она не

может переходить в открытую форму и не проявляет восстановительных свойств альдегида. Ее называют *невосстанавливающим* дисахаридом.

Сахароза — одно из самых распространенных пищевых веществ, компонент множества изделий. У сахарозы очень высокая растворимость: 203 г на 100 г воды при 20 °С. При повышении температуры растворимость возрастает и может быть доведена до ~97%. Такие растворы при охлаждении затвердевают, но кристаллическое вещество не выделяется. Эта аморфная прозрачная масса называется карамель. В сортах карамели, имеющихся в продаже, содержатся различные добавки, в том числе и другие дисахариды.

Другой упоминавшийся выше углевод — *лактоза* — тоже дисахарид, образующийся из β-галактозы и глюкозы. У галактозы замещается полуацетальная гидроксогруппа, а у глюкозы — водород в гидроксогруппе у атома ⁴C:



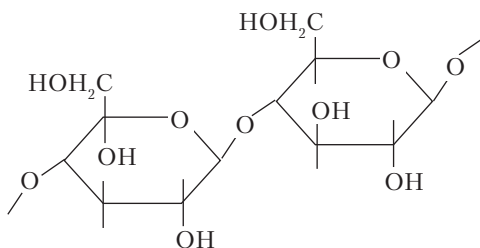
У остатка глюкозы в лактозе остается полуацетальная гидроксогруппа и сохраняются восстановительные свойства альдегида. Лактоза — восстанавливающий дисахарид.



Задание 18.7. При ферментативном гидролизе крахмала образуется дисахарид мальтоза — гликозид α-D-глюкозы с другой молекулой глюкозы через гидроксогруппу ⁴C, а при гидролизе целлюлозы — аналогичный гликозид β-D-глюкозы, называемый целлобиоза. Нарисуйте структурные формулы этих дисахаридов. К какому типу (восстанавливающие, невосстанавливающие) они относятся?

Природные высокомолекулярные вещества — целлюлозу и крахмал — относят к *полисахаридам*. Целлюлоза, состоящая

из остатков β -D-глюкозы, — линейный полимер. Волокна хлопка, льна, древесины создаются в природе на основе целлюлозы. Пример материала, состоящего из наиболее чистой целлюлозы, — фильтровальная бумага. Клетчатка травы, овощей и фруктов состоит в основном из того же вещества. Целлюлоза гидролизуется до глюкозы, но с трудом. Среди живых организмов только бактерии имеют ферменты, необходимые для гидролиза целлюлозы. Поэтому жвачные животные, термиты, жуки-точильщики живут в симбиозе с этими микробами. Формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекула ее представляет собой цепочку с $\bar{M}_r$ до 1 000 000.

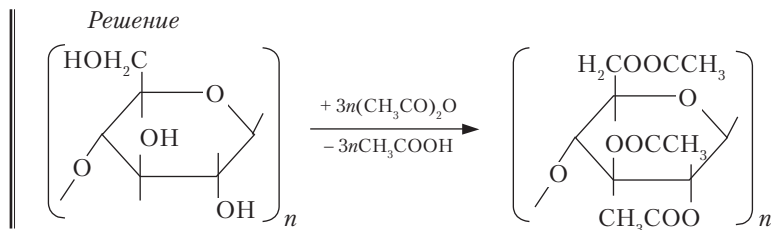


Вследствие изогнутости колец глюкозы и угловой направленности связей на атоме кислорода получается волнистая, но в целом прямая полимерная цепь, устойчивая к действию воды, разбавленных кислот и оснований.

В настоящее время, когда создано множество синтетических полимеров, целлюлоза остается одним из лучших волокнистых материалов. Каждый повторяющийся участок в составе целлюлозы, т.е. остаток глюкозы, содержит три гидроксогруппы. Поэтому целлюлоза участвует в реакциях этерификации, превращаясь в новые полимерные вещества на той же структурной основе. Их называют *искусственными* полимерами в отличие от *синтетических* полимеров, получаемых из разнообразных низкомолекулярных веществ, способных к полимеризации и поликонденсации.



Пример 18.2. Один из хорошо известных видов искусственных волокон — триацетилцеллюлоза, получаемая обработкой целлюлозы уксусным ангидридом. Напишите реакцию ацетилирования целлюлозы.



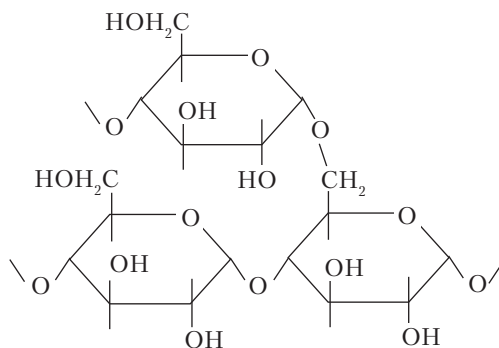
Задание 18.8. Напишите реакцию получения тринитрата целлюлозы (пироксилина).

Крахмал — это продукт поликонденсации глюкозы в α -форме. Он накапливается в клубнях некоторых растений (картофель) и семенах (пшеница, рис). Это запас питательного вещества для развития новых растений. В клетках печени образуется разновидность крахмала *гликоген* (животный крахмал).

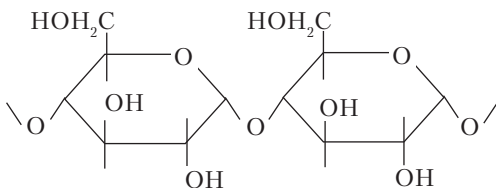


Задание 18.9. Дайте краткое описание внешнего вида крахмала и его способности растворяться в воде.

Крахмал легко гидролизруется ферментами животных, поэтому служит одним из важнейших продуктов питания. Крахмал обнаруживается по появлению синего окрашивания при добавлении раствора йода. И наоборот, раствор крахмала в воде используется для обнаружения йода. Строение крахмала сложнее, чем целлюлозы. В его молекулах имеются неразветвленные участки *амилозы* и разветвленные участки *амилопектина*:



фрагмент цепи амилопектина



фрагмент цепи амилозы

Из схемы видно, что в разветвлении участвует атом ^6C , находящийся вне цикла. Упомянутый выше гликоген характеризуется непрерывно ветвящейся структурой.

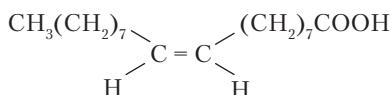
Вопросы и задачи

1. Как отличить лактозу и сахарозу, применяя в качестве реагентов NaOH и CuSO_4 ?
2. Напишите структурную формулу этил- β -дезоксирибозы.
3. Сколько изомерных диацетатов имеет дезоксирибоза?
4. При гидролизе тетрасахарида, состоящего из 4 остатков моносахаридов, образовалась смесь глюкозы и фруктозы. Масса вещества, которого образовалось больше, равна 10,8 г. Найдите массу исходного вещества.
5. Какое природное соединение способно как к реакции гидролиза, так и к реакции этерификации? Приведите схемы реакций.
6. Напишите уравнения реакций: $\text{рибоза(тв)} + \text{KClO}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{X} + \dots$; $\text{X} + \text{CH}_3\text{COOAg} \rightarrow \dots$
7. Глюконовая кислота образует два разных лактона. Напишите возможные структурные формулы этих лактонов.
8. Образец глюкозы разделили на две равные части; одну из них подвергли маслянокислому брожению, а другую — молочнокислому. Получены равные массы кислот, причем одна из реакций прошла с выходом 0,75. Вычислите выход второй реакции.

18.3. ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНЫ

Важный и широко распространенный класс биоорганических соединений — *липиды*. Под этим названием объединяются низкомолекулярные вещества, имеющиеся во всех живых организмах и характеризующиеся нерастворимостью в воде. Наиболее известная разновидность липидов — триацилглицерины или жиры. Это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и одноосновных карбоновых кислот. Последние могут иметь 4 и более

атомов углерода в молекуле, причем в наибольшем количестве в жирах находятся остатки насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот с 16 и 18 атомами углерода. У разных видов растений и животных состав жиров различен; в них находят разное распределение кислотных остатков по относительному содержанию. Состав и названия наиболее распространенных кислот приведены на с. 493–494. Радикалы ненасыщенных карбоновых кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) имеют *цис*-конфигурацию на фрагментах с двойными связями. Так, строение олеиновой кислоты выражается формулой:



Остатки кислоты с *транс*-конфигурацией (элаидиновой кислоты) в натуральных жирах практически не встречаются.

Жиры представляют собой энергоемкие вещества, так как их молекулы содержат углеводородные цепи. По сравнению с углеводами в них мало кислорода. При окислении 1 г жира выделяется около 38 кДж теплоты, а при окислении такой же массы глюкозы — только 15,5 кДж. У растений жиры накапливаются главным образом в семенах. Это жидкие при обычных условиях жиры, называемые маслами. У животных жиры откладываются в разных частях организма в виде жировой ткани. В ее составе может находиться до 25–30% жиров. У многих животных подкожная жировая ткань служит для теплоизоляции. Жиры животных при обычных условиях — твердые вещества, плавящиеся при нагревании. Особая разновидность сложных эфиров глицерина — *фосфолипиды*, которые вместе с белками образуют стенки и внутренние перегородки клеток — клеточные мембраны.

Жир, отделенный от других структур биологического материала выдавливанием или вытапливанием, не представляет собой индивидуального вещества. Это смесь молекул триацилглицеринов, имеющих остатки разных кислот. Практически не встречаются молекулы с тремя одинаковыми остатками. В табл. 18.1 приведены данные о составе жиров различного происхождения, Из таблицы следует, что животные жиры и растительные масла

наиболее сильно различаются по содержанию стеариновой и линолевой кислот.

Таблица 18.1

Среднее содержание остатков карбоновых кислот в жирах и маслах из различных источников (%)

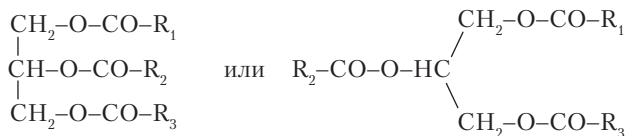
Кислота	Жир				Масло	
	говяжий	бараний	свиной	молочный	подсолнечное	оливковое
Масляная				3,5		
Миристиновая	3,2	2,6	0,8	12,5	1	—
Пальмитиновая	26	26	28	26,5	7,5	8,5
Стеариновая	23	25	16	11	2,1	2,4
9-гексадеценовая	2,5	12,5	1,8	4	?	?
Олеиновая	41	38	40	26,5	32	67
Линолевая	4	3,5	6,5	2	59	15
Линоленовая					1	—
Остальные	< 1	?	7	?	?	?

Жиры не имеют *точки плавления* (замерзания). Они плавятся и затвердевают в *интервале температур*. Так называемый твердый жир (не так уж он и тверд) все же содержит примесь жидкой фазы, и поэтому представляет собой пластичную массу. Лучшим растворителем жиров является диэтиловый эфир. Они растворяются и во многих других органических растворителях.



Задание 18.10. Охарактеризуйте плотность жиров относительно воды.

Триацилглицерины изображаются общими формулами



Второй вариант формулы правильнее отражает реальную конфигурацию молекулы, но он не удобен при написании уравнений реакций.



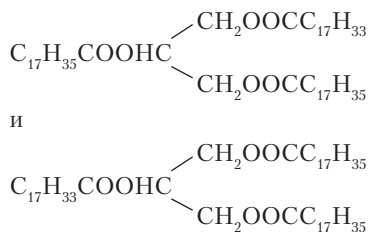
Задание 18.11. Рассмотрите возможность следующих видов изомерии в молекулах жиров: а) положение двух или трех разных радикалов; б) энантиомерия; в) наличие в составе молекулы разных радикалов при одинаковом суммарном числе атомов С и Н.

Химические свойства жиров. Жиры в отличие от углеводов представляют собой легко загорающиеся органические вещества. Они издавна использовались в светильниках, а местами и для отопления жилищ. При нагревании ниже температуры воспламенения молекулы жиров начинают разлагаться на летучие фрагменты, образуя синеватые клубы паров. Это явление иногда возникает в домашней обстановке, если жир пригорает на сковородке.



Пример 18.3. При сгорании 1 *моль* жира образовалось 57 *моль* углекислого газа и 54 *моль* воды. Напишите структурные формулы изомерных молекул, содержащих ацильные радикалы с четным числом атомов углерода.

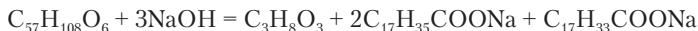
Решение. По данным о продуктах сгорания легко написать формулу триацилглицерина $C_{57}H_{108}O_6$. Для дальнейших рассуждений следует учитывать, что жир с предельными остатками кислот имеет общую формулу $C_nH_{2n-4}O_6$, так как в нем имеются три двойные связи в карбонильных группах. В нашем случае жир соответствует общей формуле $C_nH_{2n-6}O_6$. Делаем вывод, что в нем есть радикал с двойной связью. Это может быть остаток олеиновой кислоты, содержащий 18 атомов углерода. В двух других остатках имеем число атомов углерода $m = 57 - 3 - 18 = 36$. Это два остатка предельной стеариновой кислоты. Возможны два изомера молекулы этого жира:



Радикалы непредельных кислот в жирах постепенно окисляются кислородом воздуха с образованием альдегидных и кетонных групп. У пищевых жиров при этом появляется прогорклый вкус. Растительные масла в составе олифы окисляются гораздо быстрее при участии добавленных катализаторов (соединения

марганца, кобальта, свинца). Между отдельными радикалами возникают химические связи, и образуются пленочные полимеры. На этом основано применение масляных красок, имеющих неограниченное значение в живописи.

Жиры способны гидролизаться, что вытекает из их принадлежности к сложным эфирам. Быстрому гидролизу чистой водой препятствует *нерастворимость* жиров. Наиболее быстро идет гидролиз жира при нагревании с раствором щелочи:



Задание 18.12. Напишите уравнение гидролиза триацилглицерина $C_{55}H_{102}O_6$. Возможные остатки кислот установите сами.

В промышленности жиры гидролизуют перегретой водой при температуре более 200°C и давлении до 25 атм . Пищевые жиры гидролизуются в организме при участии желчи и ферментов.

Жиры, содержащие остатки непредельных кислот, вступают в реакции присоединения по двойным связям в углеводородных радикалах. Важное практическое значение имеет гидрирование растительных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), в результате чего они превращаются в твердые жиры, применяемые для производства маргарина и кулинарных жиров. Гидрирование проводят при $\sim 200^\circ\text{C}$ и давлении водорода 2 атм с катализаторами, содержащими никель. Гидрирование обычно не бывает исчерпывающим. Например, радикал линолевой кислоты превращается в радикал олеиновой кислоты. Гидрирование — процесс обратимый. Вследствие этого в частично гидрированных жирах появляются ненасыщенные фрагменты с *транс*-конфигурацией, отсутствующие в натуральных жирах. Из-за этого снижается пищевая ценность гидрированных жиров.

Практическое значение для установления содержания ненасыщенных радикалов в жирах имеет реакция присоединения йода.



Пример 18.4. При исследовании жира, содержащего остатки кислот с 18 атомами углерода, было установлено, что к 100 г присоединяется 144 г йода. Сколько кратных связей содержится в радикалах этого жира?

Решение. Молекула I_2 присоединяется по каждой кратной связи. Вычислим количество вещества йода и приближенно количество вещества жира, взяв молярную массу предельного жира $C_{57}H_{110}O_6$, $M = 890 \text{ г/моль}$:

$$n(I_2) = 144/254 = 0,5669 \text{ моль}; n(\text{жир}) \approx 100/890 = 0,1124 \text{ моль}.$$

Найдем отношение количеств вещества:

$$n(I_2)/n(\text{жир}) = 0,5669/0,1124 = 5,04:1.$$

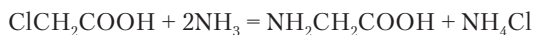
Из этого отношения ясно, что жир содержит 5 двойных связей и в действительности его молекулярная формула $C_{57}H_{100}O_6$. В этом жире может быть остаток олеиновой и два остатка линолевой кислоты.

Вопросы и задачи

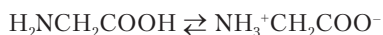
1. Напишите формулы всех молекул триацилглицеринов, которые могут получиться в смеси глицерина, стеариновой кислоты и пальмитиновой кислоты.
2. Напишите структурные формулы двух стереоизомеров $C_{17}H_{33}COOH$, один из которых входит в состав жиров.
3. Приведите молекулярную формулу $C_nH_{2n-x}O_6$, общую для жиров, имеющих два остатка насыщенных кислот и остаток линоленовой кислоты.
4. Напишите уравнение реакции гидролиза жира с двумя разными остатками кислот при нагревании с раствором соды.
5. Триацилглицерин, образованный остатками только одной предельной кислоты, подвергли гидролизу по двум сложноэфирным группам. Масса полученного моноэфира глицерина составила 41,83% от массы жира. Установите состав исходного вещества.
6. При гидролизе жира образовалось 111,2 г линолевой кислоты и 18,4 г глицерина. Найдите массу образовавшейся одновременно олеиновой кислоты.
7. При гидролизе жира образовалось 32,2 г глицерина и смесь солей пальмитиновой и стеариновой кислот в молярном отношении 2:1. Какая масса жира была гидролизована?

18.4. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

Объединение в одной молекуле аминогруппы и карбоксила дает *аминокислоту*. Простейшую аминокислоту можно получить действием аммиака на хлоруксусную кислоту.



Полученная кислота — аминокусусная, или 2-аминоэтановая кислота, или *глицин*. Это белое кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}}$ 290 °С), образующее нейтральный водный раствор. Глицин совершенно не похож на монофункциональные вещества с тем же числом атомов углерода. Этиламин представляет собой хорошо растворимое газообразное вещество, создающее в растворе щелочную среду, а укусная кислота — неограниченно растворимая жидкость с кислотными свойствами. Все же свойства аминокислоты понять не трудно. В ее молекуле происходит внутренняя нейтрализация — перенос протона от карбоксила к аминогруппе:



Образуются катион и анион, объединенные в *биполярный ион* через группу CH_2 . В кристаллической структуре действует сильное притяжение между противоположно заряженными полюсами этих биполярных частиц. Молекулярная структура приобретает сходство с ионной, от чего и происходит сильное повышение температуры плавления. В растворе глицина устанавливается равновесие между биполярными ионами и молекулами, но при этом доля молекул составляет менее 0,001%. Зависимость свойств аминокислоты от переноса протона внутри молекулы становится особенно очевидной, когда аминокислоту этерифицируют:



Эфир оказывается летучим веществом ($t_{\text{кип}}$ 149,6 °С), так как не имеет подвижного протона в карбоксильной группе и не ионизируется.

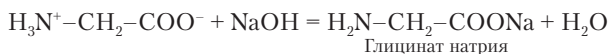
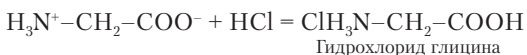


Задание 18.13. Напишите структурные формулы 2-аминопропановой кислоты (аланина) в молекулярной и ионизированной форме.

Задание 18.14. Предложите реакцию для получения аминокислоты из *о*-нитробензойной кислоты.

Зная, что карбоксильная группа имеет кислотные свойства, а аминогруппа — основные, можно понять, что аминокислоты — вещества амфотерные. Внутренняя нейтрализация не устраняет кислотные и основные свойства. При реакциях с кислотами роль

основания играет остаток карбоксильной группы, а при реакциях со щелочами роль кислоты играет аммонийная группа:



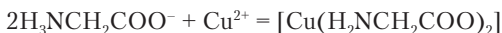
По своей амфотерности глицин очень похож на ацетат аммония. Разница лишь в том, что эта соль состоит из свободных ионов NH_4^+ и CH_3COO^- , а в глицине ионы соединены через группу CH_2 .



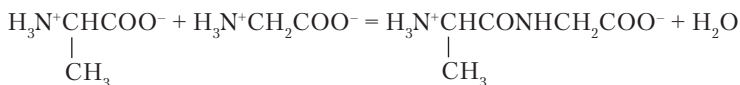
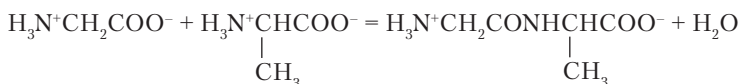
Задание 18.15. Напишите реакции 3-метил-2-аминобутановой кислоты (валина) с гидроксидом калия и серной кислотой.

Задание 18.16. Напишите протолитическую реакцию иона $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ с молекулой воды.

Глицинат-ион с ионами элементов *d*-блока образует комплексные соединения, не распадающиеся на ионы. Например, реакция с ионом меди:

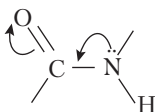


Молекулы аминокислот вступают в реакции конденсации. Первичным продуктом реакции оказывается *дипептид*, состоящий из остатков двух молекул аминокислоты. Напишем реакции между молекулами глицина и аланина:



Первый из этих дипептидов называется глицилаланин, а второй — аланилглицин. Концевыми группами в пептидах, как и в исходных аминокислотах, являются аминогруппа и карбоксил. Таким образом, дипептид тоже представляет собой аминокислоту и сохраняет способность к дальнейшей конденсации.

Группировка CONH в пептидах имеет плоское строение вследствие мезомерного эффекта, приводящего к увеличению кратности связи C–N:

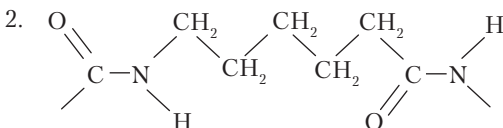


Как мы увидим далее, этот элемент структуры присутствует во всех белках. Его называют *пептидная* или *амидная* группа (связь).

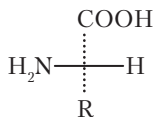


Пример 18.5. Хорошо известное синтетическое волокно капрон получается поликонденсацией 6-аминокапроновой кислоты (чаще ее называют ϵ -аминокапроновой кислотой). Напишите: 1) уравнение реакции поликонденсации и 2) структурную формулу фрагмента цепи с двумя амидными группами.

Решение



Аминокислоты различаются между собой строением углеродного скелета молекул, взаимным положением функциональных групп и наличием (в некоторых случаях) дополнительных функциональных групп. Особенно важны α -аминокислоты, т.е. такие, у которых аминогруппа находится у 2-го атома углерода. Этот атом оказывается асимметрическим:



L-аминокислота

Только из таких аминокислот, принадлежащих к *L*-ряду, строятся молекулы белков. Простейшей α -аминокислотой является глицин, у которого на месте радикала R находится водород.

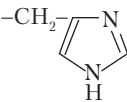
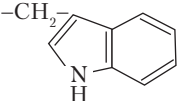
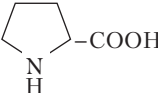
В глицине нет асимметрического атома углерода. К белковым аминокислотам принадлежат упомянутые в заданиях аланин и валин. Почти все белки состоят из разного числа остатков 20 аминокислот¹. Они представлены в табл. 18.2. Из этих α -аминокислот 14 не являются простыми — они содержат третью функциональную группу, которая находится в составе радикала R и, конечно, вносит свой вклад в свойства вещества. Рассмотрим это на нескольких примерах.

Таблица 18.2

 α -Аминокислоты, образующие белки

№	Название	Обозначение	Радикал R	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	M_r
1	Глицин	Gly	–H	290	75,07
<i>Углеводородные радикалы</i>					
2	Аланин	Ala	–CH ₃	297	89,1
3	Валин	Val	–CH(CH ₃) ₂	284	117,1
4	Лейцин	Leu	–CH ₂ CH(CH ₃) ₂	293	131,17
5	Изолейцин	Ile	–CH(CH ₃)C ₂ H ₅	284	131,17
6	Фенилаланин	Phe	–CH ₂ C ₆ H ₅	283	165,2
<i>Кислотные радикалы</i>					
7	Аспарагиновая кислота	Asp	–CH ₂ COOH	270	133,1
8	Глутаминовая кислота	Glu	–CH ₂ CH ₂ COOH	160	147,1
9	Тирозин	Tyr	–CH ₂ C ₆ H ₄ OH	343	181,2
<i>Радикалы, содержащие азот</i>					
10	Лизин	Lys	–CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	224	146,2
11	Аргинин	Arg	–(CH ₂) ₃ –NHCNH ₂ NH	244	174,2
12	Аспарагин	Asn	–CH ₂ CONH ₂	235	132,1
13	Глутамин	Gln	–CH ₂ CH ₂ CONH ₂	185	146,1

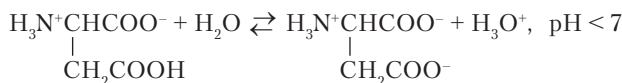
¹ Лишь у отдельных видов живых организмов могут встречаться редкие аминокислоты, нетипичные для остальных белков.

№	Название	Обозначение	Радикал R	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	M_r
14	Гистидин	His		287	155,15
15	Триптофан	Trp		289	204,2
16	Пролин	Pro	 (вся молекула)	221	115,1
<i>Радикалы, содержащие кислород и серу</i>					
17	Серин	Ser	$-\text{CH}_2\text{OH}$	228	105,1
18	Треонин	Thr	$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	256	119,1
19	Цистеин	Cys	$-\text{CH}_2\text{SH}$	240	121,16
20	Метионин	Met	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	281	149,2



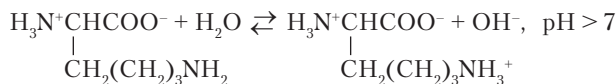
Пример 18.6. Среди аминокислот, имеющих в таблице, укажите по одной аминокислоте, которые создают в растворах кислую и щелочную среду. Напишите обратимые реакции ионизации.

Решение. В составе аспарагиновой кислоты две карбоксильные группы, одна из которых сохраняется при переходе молекулы в биполярный ион. В растворе она ионизируется и создает кислую среду:



То же самое относится и к глутаминовой кислоте.

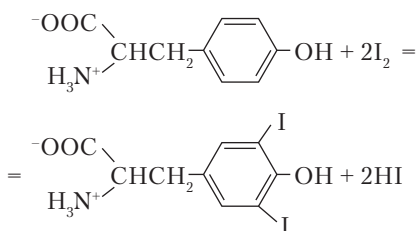
В молекуле лизина две аминогруппы. Одна из них ионизируется в результате внутренней нейтрализации, а вторая — при переносе протона от молекулы воды. При этом создается щелочная среда:



Пример 18.7. Напишите реакцию тирозина с йодом.

Решение. Тирозин содержит фенольный радикал и, следовательно, может участвовать в реакциях электрофильного замещения.

Йод, вероятно, будет замещать водород в *о*-положении к фенольному гидроксиду. Йодированный тирозин входит в состав гормона щитовидной железы.



Пример 18.8. Сколько разных трипептидов могут образовывать между собой аланин, серин и тирозин? Представьте их схематически, используя сокращенные обозначения аминокислот.

Решение. Запишем буквенные формулы трипептидов, в которых слева подразумевается концевая аминогруппа, а справа концевой карбоксил:

Обозначение	Название
Ala-Ser-Tyr	Аланилсерилтирозин
Tyr-Ser-Ala	Тирозилсерилаланин
Ala-Tyr-Ser	Аланилтирозилсерин
Ser-Tyr-Ala	Серилтирозилаланин
Ser-Ala-Tyr	Серилаланилтирозин
Tyr-Ala-Ser	Тирозилаланилсерин



Задание 18.17. Нарисуйте структурную формулу одного из трипептидов в примере 18.7.

Задание 18.18. Как называется гетероциклическое соединение, входящее в состав радикала гистидина?

Белки. Самыми разнообразными по составу и структуре веществами жизни являются *белки*. Прежде всего они известны каждому человеку как составная часть пищи. Их название происходит от белка птичьего яйца. По этому принципу они названы во многих других языках. По химическому составу белки представляют собой продукты поликонденсации аминокислот — *полипептиды*. Если осмыслить данные табл. 18.2, то будет понятно, что в белках есть химические элементы углерод, водород, азот,

кислород и сера. Однако состав белков не всегда ограничивается только аминокислотной цепью. Есть так называемые *сложные* белки, соединенные с ионами металлов, жирами, полисахаридами и полинуклеотидами.

Белки составляют более половины сухого вещества клеток. В организме человека имеется около 15 кг белков. Это большое число (несколько тысяч) разнообразных полипептидов. При изучении химии часто обсуждается вопрос: сколько науке известно разных химических соединений? Обычно считается, что уже известно более 20 миллионов соединений. Многие из них были когда-то получены и охарактеризованы, но в данное время нигде не производятся и не хранятся. Однако при этом не имеются в виду белки. Каждый живой организм имеет свои белки, отличающиеся по аминокислотному составу от белков других особей того же биологического вида. С учетом множества видов животных и растений, можно предполагать, что в природе существуют миллиарды разных белковых молекул.

Белки принципиально отличаются от всех других веществ по способу образования молекул. Поликонденсация аминокислот происходит в рибосомах клеток на особых матрицах РНК (см. далее). Этим обеспечивается очень быстрое — на протяжении секунд — образование молекулы белка с точно воспроизводимой последовательностью сотен остатков аминокислот. Традиционными химическими методами получить белок заданного состава и строения почти невозможно. Химики и биохимики избрали метод получения белков, подсказанный природой: направить жизнедеятельность специально отобранных или выведенных микроорганизмов на синтез нужных для каких-то целей белков. Этим занимается микробиологическая промышленность. Индивидуальные белки получают также разделением смесей из различного биологического материала.

Растения сами синтезируют аминокислоты, необходимые для образования белков. Животные получают белки с пищей и преобразуют по схеме:



В живых организмах белки являются структурными и «рабочими» веществами. Они находятся в клеточных мембранах и составляют основу тканей и кожи (мембранные белки, коллаген), сокращают мышцы (миозин, актин), служат ферментами, транспортируют необходимые вещества (гемоглобин), защищают организм от чужеродных молекул и клеток (иммуноглобулины), осуществляют взаимное узнавание клеток (селектины). Белки выполняют и другие функции.

Продукты поликонденсации аминокислот имеют общее название *полипептиды*. Белками называются полипептиды с молекулярной массой $M_r > 10\,000$, т.е. высокомолекулярные полипептиды. Эта молекулярная масса соответствует наличию в молекуле около 90 остатков аминокислот. Полипептиды, не достигающие размеров белковых молекул, тоже имеют важное биологическое значение. Одно из веществ этого типа — *инсулин*, регулирующий концентрацию глюкозы в крови.



Пример 18.9. У инсулина человека $M_r = 5734$. Принимая среднюю молекулярную массу остатка аминокислоты равной 112 (это можно проверить по данным табл. 18.2), установите, сколько остатков аминокислот имеется в молекуле инсулина.

Решение. Приблизительное число остатков аминокислот установим делением молекулярной массы инсулина на молекулярную массу остатка: $N = 5734/112 = 51$.

Первоначальные знания о составе белков были получены на основе их элементного анализа. Потом были разработаны методы аминокислотного анализа, основанного на постепенном гидролизе молекулы белка. Способность некоторых белков образовывать кристаллы позволила провести их рентгеноструктурный анализ, определить координаты каждого атома в молекуле и полностью понять ее структуру.

Структура молекул полипептидов и белков характеризуется прежде всего последовательностью соединения аминокислотных остатков. Эти полимерные цепи записывают по такому же принципу, как в примере 18.8 были записаны трипептиды.



Последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка называют первичной структурой. Эта последовательность стабилизирована пептидными связями между остатками.

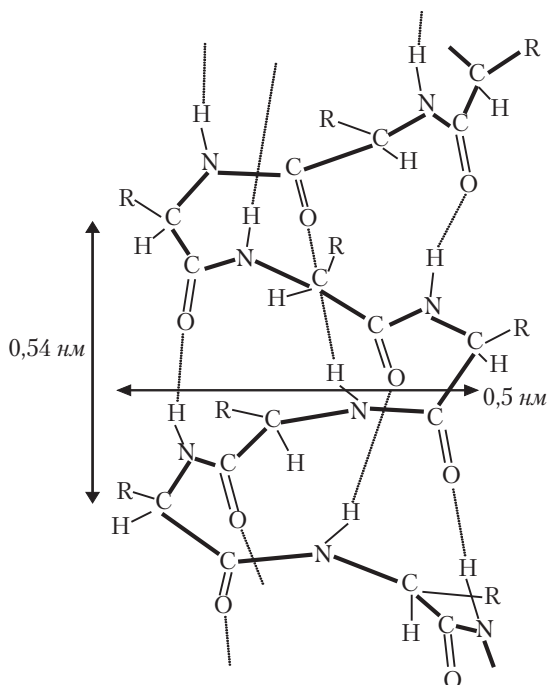


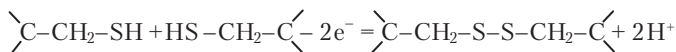
Рис. 18.1. Два витка спирали белковой молекулы. Шаг 0,54 нм, диаметр 0,5 нм

Следующий вопрос заключается в пространственной конфигурации белковой цепи. Между атомом кислорода одной пептидной группы и водородом другой возникает водородная связь. Благодаря этому в одних белках оказывается выгодным спиральное закручивание цепи, а в других — зигзагообразное складывание цепи. Первые белки — *глобулярные*, а вторые — *фибриллярные*, образующие волокна. В белковой α -спирали (рис. 18.1) на один виток приходится 3,6 аминокислотных остатков и вдвое больше водородных связей (показаны пунктирными линиями). Радикалы остатков направлены наружу. Отметим, что спираль это математическая линия, поэтому атомы в реальной цепи не могут располагаться на ней без всяких отклонений.



Спиральная или складчатая конфигурация полипептидной цепи рассматривается как вторичная структура белка. Она стабилизируется водородными связями.

Обычно в молекулах белков имеются как спиральные, так и неспиральные участки. Один из хорошо изученных спиральных белков — *миоглобин*, придающий красный цвет мускулам и служащий для депонирования кислорода, доставляемого гемоглобином. В молекуле миоглобина 153 аминокислотных остатка, образующих около 30 витков спирали и неспирализованные участки. Однако этим не исчерпывается пространственное описание молекулы. Спираль тоже представляет собой гибкий объект. Она сворачивается в клубок или *глобулу* (лат.: *globulus* — шарик), причем оптимальное взаимное расположение участков спирали закрепляется образованием дополнительных химических связей. Часто между участками пептидной цепи образуются дисульфидные мостики в результате окисления цистеина:

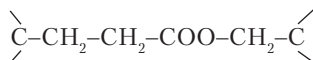


Возможны также сложноэфирные и солевые (ионные) мостики между удаленными участками цепи.

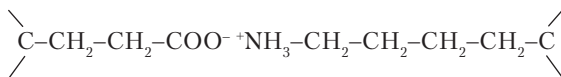


Пример 18.10. Какие связи в пептидной цепи могут образоваться между остатками глутаминовой кислоты, лизина и серина?

Решение. Остатки глутаминовой кислоты и серина образуют сложноэфирный мостик:



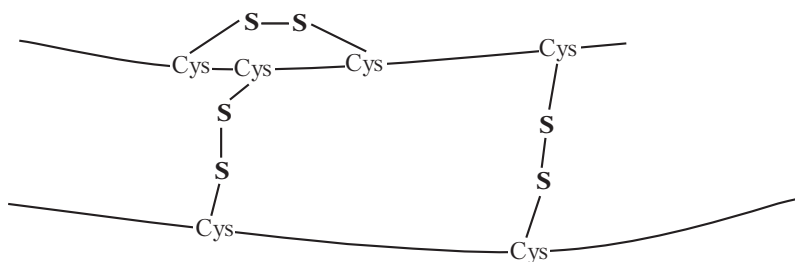
Остатки глутаминовой кислоты и лизина образуют ионный мостик:



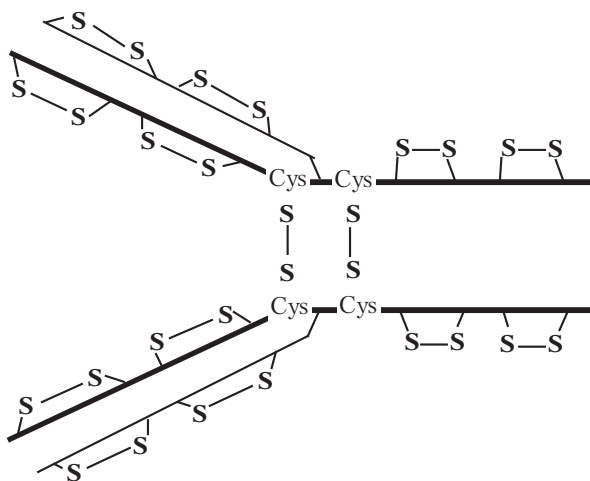
Конфигурацию белковой спирали в глобуле рассматривают как третичную структуру белка. Она стабилизируется различными видами связей между удаленными участками цепи.

Известны белки, молекулы которых состоят из нескольких пептидных цепей. В гемоглобине имеются 4 цепи, к каждой из которых присоединена особая циклическая группировка с атомом железа — *гем*. Эти цепи, свернутые в глобулы и соединенные дополнительными связями, образуют единую молекулу. В более

простом полипептиде инсулине также имеются две отдельные цепи из 21 и 30 остатков аминокислот. Они соединены между собой двумя дисульфидными мостиками. Еще один такой мостик имеется в короткой цепи:



Дисульфидные мостики соединяют также *тяжелые* и *легкие* цепи в очень сложных молекулах иммуноглобулинов:



Объединение нескольких полипептидных цепей в одной молекуле и их конфигурацию называют четвертичной структурой белка.

Растворимость и химические свойства белков определяются общим набором аминокислотных остатков, порядком их соединения в цепи и конфигурацией цепи (цепей).

Известны такие растворимые в воде белки, как белок куриного яйца (яичный альбумин) и гемоглобин. К нерастворимым белкам принадлежит кератин волос. Растворимость зависит от количества гидрофильных (полярных) радикалов на поверхности белковой глобулы или фибриллы. Соли могут понижать растворимость белков (высаливающее действие). Третичная и четвертичная структура белка легко перестраивается при термическом воздействии. Меняется конформация глобулы, могут возникать новые связи между радикалами. Такого рода изменения белка называют *денатурированием*. Белок может превратиться в сетчатый полимер с утратой признаков раствора (вспомним изменения при варке яйца). Белки-ферменты по тем же причинам теряют активность в интервале от 40 до 50 °С.

Молекула белка содержит не только концевые группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, но и такие же группы в радикалах аминокислот. Поэтому белки являются амфотерными полиэлектролитами. Число и знак зарядов на молекуле белка зависит от pH среды. Эта зависимость особенно заметно проявляется в изменении активности ферментов. Третичная структура белка изменяется также при взаимодействии с разными молекулами и ионами. Под действием накапливающегося продукта реакции фермент может изменить конформацию и перейти в неактивное состояние. Производство продукта прекратится до тех пор, пока не снизится его концентрация. В этом состоит один из механизмов саморегуляции живых организмов.

Белки реагируют со многими неорганическими и органическими веществами. Если при этом образуются окрашенные продукты, то реакция может использоваться для доказательства наличия белка в той или иной пробе. Соли меди в щелочной среде дают с белками фиолетовое окрашивание. Ион меди при этом присоединяется к пептидной группе. Азотная кислота нитрует ароматические радикалы аминокислотных остатков, давая продукты желтого цвета. Желтое пятно остается на руке после попадания азотной кислоты. Иногда на кожу наносят нитрат серебра (ляпис). Серебро соединяется с серой цистеина, образуя бурое пятно. Аналогично ведут себя ионы ртути, свинца и таллия. Перечисленные металлы потому и оказываются токсичными, что их ионы соединяются с серой белков, изменяя этим свойства молекулы.

Особенно выдающееся химическое свойство белков — их каталитическое действие. Биохимические реакции образования и гидролиза биополимеров и сложных эфиров, окисления и восстановления органических веществ, изомеризация, перенос функциональных групп, фотосинтез и т.д. неизменно идут с участием ферментов. На каждую необходимую живому организму реакцию находится свой фермент, существующий во множестве разновидностей в соответствии с физиологическими особенностями того или иного биологического вида. Некоторые реакции, с большим трудом осуществляемые в неорганической химии (например, восстановление азота N_2), идут в клетках живых организмов, часто бактерий, при участии ферментов. Более подробное рассмотрение вопросов катализа белками можно найти в специальных курсах и монографиях.

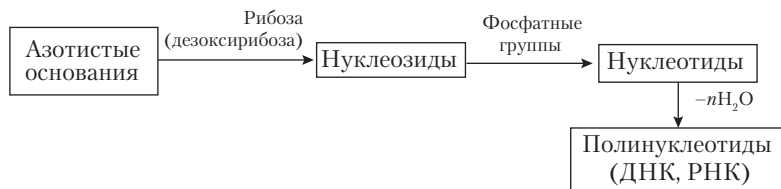
Вопросы и задачи

1. В эквимольной смеси двух α -аминокислот на 8 атомов углерода приходится 3 атома азота. Какие это могут быть аминокислоты?
2. Напишите уравнение реакции между цистеином и йодом.
3. Напишите химические реакции тирозина с гидроксидом натрия.
4. При кислотном гидролизе дипептида образовалась смесь хлорводородных солей лизина и фенилаланина массой 18,93 г. Вычислите массы веществ, которые образовались бы при гидролизе этой же массы данного дипептида в растворе гидроксида калия.
5. Напишите последовательные реакции для превращения янтарной кислоты в аминокислоту. Относится ли образующаяся аминокислота к числу белковых?
6. Напишите реакции получения пропилового эфира аланина из пропаналя без использования других органических веществ.
7. Имеется дипептид, в котором возможно наличие остатков тирозина, лизина, фенилаланина, серина и глутаминовой кислоты. При обработке порции дипептида гидрокарбонатом натрия в избытке получили 1,12 л газа (нормальные условия). Такая же порция полностью вступила в реакцию с 20 мл раствора с концентрацией $c(HNO_3) = 2,5 \text{ моль/л}$. При гидролизе третьей такой же порции произошло увеличение массы продуктов на 0,45 г. Установите состав дипептида и его массу.

18.5. НУКЛЕОТИДЫ

Усложнение молекул, ведущее к образованию молекулярных носителей наследственной информации *дезоксирибонуклеиновых*

кислот (ДНК) и не менее важных молекул *рибонуклеиновых кислот* (РНК), обеспечивающих синтез белков в соответствии с программой, содержащейся в ДНК, можно представить в виде следующей цепочки реакций:

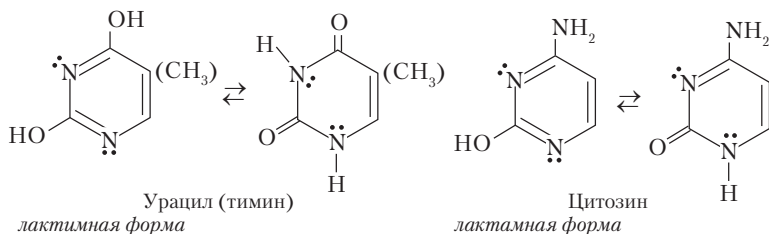


В разделе 17.2 были рассмотрены гетероциклические азотсодержащие вещества, среди которых пиримидин и пурин имеют непосредственное отношение к нуклеиновым кислотам. Так называемые *азотистые основания* нуклеиновых кислот представляют собой замещенные производные этих гетероциклов.



Задание 18.19. Напишите структурную формулу пиримидина с указанием общепринятой нумерации атомов. После этого напишите структурные формулы 2,4-дигидроксипиримидина, 2,4-дигидрокси-5-метилпиримидина и 2-гидрокси-4-аминопиримидина.

При выполнении последнего задания вы написали формулы *пиримидиновых* оснований нуклеиновых кислот — урацила (2,4-дигидроксипиримидин), тимина (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин) и цитозина (2-гидрокси-4-аминопиримидин). Это белые кристаллические вещества, умеренно растворимые в воде. В растворе происходят таутомерные превращения, характеризующиеся переходом гидроксогрупп в оксогруппу и обратно:



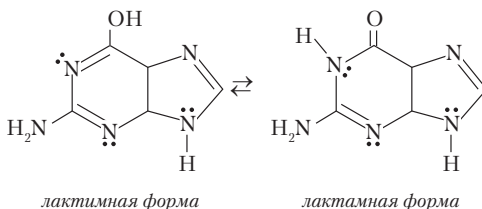
Пиримидиновое основание в лактамной форме имеет подвижный атом водорода при азоте N-1, так как это азот пирроль-

ного типа. В результате замещения водорода пиридиновые основания соединяются с рибозой (дезоксирибозой) и входят в состав нуклеиновых кислот.

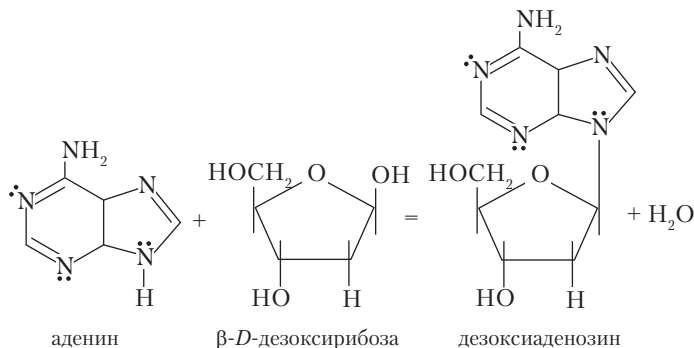


Задание 18.20. Напишите структурную формулу пурина с указанием общепринятой нумерации атомов. После этого напишите структурные формулы 6-аминопурина и 2-амино-6-гидроксипурина.

Формулы, написанные в задании 18.20, представляют аденин (6-аминопурин) и гуанин (2-амино-6-гидроксипурин). Это *пуриновые* основания нуклеиновых кислот. Аденин не содержит гидроксогруппы и не претерпевает таутомерного превращения. Гуанин, как и пиридиновые основания, имеет лактимную и лактамную формы:



Среди химических свойств азотистых оснований наиболее интересны реакции с рибозой и дезоксирибозой. При этом получаются *нуклеозиды*. Это β-гликозиды пентоз. Связь образуется между атомом C-1' пентозы¹ и азотом N-1 пиридинового основания или N-9 пуринового основания:



¹ Атомы углеводного кольца в нуклеозидах дополнительно помечаются штрихом.

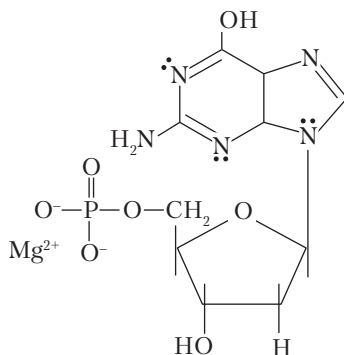
Названия рибонуклеозидов, образующих РНК, производятся от соответствующих азотистых оснований с суффиксом *-идин* или *-озин*. В названиях дезоксирибонуклеозидов ДНК добавляется приставка *дезокси-*, кроме производного тимина, который в состав РНК не входит:

- урацил → уридин U;
- тимин → тимидин dT;
- цитозин → цитидин C, дезоксицитидин dC;
- аденин → аденозин A, дезоксиаденозин dA;
- гуанин → гуанозин G, дезоксигуанозин dG.



Пример 18.11. Напишите структурную формулу дезоксигуанозин-5'-фосфата магния.

Решение

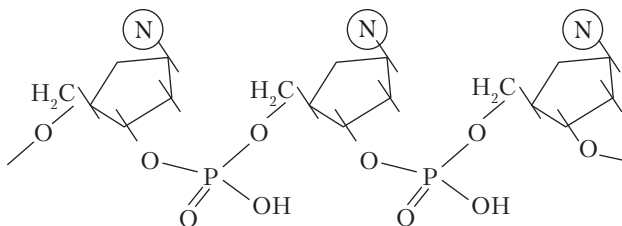


Нуклеозиды медленно гидролизуются в кислой среде. С ионами фосфорной кислоты они образуют фосфаты (эфиры фосфорной кислоты), называемые *нуклеотидами*. Этерифицируется обычно гидроксогруппа при атоме С-3' или С-5' рибозы (дезоксирибозы). Эфир трехосновной фосфорной кислоты является двухосновной кислотой. Поэтому в слабощелочной среде клеток нуклеотиды находятся в виде солей с ионами калия и магния.

Нуклеотиды наиболее важны в качестве структурных звеньев ДНК и РНК. Некоторые из них играют и самостоятельную роль в биохимических реакциях. Наиболее широко известны АТФ и АДФ, т.е. аденозин-5'-трифосфат и аденозин-5'-дифосфат. Это эфиры трифосфорной и дифосфорной кислот. В молекулах (ионах) АТФ аккумулируется энергия, отдаваемая органическими

молекулами при окислении. Далее АТФ *фосфорилирует* органические молекулы и таким образом передает им необходимую энергию. При участии АТФ образуются пептидные связи в процессе синтеза белка, осуществляется образование крахмала из глюкозы, синтез карбоновых кислот для жиров и многие другие биохимические процессы.

Дезоксинуклеотиды в результате реакции конденсации образуют цепочки дезоксирибонуклеиновых кислот ДНК, из которых состоят хромосомы в клеточных ядрах. Нуклеиновая кислота представляет собой полиэфир фосфорной кислоты с дезоксинуклеозидами (на схеме азотистые основания обозначены символом N):



В структуре ДНК нет разнообразия и причудливости форм, характерных для молекул белков. Это двойная спираль, состоящая из четырех видов нуклеотидов, число которых в сумме определяется сложностью организма. В ДНК бактерии кишечной палочки — $4 \cdot 10^6$ пар нуклеотидов, а в ДНК человека — $2,9 \cdot 10^9$ пар. При этом длина спирали достигает 1 м, а диаметр ее остается постоянным — около 2 нм. Чередованием нуклеотидов непосредственно кодируется первичная структура всех белков данного организма, а в конечном счете все его наследственные признаки.

Цепочки двойной спирали *комплементарны*. Каждому нуклеотиду dA, dG, dT и dC одной цепи противопоставлен соответствующий ему нуклеотид dT, dC, dA и dG другой цепи. Узнавание нуклеотидов реализуется через образование специфических водородных связей между парами аденин–тимин и гуанин–цитозин (рис. 18.2).

Между тимином и аденином (рис. 18.2, а) образуются две водородные связи, а между цитозином и гуанином — 3 (рис. 18.2, б).

Из этой схемы понятно назначение заместителей в пуриновом и пиримидиновом циклах.

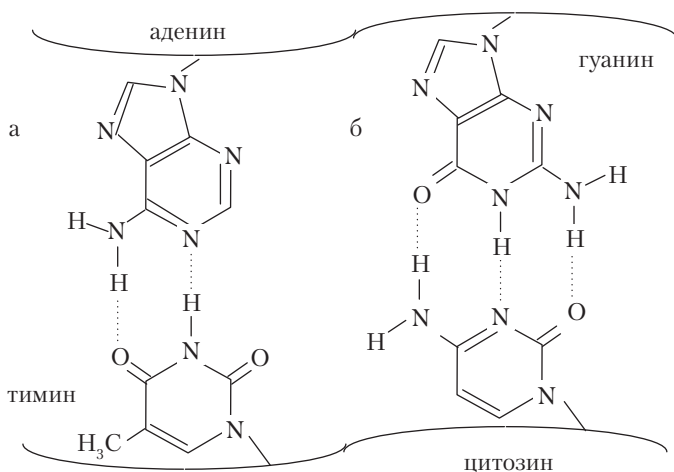


Рис. 18.2. Образование водородных связей

При делении клетки двойная спираль расходится, и на каждой полинуклеотидной цепочке синтезируется новая комплементарная цепь. Очередной нуклеотид определяет свое место по способности образовывать водородные связи с нуклеотидом имеющейся цепи. При завершении процесса синтеза вместо одной исходной имеются две одинаковые двойные спирали ДНК. Кроме новых молекул ДНК на одной из цепей ДНК синтезируются молекулы матричной РНК, которые переходят в рибосомы клетки для синтеза белков. В матричной РНК последовательность аминокислот белка закодирована триплетами нуклеотидов. Для реализации кода в синтезируемой молекуле белка каждой аминокислоте служит своя транспортная РНК (т-РНК) и свой фермент, обеспечивающий присоединение аминокислоты к т-РНК эфирной связью. Эти процессы рассматриваются в *молекулярной биологии* — науке, возникшей в середине XX в. после расшифровки структуры ДНК (Уотсон Дж. и Крик Ф., 1953).

* * *

На этом можно закончить изложение элементарной химии. Целью книги было рассказать о сущности и роли химических явлений в жизни человека, о принципах подхода к решению многообразных задач, возникающих при необходимости применения химии; помочь желающим не только узнать новое, но и научиться решать неотложные химические проблемы самостоятельно, проявлять свою химическую грамотность в повседневной жизни. Пособие поможет лучше освоить основы химии при подготовке к ЕГЭ, а также восполнить пробелы в начальных знаниях при изучении химии на первом курсе медицинских, фармацевтических, сельскохозяйственных и других вузов, где продолжается изучение химии.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1П

Множители и приставки для образования кратных и дольных единиц измерения

Множи- тель	Приставка	Обозначе- ние	Множи- тель	Приставка	Обозначе- ние
<i>Кратные единицы</i>			<i>Дольные единицы</i>		
10	дека	да	0,1	деци	д
10 ²	гекто	г	10 ⁻²	санти	с
10 ³	кило	к	10 ⁻³	милли	м
10 ⁶	мега	М	10 ⁻⁶	микро	мк
10 ⁹	гига	Г	10 ⁻⁹	нано	н
10 ¹²	тера	Т	10 ⁻¹²	пико	п
10 ¹⁵	пета	П	10 ⁻¹⁵	фемто	ф
10 ¹⁸	экса	Э	10 ⁻¹⁸	атто	а

Таблица 2П

Фундаментальные постоянные

Постоянная	Значение
Заряд электрона (элементарный электрический заряд)	$e = 1,60217653(14) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса электрона	$m_e = 9,1093826(16) \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса протона	$m_p = 1,67262171(29) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Нормальное атмосферное давление	$p_o = 101\,325 \text{ Па (760 мм рт. ст.)}$
Температура замерзания воды при нормальном давлении	$T_o = 273,15 \text{ К (0 °С)}$
Нормальный молярный объем газа	$V_{0,м} = 22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314472(15) \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (Дж $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)
Постоянная (число) Авогадро	$N_A = 6,0221415(10) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = 1,3806505(24) \cdot 10^{-23} \text{ кПа} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1}$ (Дж $\cdot \text{К}^{-1}$)
Постоянная (число) Фарадея	$F = 96485,3383(83) \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6,6260693(11) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света в вакууме	$c = 299\,792\,458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Растворимость солей и гидроксидов металлов

	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	—	—	р	р	р	р	р	р	р	р	—
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg ²⁺	н	н	р	р	гид	м	?	р	р	р	н	?	?	н	м	н
Ca ²⁺	м	н	р	р	м	н	р	м	р	р	н	м	р	н	м	н
Ba ²⁺	р	н	р	р	м	н	?	н	р	р	н	?	?	н	м	н
Al ³⁺	н	н	р	р	гид	?	?	р	р	р	н	?	?	—	—	н
Pb ²⁺	н	м	м	м	н	н	?	н	р	р	н	?	?	н	н	н
Cr ³⁺	н	н	р	р	гид	?	?	р	р	р	н	?	?	—	—	н
Mn ²⁺	н	н	р	р	н	?	?	р	р	р	н	?	?	н	?	н
Fe ²⁺	н	н	р	р	н	?	р	р	р	р	н	?	?	н	м	н
Fe ³⁺	н	н	р	—	—	—	—	р	р	р	н	?	?	—	—	н
Cu ⁺	н	н	н	н	н	?	?	разл	—	?	н	?	?	?	?	?

	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	HSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻
Cu ²⁺	н	н	р	—	н	—	—	р	р	р	н	?	?	—	?	н
Zn ²⁺	н	н	р	р	н	м	?	р	р	р	н	?	?	н	?	н
Ag ⁺	н	р	н	н	н	н	?	м	р	м	н	?	?	н	?	н
Hg ₂ ²⁺	—	м	н	н	н	н	?	м	р	—	н	?	?	н	?	?
Hg ²⁺	н	м	м	р	н	?	?	гид	р	н	н	м	р	?	?	н

р — растворимое вещество, м — малорастворимое вещество, н — практически нерастворимое вещество, гид — водой полностью гидролизуется, разл — водой разлагается, прочерк — вещество не существует, ? — нет данных.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

1.3	4. В 4 раза 5. 14 г 6. $\sim 4 \cdot 10^6$
1.4	5. а) 40%; 12% и 48%; б) 37,5%; 4,2% и 58,3%; в) 82,4% и 17,6% 7. $1,23 \cdot 10^{21}$
2.4	6. а) 0,15 моль; б) 0,5 моль; в) 0,05 моль 7. а) $9,03 \cdot 10^{23}$; б) $1,505 \cdot 10^{22}$; в) $1,505 \cdot 10^{22}$ 9. 20,7 г 10. 3,23 кг 11. 3.
2.5	1. 5,85 г 2. 180 г 3. 3,4 и 10,6 г 4. 10 г 5. 75 г 6. 6,43 г 7. 48,6 г 8. 1,58; 2,955 и 1,305 г 9. 6,5 г 10. 12 г 11. 15 г
2.6	3. 24,86 л 5. 108 г 6. 44,8 л 10. 0,506 г/л 11. 0,35%
3.1	1. 30,3 г 2. 27,3 л и 37,7% 3. 16,1 л; 33,3% и 66,7% 4. 22,4 г 6. 20,5 г
3.2.	4. 70%; 77,8% и 72,4% 5. CO_2 — 75% и 82,5%; CO — 25 и 17,5% 6. 1,41 л 7. 45,5 л
3.3.1	3. 4,62 г 4. 49 г 5. 3,5 г и 7,1 г 6. 6,33 г
3.3.2	5. 0,04 моль щелочи
3.3.3	8. 6,8 ; 17,4 и 4,5 г 9. 11,9 и 13,5 г 10. 34,1%

3.3.4	6. 8,96 л (н.у.)
4.1	5. От 0,877 до 0,986 г 6. 80 мл
4.2	1. 76,5 г 2. 7,7 мл 3. 107,7 г 4. 24,3% 5. 5,55:1 6. 8,7% (Na); 2,3% (C); 8,9% (H) и 80,1% (O) 7. 265 г и 222 г 8. 1,245:1 9. 37% 10. 15,6 моль 11. 12 г и 3,3 г 12. 16 г
4.3	1. 55,6 моль/л и 141 моль/дм ³ 2. 6,93 моль/л 3. 1,84 моль/л 4. 12,4% 5. 50,4 мл 6. 0,0143 моль/л 7. 32,6 мл 8. 42,5 мл 9. 5,34 г 10. 7,5% 11. 0,00836 моль/л 12. 0,0446 моль/л
4.4	2. 11,1 г/100 г H ₂ O 3. 42,7%; 5,37 моль/л 4. 77,7 и 48,8 г 5. 140,0 и 130,3 г 6. 65,1 г 8. 97,84 и 2,16 г
5.2	2. $7 \cdot 10^8$ кДж 3. 27,9% и 72,1% 4. $2,4 \cdot 10^{-19}$ Дж
6.1	3. +1,9 кДж 4. -46 кДж/моль 5. -628 кДж/моль 6. 241 000 кДж 7. 2793 кДж 9. -309 и -310 кДж 10. -582,7 кДж 12. 8,3 л 13. 23,6 и 77,7 кПа 14. -94 кДж

6.2	3. $9,5 \cdot 10^{-4}$ моль/год и $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/сут 4. 0,0026 моль/л · сут 5. 2:1 6. $4,8 \cdot 110^{-5}$ моль/л · с 7. 3 8. 130 раз
6.4	5. 0,062 моль/л 6. $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л 7. 2,1 8. 12,2 9. 0,001 и 0,0005 моль/л 10. 0,25 и 0,5 моль/л 12. 3 15. 1%
7.1	10. 11,6
8.	3. 2240 л 4. 525 г 6. 0,005 г/л 9. 1:1
9.	3. 20 кПа 5. 33,3% и 66,7% 7. 4,84 л
10.	4. 45,3%; 8,0%; 46,7% 5. 23% KNO₂ 8. 20,1 г 9. 9,5% по массе 10. 40% 11. 601 мл
11.1	6. 3,22 т
11.2	1. 1,7; 2,6 и 4,5% 2. 106,5 г 4. 4,5%; 8,5% и 16,4%
12.1	3. 4,65 л (н.у.)
12.2	6. SiO ₂ :Al ₂ (SiO ₃) ₃ :CaSiO ₃ :PbSiO ₃ :Na ₂ SiO ₃ :K ₂ SiO ₃ = 13,6:1:3,6:16,4:13,2:14,4
13.2	4. 80,6 г
13.3	11. 24,7 г
15.	6. 2143 л (н.у.)
17.	13. 1,14 г/л
18.1	4. 13,32 г 8. 36,7%
18.2	7. 56,4 г 8. 292 г
18.3	4. 17,42 г 8. 8,7 г

ЛИТЕРАТУРА

1. *Глинка Н.Л.* Общая химия / Под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. — 19-е изд., испр. и доп. — М.: Юрайт, 2015. — 898 с.
2. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.* Начала химии: Современный курс для подготовки в вузы: в 2 т. — 15-е изд., стереотип. — М.: Экзамен, 2012. — Т. 1. — 383 с.; Т. 2. — 383 с.
3. *Пузаков С.А., Попков В.А.* Пособие по химии: Программы, вопросы и упражнения, задачи. Образцы экзаменационных билетов. — М.: Студент, 2011. — 584 с.
4. *Рэмсден Э.Н.* Начала современной химии. — Л.: Химия, 1989. — 784 с.
5. *Хомченко Г.П.* Пособие по химии для поступающих в вузы. — М.: Новая волна, 2008. — 480 с.

Учебное издание

Бабков Александр Васильевич
Попков Владимир Андреевич

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Главный редактор *А.С. Петров*

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.60.953.Д.000945.01.10 от 21.01.2010 г.

Подписано в печать 11.06.15. Формат 60 × 90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Petersburg».
Объем 35,5 печ. л. Тираж 1000 экз. Заказ № .

ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство»
119048, Москва, ул. Усачева, д. 62, стр. 1, оф. 6
Тел./факс: (499)245-45-55

e-mail: miapubl@mail.ru; <http://www.medagency.ru>
Интернет-магазин: www.medkniga.ru
Книга почтой на Украине: а/я 4539, г. Винница, 21037
E-mail: maxbooks@svitonline.com
Телефоны: +380688347389, 8(0432)660510

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал-макета
в типографии филиала ОАО «ТАТМЕДИА» «ПИК «Идел-Пресс».
420066, г. Казань, ул. Декабристов, 2

ISBN 978-5-9986-0220-7



9 785998 602207